

550 (061)
23

552

СБОРНИКЪ НАУЧНЫХЪ РАБОТЪ,

ПОСВЯЩЕННЫЙ ПРОФЕССОРУ

францу Юльевичу

Левинсону-Лессингу

ВЪ ЧЕСТЬ ИСПОЛНИВШАГОСЯ

ТРИДЦАТИЛѢТІЯ

ЕГО НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ДѢЯТЕЛЬНОСТИ.

1424
1506

БИБЛИОТЕКА
Геологическаго Ин-та
Арм. Фил. Наук. ССОР



ПЕТРОГРАДЪ.

1915.

ИЧ-1-52

Типографія Шредера. Гороховая, 49.



Гр. Шевцов-Бессунг.

Научно-педагогическая дѣятельность профессора **Франца Юльевича Левинсона-Лессинга**, протекавшая за тридцатилѣтній періодъ въ стѣнахъ нѣсколькихъ высшихъ учебныхъ заведеній, въ полномъ расцвѣтѣ продолжается нынѣ въ Петроградскомъ Политехническомъ Институтѣ. Она приобрѣла Францу Юльевичу всеобщія уваженіе и симпатіи среди его товарищей и многочисленныхъ учениковъ.

Желая ознаменовать какимъ-либо способомъ тридцатилѣтнее служеніе Франца Юльевича наукъ и русскому просвѣщенію, друзья и ученики его по Политехническому Институту рѣшили издать въ честь его настоящей сборникъ изъ своихъ очередныхъ научныхъ работъ. Статьи въ сборникѣ расположены въ алфавитномъ порядкѣ по авторамъ. Впереди помѣщенъ списокъ печатныхъ трудовъ Франца Юльевича.

Металлургическому Отдѣленію и Совѣту Петроградскаго Политехническаго Института участники сборника приносятъ свою благодарность за матеріальную помощь въ дѣль изданія книги.

Май 1915.

Петроградъ.

О г л а в л е н і е .

	Стр.
Предисловіе	III
Оглавленіе	V—VI
Списокъ ученыхъ трудовъ профессора Ф. Ю. Левинсона-Лессинга	VII—XV
Д. Бѣлянкинъ. Опытъ петрографической характеристики Бизингіи и Балкаріи въ Центральномъ Кавказѣ (съ 1 картой, 5 таблицами и 2 фигурами въ текстѣ)	1—67
Д. Бѣлянкинъ. Неограниты и кварцевыя дациты съ ледника Дыхъ-су въ Центральномъ Кавказѣ (съ 2 таблицами и 2 фигурами въ текстѣ)	1—9
Д. Бѣлянкинъ. Къ практикѣ универсальнаго метода въ петрографіи (съ 4 фигурами въ текстѣ)	1—5
Д. Бѣлянкинъ. О дифференціаціи магмы (съ 5 фигурами въ текстѣ)	1—20
Д. Бѣлянкинъ и С. Томкѣевъ. О минералогическомъ составѣ сіенита изъ Плауена (Plauenscher Grund) бл. Дрездена.	1—9
А. Гинзбергъ. О нѣкоторыхъ искусственныхъ баріевыхъ алюмосиликатахъ (съ 1 таблицей и 5 фигурами въ текстѣ)	1—34
И. Гинзбургъ. Опытъ характеристики генетическихъ типовъ глинистыхъ образований	1—44
Ф. Дрейеръ. Титрованіе іона хлора по Мору въ растворахъ хлористаго цинка (съ 2 фигурами въ текстѣ)	1—9
Н. Ефремовъ. Кристаллизація и структура органическихъ твердыхъ растворовъ (съ 4 таблицами и 7 фигурами въ текстѣ)	1—32
Н. Ефремовъ. Обь оптическихъ изомерахъ камфарной группы (съ 2 фигурами въ текстѣ)	1—6
С. Жемчужный. О сплавахъ нѣкоторыхъ галоидныхъ солей серебра и щелочныхъ металловъ (съ 2 таблицами и 5 фигурами въ текстѣ)	1—21
В. Залѣскій. Обь андезитовой лавѣ изъ окрестностей г. Чегетъ-Джора въ Балкаріи на Кавказѣ (съ 1 таблицей)	1—12

	Стр.
В. Кистяковский. Образование коллоидальнаго катализатора при дѣйстви свѣта	1—14
Н. Константиновъ и В. Смирновъ. О силавахъ теллура съ сурьмой (съ 1 таблицей и 2 фигурами въ текстѣ)	1—7
Н. Курниковъ и А. Ахназаровъ. О вліяніи скорости охлажденія на твердость и микроструктуру эвтектическихъ смѣсей (съ 2 таблицами и 7 фигурами въ текстѣ)	1—30
Н. Любичевъ. О глауберитѣ изъ Харьковской губерніи (съ 1 фигурой въ текстѣ)	1—4
П. Низковский. Къ характеристикѣ изверженныхъ горныхъ породъ изъ окрестностей г. Красноводака	1—4
Л. Ротинянецъ и В. Суходскій. Объ упругости паровъ ртути и ея критической температурѣ	1—15
Б. Сырокомскій. Госларитъ съ рѣки Черема	1—5
Н. Торсуевъ. Къ петрографіи Крыма. Нѣкоторыя породы окрестностей Балаклавы и Георгіевскаго Монастыря (съ 1 таблицей)	1—11
Г. Уразовъ. Диаграммы плавкости системы $Ag + Ag_2$ $SuCu + S$ (съ 2 таблицами и 6 фигурами въ текстѣ)	1—35
Д. Щербаковъ. Матеріалы по петрографіи Крыма. II. Зеленокаменные породы Алупки (съ 2 таблицами и картой)	1—12
Н. Яхонтовъ. Минералогическія замѣтки (съ 1 фигурой въ текстѣ)	1—12

Списокъ ученыхъ трудовъ профессора Ф. Ю. Левинсонъ-Лессинга ¹⁾.

1. На русскомъ языкѣ.

- 1884 г.** ²⁾. О вариолитахъ Ялгубы. Труды Птгр. Общества Ест. т. XV.
- 1885 г.** Васильсурскій уѣздъ (геологическое и почвенное изслѣдованіе). Матеріалы къ оцѣнкѣ земель Нижегородской губерніи.
Геологическій очеркъ Васильурскаго уѣзда Нижегородской губ. Труды Птгр. Общ. Ест. Т. XVI.
Объ Олонецкой черной почвѣ. Тамъ же.
- 1886 г.** Очеркъ нижнесурской юры. Тамъ же. Т. XVII.
Краткая программа и наставленіе для коллектированія и наблюденій по геологін. Изданіе Петроградскаго Общества Естествоиспытателей, (1-е изд 1886 г., 7-ое изд. 1913 г.).
- 1888 г.** Возраженіе Никитину по поводу реферата его объ „Очеркъ нижнесурской юры“. Тамъ же. Т. XVIII.

¹⁾ Въ списокъ не вошли многочисленные доклады въ ученыхъ обществахъ, на сѣздахъ и мрдународныхъ конгрессахъ, статьи въ разныхъ энциклопедіяхъ, рефераты, рецензіи и популярныя произведенія Франца Юльевича.

²⁾ Къ 1884 г. относится начало самостоятельной научной работы Франца Юльевича. Но уже въ 1883 г., въ Докучаевскомъ «Русскомъ Геологическомъ Журналѣ» было опубликовано нѣсколько произведенныхъ имъ опредѣленій состава воды въ почвахъ изъ Нижегородской губ.



О нахожденіи *Sadoceras sublaeve* въ Костромской юрѣ. Труды Птгр. Общ. Ест. Т. XIX.

Олонецкая діабазовая формація. Тамъ же.

О послѣдтретичныхъ образованіяхъ Лубенскаго уѣзда. Тамъ же.

1889 г. Лубенскій уѣздъ (геологическое и почвенное изслѣдованіе). Матеріалы къ оцѣнкѣ земель Полтавской губерніи.

Картографія почвъ въ Западной Европѣ и въ Россіи. Труды Императорскаго Вольно-Экономическаго Общества.

Международный геологическій конгрессъ въ Лондонѣ въ сентябрѣ 1888 года. Журналъ Министерства Народн. Просвѣщенія, 1889, январь.

1890 г. Замѣтки о почвахъ киргизскихъ степей. Труды Императорскаго Вольно-Экономическаго Общества.

О нѣкоторыхъ химическихъ типахъ изверженныхъ породъ. Вѣстникъ Естествознанія.

Критическій разборъ: Rosenbusch über die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine. Вѣстникъ Естествознанія.

1891 г. Геологическія изслѣдованія въ Губерлинскихъ горахъ. Записки Императорскаго Петроградскаго Минералогическаго Общества Т. XXVIII.

О фосфоритномъ черноземѣ. Труды Императорскаго Вольно-Экономическаго Общества.

Таблицы для микроскопическаго опредѣленія порообразующихъ минераловъ. Птгр. (переведено на англійскій языкъ Грегори подъ заглавіемъ: „Tables for the determination of the rock-forming minerals. London. 1893.

1892 г. О такситахъ и вулканическихъ брекчіяхъ. Труды Птгр. Общ. Ест. т. XXII.

1893 г. О вѣковыхъ перемѣщеніяхъ суши и моря. Ученныя Записки Императорскаго Юрьевскаго Университета I.

Горныя породы. Энциклопедическій словарь Брокгауза и Ефрона.

- 1895 г.** О пиррофиллитѣ изъ Пышминска. Записки Императорскаго Петроградскаго Минералогическаго Общества. Т. XXXIII.
Ключъ для опредѣленія классовъ кристалловъ. Ученыя Записки Императорскаго Юрьевскаго Университета № 3.
- 1896 г.** О петрографическихъ изслѣдованіяхъ въ Центральномъ Кавказѣ, произведенныхъ въ 1890—91 г.г. Труды Птгр. Общ. Ест. т. XXVI.
О разрушенной лавѣ Везувія у La Scala. Тамъ же.
Къ вопросу о химической классификаціи изверженныхъ породъ. Труды Птгр. Общ. Ест. т. XXVII.
О пелитизаціи плагіоклазовъ. Тамъ же.
О нѣкоторыхъ вопросахъ теоретической петрографіи. Тамъ же.
Черезъ главный Кавказскій хребетъ. Вмѣстѣ съ Иностранцевымъ, Каракашемъ и Стрешевскимъ. Изданіе Управленія казенныхъ желѣзныхъ дорогъ.
- 1897 г.** Редакція перевода: Гротъ. Физическая Кристаллографія. Пер. А. Нечаева.
- 1898 г.** Изслѣдованія по теоретической петрографіи въ связи съ изученіемъ изверженныхъ породъ Центрального Кавказа. Труды Птгр. Общества Естествоиспытателей. Т. XXVI, 5.
- 1900 г.** Геологическій очеркъ Южно-Заозерской дачи и Денежкина Камня на Уралѣ. Труды Птгр. Общества Естествоиспытателей. Т. XXX, 5.
Наставленіе къ черченію стереографической проэкціи кристалловъ. Ученыя Записки Императорскаго Юрьевскаго Университета.
- 1901 г.** Геологическія изслѣдованія въ массивѣ и отрогахъ Казбека. Матеріалы для геологіи Россіи. XXI. Женщины-геологи. Миръ Божій.
Основныя проблемы геологіи. — Дневникъ XI съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей въ Птгр.

1902 г. Дополненіе къ „Ислѣдованіямъ по теоретической петрографіи въ связи съ изученіемъ изверженныхъ породъ Центрального Кавказа“. Труды Птгр. Общества Естествоиспытателей т. XXXI.

Рефрактометръ Валлерана и его примѣненіе. Тамъ же.

Задачи Физической Геологіи. Вѣстникъ Самообразованія.

О вулканической катастрофѣ на о. Мартиникѣ-Мірѣ Божій.

Біографіи профессоръ и доцентъ по кафедрѣ минералогіи и геологіи въ Императорскомъ Дерптскомъ (Юрьевскомъ) Унивѣрситетѣ: Ульп्रेхта, Энгельгардта, Гофмана, Абиха, Шренка, Гревингга, Дыбовскаго, Лагоріо, I. Біографическій Словарь.

Переводъ (вмѣстѣ съ Култашевымъ) съ дополненіями: Шевалье. Пособіе для упражненій по кристаллаграфіи.

1903 г. Оптическое изслѣдованіе минераловъ подъ микроскопомъ. Москва. 1-ое изданіе.

О новой классификаціи и номенклатурѣ изверженныхъ породъ, выработанной американскими петрографами: Иддингсомъ, Пёррсономъ, Кроссомъ и Вашингтономъ.

О нѣкоторыхъ опытахъ надъ сопротивленіемъ каменныхъ строительныхъ матеріаловъ. Труды Птгр. Общества Естествоиспыт. Т. XXXIV, в. 1.

1904 г. Петрографическія изслѣдованія въ Центральномъ Кавказѣ (Горная Осетія, Дигорія и Балкарія).—Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. II.

О занятіяхъ женскаго населенія Петрограда по переписямъ 1881, 1890 и 1900 гг. Тамъ же.

О главнѣйшихъ факторахъ женскаго движенія. Сборникъ „Къ свѣту“.

Переводъ: Э. О. Ховой. Таблицы рудъ, имѣющихъ практическое значеніе, съ указаніемъ процентнаго содержанія въ нихъ металловъ. Г. Журналъ.

Редакція переводовъ:

Браунсъ. Химическая Минералогія. Пер. Д. Бѣлякина.

Фуксъ. Таблицы для опредѣленія минераловъ при посредствѣ внѣшнихъ признаковъ и простыхъ химическихъ реакцій. Пер. Д. Бѣлякина. 1-е изд. 1904 г., 2-е изд. 1909 г.

1905 г. Петрографическая экскурсія по рѣкѣ Тагилу. Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. III. Замѣтка о деформациі кристалловъ подѣ влияніемъ давленія. Тамъ же.

Сферолитовыя породы Мугоджарскихъ горъ. Труды Императорскаго Птгр. Общества Естествоиспытателей. Т. XXXIII, 5.

Петрографическія таблицы. Пособіе для практическихъ занятій.

1906 г. Порфиридовидное строеніе и эвтектика. Совмѣстно съ С. Ф. Жемчужнымъ. Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. V.

О мѣсторожденіи магнитнаго желѣзняка г. Высокой на Уралѣ. Тамъ же.

Петрографическія замѣтки I. Тамъ же.

Петрографическія замѣтки II. Тамъ же.

1907 г. О Гороблагодатскомъ мѣсторожденіи магнитнаго желѣзняка на Уралѣ. Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. VIII.

Петрографическія замѣтки III. Тамъ же.

1908 г. Къ вопросу о кристаллическихъ двойникахъ. Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. IX.

Полвѣка микроскопіи въ петрографіи. Тамъ же.

1909 г. О новомъ мѣсторожденіи платины на Уралѣ (въ Синихъ горахъ около Баранчи). Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. XI.

Руководство для оптическаго изслѣдованія кристалловъ подѣ микроскопомъ. Птгр. 2-ое изданіе.

- 1910 г.** О самомъ южномъ мѣсторожденіи платины на Уралѣ (на р. Омутной въ Сысертскомъ округѣ).— Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. XIII.
- Объ основныхъ проблемахъ петрогенезиса.— Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. XIV.
- Лекціи по динамической геологіи, читанныя въ весеннихъ семестрахъ 1909—1910 г.г. (составл. студ. И. Гинзбургомъ, литогр.).
- 1911 г.** Очерки по систематикѣ изверженныхъ горныхъ породъ I.—1. О лавахъ переходныхъ отъ щелочныхъ къ щелочноземельнымъ. 2. Объ отсутствіи мономинеральныхъ породъ въ эффузивныхъ формаціяхъ. Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. XV.
- О химической природѣ полевошатовыхъ амфиболитовъ. Тамъ же.
- Опыты надъ перекристаллизаціей горныхъ породъ въ твердомъ состояніи. Тамъ же.
- Объ одномъ новомъ кристаллохимическомъ соотношеніи. Тамъ же.
- Учебникъ кристаллографіи. Птгр.
- Рудныя мѣсторожденія. Курсъ лекцій, читанныхъ студентамъ въ 1910 г. (Составленъ студ. И. Гинзбургомъ, литограф.).
- О значеніи работъ Вантъ-Гоффа для минералогіи и геологіи. Новыя идеи въ химіи. Птгр. 1911.
- 1912 г.** О значеніи геологіи при проведеніи тоннелей.— Труды Всероссийскаго Съѣзда Дѣятелей по Практической Геологіи.
- Совмѣстно съ Д. Бѣлянкинымъ и А. Герасимовымъ. Краткая записка о геологическихъ изслѣдованіяхъ въ области проектированнаго тоннеля подъ Архотскимъ переваломъ.
- 1913 г.** О температурѣ въ проектированномъ 22-хъ верстномъ тоннелѣ подъ Архотскимъ переваломъ на Кавказѣ. Извѣстія Птгр. Политехническаго Института. Т. XX.
- Очерки по систематикѣ изверженныхъ породъ. II. О мелафирѣ. Тамъ же.
- Вулканы и лавы Центрального Кавказа. Тамъ же.

Редакція перевода: І. Вальтеръ. Исторія земли и жизни.

- 1914 г.** Вулканическая область Центрального Кавказа. Геологич. изслѣдов. въ области проектируемой перевальной черезъ Кавк. хр. ж. дороги. Птгр.
- 1915 г.** Петрографическія таблицы. Птгр. 2-е издание (при участіи Д. Бѣлякина).
 Единая Высшая Школа. Изв. Птгр. Политехн. Инст. Т. XXIII.
 Нѣсколько мыслей о дифференціаціи и природѣ магмы. Тамъ же.
 Очерки по систематикѣ изверженныхъ породъ. III. О гранулитѣ. Тамъ же.

II. На иностранныхъ языкахъ.

- 1884.** Die Variolite von Jalguba in Gouv. Olonetz. Tschermack's Mineral. und Petrograph. Mitteilungen. № VI. Wien I.
- 1886.** Entgegnung auf Herrn S. Nikitin's Referat über meine „Skizze des Jura an der Untern Ssura“. Труды Птгр. Общества Ест. т. XVIII, в. 1.
- 1887.** Etude sur la porphyrite andesitique à amphibole de Deweboyum en Turgnie. Bulletin de la Société Belge de Géologie de Paléontologie et d'Hydrologie.
- 1888.** Die mikroskopische Beschaffenheit des Sordawalits. Тамъ же № IX.
 Zur Bildungsweise und Classification der klastischen Gesteine. Тамъ же № IX.
 Quelques considérations génétiques sur les diabases et gabaros et les diorites. Bulletin de la Société Belge de Géologie II. Bruxelles.
- 1889.** Note sur la structure des roches éruptives. Тамъ же III.
- 1890.** Etudes sur la composition chimique des roches éruptives. Тамъ же № III.

1891. Deuxième note sur la structure des roches éruptives. Тамъ же № V.
Note sur les taxites et sur les roches clastiques volcaniques. Тамъ же V.
1892. Les ammonées de la zone à *Sporadoceras Münsteri* dans les monts Gouberlinskya Gory, gouvernement d'Orenbourg. Тамъ же VI.
1894. Petrographisches Lexikon. Юрьевъ 1894 и Supplément. Юрьевъ 1898. Издано на французскомъ языкѣ подъ названіемъ:
Lexique pétrographique préparé par F. Loewinson-Lessing et publié avec le concours de divers pétrographes sous les auspices de la Commission Internationale de Petrographie du VIII Congrès Géol. Internat. Paris. 1901.
1897. Ein Wort über die Correlation der Facies und über Restaurierungskarten.—Pr. Compte Rendu de Congrès Géologique Internat. Petersburg.
Catalogue de la collection de météorites de l'Université Impériale de Jourieff (Dorpat).
De Wladikawkaz à Tiflis par la route Militaire de Georgie Compte-rendu VII. Congrès Géologique Internat. Птрг.
1899. Studien über die Eruptivgesteine.—Compte-rendu VII. Congrès Géologique Internat.
- 1899-1902. Kritische Beiträge zur Systematik der Eruptivgesteine. I, II, III, IV, V. Tschermack's Mineral. und Petrogr. Mitteilungen.
1900. Zur Frage über die Krystallisationsfolge in Magma. Centralblatt für Mineralogie.
1901. Eine Voraussetzung über den Isomorphismus der Kalknatronfeldspäthe. Тамъ же.
1903. Johannes Lemberg. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie.
1905. Notiz über Umformung von Krystallen unter Druck. Записки Петроградскаго Минералогическаго Общества. Т. XLIII.

Ueber Klassifikation und Nomenklatur der zur Formation der kristallinen Schiefer gehörigen Amphibolgesteine. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie.

Petrographische Untersuchungen im Centralen Kaukasus (Digorien und Balkarien).—Записки Птгр. Минералогическаго Общества. Т. XLI, вып. 2.

Einé petrographische Excursion auf den Tagil. Тамъ же. Т. XLIII.

1906. Ueber das Auftreten von Untercarbon in den Guberlinkischen Bergen (Südl. Ural). Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie № 5.

Ueber eine mögliche Beziehung zwischen Viscositätskurven und Molekularvolumina bei Silikaten. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie № 10.

Совмѣстно съ Жемчужнымъ: Porphyratige Struktur und Eutektik. Записки Птгр. Минералогич. Общества. Т. XLIV.

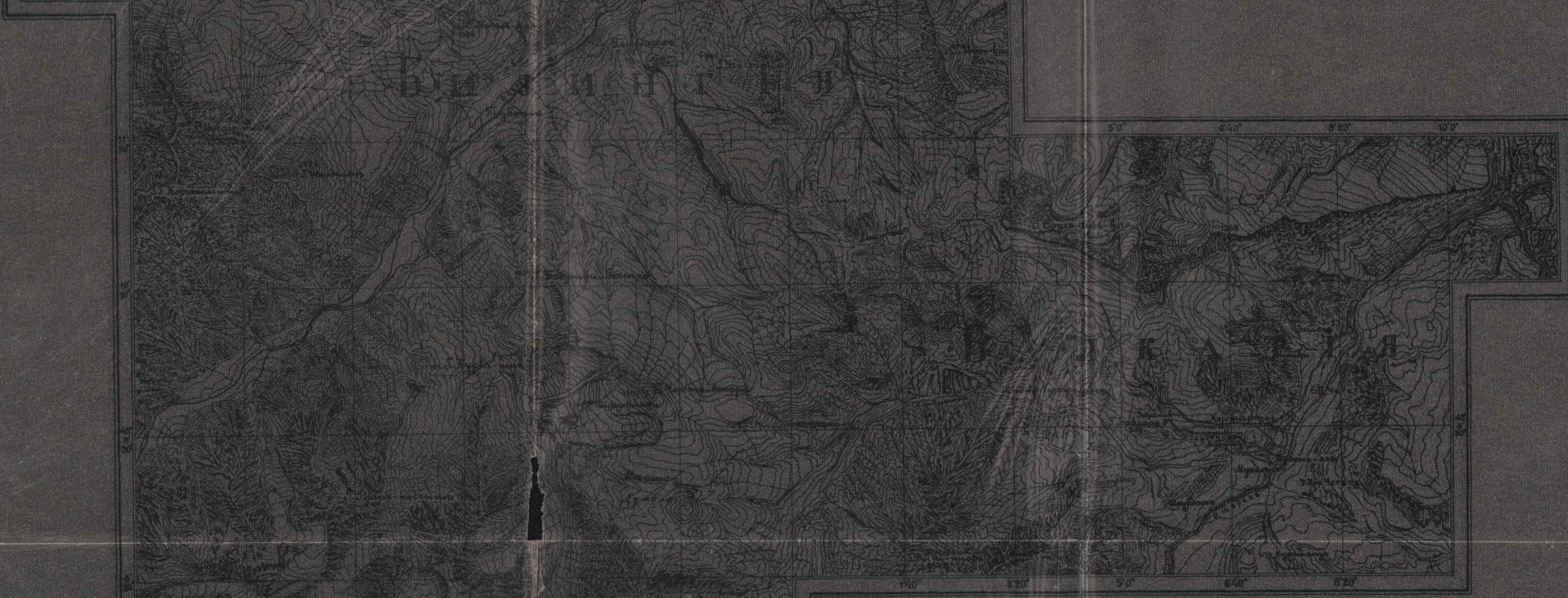
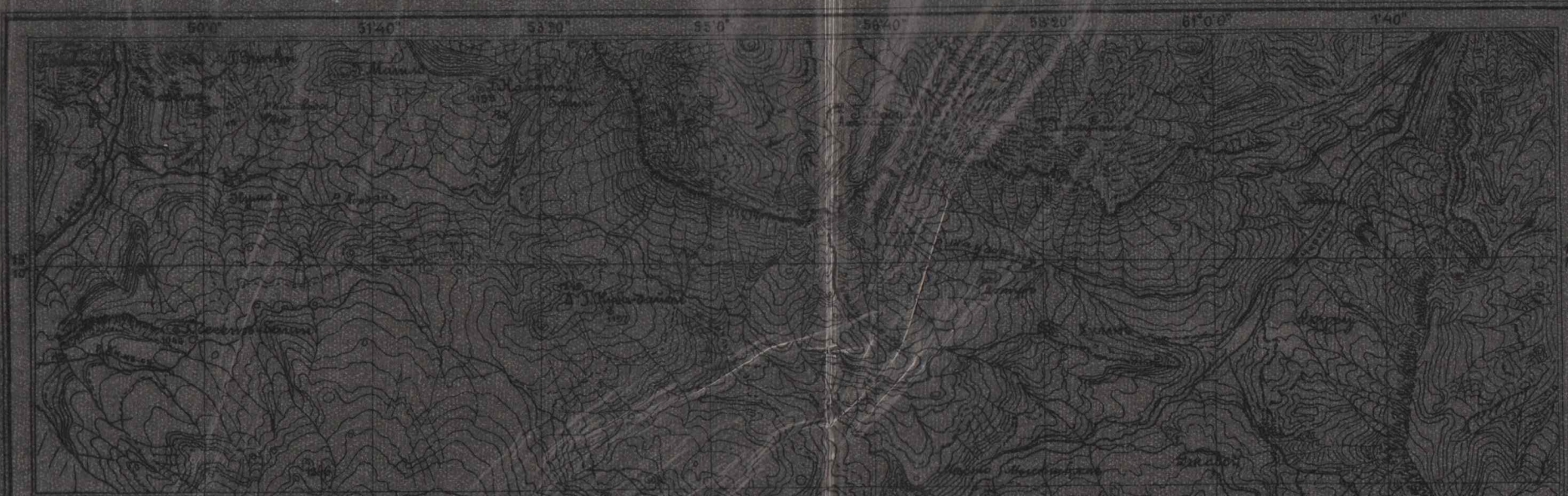
1911. Versuche über Umkristallisation von Gesteinen im festen Zustande.—Centralblatt für Mineral. № 19.

Ueber eine bisher unbeachtet gebliebene kristallochemische Beziehung. Тамъ же. № 14.

The fundamental problems of petrogenesis, or the origin of igneous rocks. Geol. Mag. VIII.

Кромѣ того, Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингъ участвовалъ въ составленіи почвенныхъ картъ Нижегородской и Полтавской губ., геологическихъ картъ тѣхъ же губерній и геологической карты области проектируемой Перевальной желѣзной дороги и пр. Со времени основанія „Извѣстій Политехническаго Института Императора Петра Великаго“ въ 1904 г. онъ состоитъ беземѣннымъ редакторомъ этого журнала (въ послѣднемъ опубликовано свыше 60 научныхъ работъ, вышедшихъ изъ Минералогической Лабораторіи Института).

Д. Б.



Опытъ петрографической характеристики Бизингіи и Балкаріи въ Центральномъ Кавказѣ.

Д. Бѣлякина.

Горныя породы Центрального Кавказа, которымъ я посвятилъ послѣдніе годы своей научной работы, не отличаются ни разнообразіемъ, ни оригинальностью. Любители новыхъ типовъ и новыхъ петрографическихъ именъ не соберутъ здѣсь почти никакой жатвы. Но есть спеціальныя обстоятельства, которыя дѣлаютъ Кавказъ привлекательнымъ для петрографа. Во-первыхъ, все здѣсь болѣе или менѣе хорошо обнажено, во-вторыхъ, все сравнительно слабо метаморфизовано. Дикія ущелья и голыя скалы Кавказа—точно раскрытая книга, на неистертыхъ страницахъ которой мы читаемъ исторію горныхъ породъ.

Въ 1912 и 1913 г.г. мои изслѣдованія на Кавказѣ относились къ району Военно-Грузинской дороги. Въ 1914 г. мнѣ представился благоприятный случай совершить нѣсколько экскурсій въ мѣстности, значительно удаленной отсюда на западъ, въ бассейнѣ р. Черка. Какъ показываетъ прилагаемая геологическая карта, районъ, захваченный этими экскурсіями, очень небольшой—приблизительно окрестности горскихъ селеній Балкарскаго и Бизингіевскаго Обществъ Нальчикскаго округа, Терской области. Отъ Нальчика до первыхъ ауловъ Балкаріи верстъ 50—60.

І. Обнаженія.

Рѣка Черекъ въ своемъ верхнемъ теченіи состоитъ изъ двухъ самостоятельныхъ рукавовъ, сливающихся между собою лишь черезъ нѣсколько десятковъ верстъ отъ истоковъ,

близъ с. Кашкатау. Западный Черекъ, Бизингійскій, или иначе, Урванъ, питается величайшимъ ледникомъ Кавказа—Бизинги, или Уллу-Чираномъ. Восточный Черекъ, Балкарскій, образуется изъ мощныхъ ледниковыхъ потоковъ: Дыхъ-су, Ахъ-су и Кара-су. Въ предѣлахъ Бизингіи и Балкаріи, передъ входомъ въ узкія, корридоробразныя ущелья среди юрскихъ известняковъ, долины обоихъ Черекъ расширяются. Онѣ наполнены ледниковыми и рѣчными отложениями. На этихъ отложенияхъ и на склонахъ долинъ раскинулись горскіе аулы и ихъ бѣдныя крошечныя поля. На широкихъ водораздѣльныхъ хребтахъ между Череками и между Урваномъ и Чегемомъ пасутся горскія стада. Вездѣ имѣются тропы и мѣстность удобна для экскурсированія.

Въ геологическомъ строеніи Бизингіи и Балкаріи принимаютъ участіе слѣдующія горныя породы:

- 1) верхнеюрскіе известняки;
- 2) средне- и нижне-юрскіе песчаники и сланцы съ подчиненными выходами диабазовъ и порфировъ;
- 3) граниты и кристаллическіе сланцы;
- 4) новѣйшія лавы Казбекскаго типа.

Границы распространенія этихъ породъ показаны на составленной мною геологической картѣ; онѣ отличаются нѣсколько отъ тѣхъ, которыя даны были на картахъ Фавра и Фурнье ¹⁾; между прочимъ, выходы лавъ и юрскихъ

¹⁾ Списокъ важнѣйшей геологической литературы, относящейся къ изслѣдованной мною части Бизингіи и Балкаріи:

1) A. Abich. Geologische Beobachtungen auf Reisen im Kaukasus im Jahre 1873. Bul. de la Soc. Imp. d. Natur. de Moscou 1874. т. 48.

2) C. Favre. Recherches géologiques dans la partie centrale de la chaîne du Caucase. Zürich. 1876.

3) E. Fournier. Description géologique du Caucase central. Marseille. 1896.

4) П. Пятницкій. Геологическія изслѣдованія въ Центральномъ Кавказѣ. I. Между Эльбрусомъ и Военно-Осетинскою дорогою. Мат. для геол. Россіи т. 21, 1904.

5) Ф. Левинсонъ-Лессингъ. Петрографическія изслѣдованія въ Центральномъ Кавказѣ (Горная Осетія, Дигорія и Балкарія). Изв. Пттр. Политехн. Инст. т. 2, 1904.

6) В. В. Дубянской. Изъ лѣтнихъ поѣздокъ въ 1911 и 1912 г.г. I. По ущельямъ Балкаріи и Бизингіи. Изв. Варш. Политехн. Инст. вып. 3, 1913.

изверженныхъ породъ на этихъ послѣднихъ картахъ совѣмъ не отмѣчены.

Горныя породы юрскаго возраста.

а. Осадки.

Юрскіе известняки ограничиваютъ Балкарію съ сѣвера; они образуютъ столовыя горы типа Крымскаго Чатырь-дага и Столовой горы близъ Владикавказа. Въ сторону Балкаріи они обрываются отвѣсной стѣной, достигающей многихъ десятковъ саженъ высоты.

За известняками по направленію къ югу слѣдуютъ песчаники и сланцы, относящіеся, судя по палеонтологическимъ находкамъ, къ нижней и средней юрѣ. Взаимныя отношенія известняковъ и породъ песчаниково-сланцевой серіи хорошо можно наблюдать на Балкарскомъ шоссе, верстахъ въ 3—4 къ сѣверу отъ аула Зилги. Черные глинистые сланцы съ прослоями песчаника и съ желѣзисто-песчаниковыми конкреціями рѣзко выступаютъ здѣсь изъ-подъ свѣтлосѣрыхъ обрывовъ известняка, образуя пониженную промежуточную зону между известняками и гранитнымъ массивомъ Зилги. Сланцы полого падаютъ на сѣверъ; они залегаютъ, повидимому, совершенно согласно съ налегающими сверху известняками ¹⁾.

Контактъ сланцевъ и известняковъ въ этомъ мѣстѣ на лѣвомъ берегу Черека представленъ на фиг. 1. Внизу видна узкая ленточка Черека; выше оврагъ, гдѣ обнажены глинистые сланцы съ прослоями песчаниковъ; надъ нимъ вертикальная стѣна известняковъ.

Фиг. 2 изображаетъ селеніе Зилги, лежащее у подножія гранитной горы; на заднемъ планѣ изъ тумана вырисовывается юрская известковая гряда; въ пониженіи между гра-

7) В. Г. Орловскій. Чегемское ущелье. Въ «Вулканахъ и лавахъ Центрального Кавказа» Ф. Ю. Левинсона-Лессинга. Изв. Пггр. Политехн. Инст. 1913, т. 20.

¹⁾ Пятницкій даетъ \perp паденія 10—15° для тѣхъ и другихъ породъ; Дубянской—15°.

нитомъ и известняками—скрытые подъ осыпями и растительностью глинистые сланцы—песчаники.

Характеръ границъ известняковъ и породъ песчаниково-сланцевой серіи въ предѣлахъ Балкаріи отличается значительнымъ постоянствомъ: то, что мы видѣли сейчасъ, въ обнаженіяхъ близъ Зилги, повторяется и у Хулама, и на Чегемскомъ перевалѣ ¹⁾ къ сѣверу отъ г. Куба-дайги, и въ другихъ мѣстахъ, доступныхъ для наблюденія. Нельзя того же сказать о ширинѣ песчаниково-сланцевой зоны и о ея южныхъ границахъ—съ кристаллическими сланцами и гранитами. Повидимому, между формированіемъ кристаллическихъ сланцевъ и отложеніемъ юрскихъ осадковъ протекло значительное время; на это указываетъ постоянное несогласіе напластованія тѣхъ и другихъ породъ. Такимъ образомъ, въ ту пору, когда осаждались юрскіе пески и глины, кристаллическія породы были уже въ достаточной мѣрѣ дислоцированы и денудированы, и новые осадки должны были заполнять всѣ неровности дна, заходя въ пониженныхъ мѣстахъ далеко въ область кристаллическихъ сланцевъ. Позднѣйшіе геологическіе процессы должны были еще усложнить картину и такъ получились тѣ заливы юры и даже изолированныя ея пятна въ зонѣ кристаллическихъ сланцевъ, которые мы наблюдаемъ на геологической картѣ.

Вслѣдствіе ограниченнаго количества времени, бывшаго въ моемъ распоряженіи для экскурсій по Балкаріи, я не могъ заняться подробнымъ изслѣдованіемъ породъ сланцево-песчаниковой серіи и ихъ расчлененіемъ. Отмѣчу здѣсь только два пункта, гдѣ я собралъ довольно большое количество окаменѣлостей.

1) На перевалѣ изъ Балкаріи къ сел. Джабою, подъ горой Соухъ-аузъ-бани. Узкая полоска известково-желѣзистыхъ песчаниковъ между известняками Соухъ-аузъ и кристаллическими сланцами перевала. Глинистыхъ сланцевъ нѣтъ совершенно.

¹⁾ Въ низкихъ гребенкахъ сланцевъ на Чегемскомъ перевалѣ опредѣлено паденіе NO 30—35° | 30°.

А. Н. Рябининъ, которому были переданы собранныя мною окаменѣлости, опредѣлилъ ихъ какъ формы доггера (батъ и келловей):

- Terebratula spinosa* Schl.
Terebratula bullata Ziet.
Terebratula intermedia Ziet.
Lima cf. sulcata Gldf.
Pecten demissus Gldf.
Pecten cf. subinaequicostatus Kas.
Perisphinctes convolutus Schl.

2) Близъ перевала изъ Балкаріи на Думалу. Въ одномъ изъ овраговъ, спускающихся съ круглой сланцевой горы въ сторону верховьевъ Чайнашки. Глинистые сланцы съ прослоями песчаниковъ падаютъ на $NO\ 10^{\circ} \underline{\quad} 45^{\circ}$. Они переполнены окаменѣлостями. А. Н. Рябининъ опредѣлилъ здѣсь слѣд. формы:

Лейасъ.

- Pentacrinus tuberculatus* Mill.
Terebratula numismalis cf. biplicata Quenst.
Posidonia cf. Bronnii Gldf.
Mytilus gryphoides Schl.
Pholadomya cf. glabra Ag.
Pleurotomaria sonata Gldf.
Nautilus cf. latidorsatus d'Orb.
Harpoceras cf. Aalensis Ziet.
Belemnites tripartitus Schl.
Belemnites cf. acuarius Quenst.

Доггеръ (байосскій и батскій ярусы).

- Pleurotomaria elongata* Sow.
Amberleya cf. Orbigniana Hudl.
Chemnitzia coartata d'Orb.
Nucula variabilis Sow.
Harpoceras Murchisonae Sow.
Harpoceras opalinum Rein.

Слѣды органической жизни въ песчаникахъ (отпечатки и обуглившіеся остатки растений) и глинистыхъ сланцахъ (обломки белемнитовъ) встрѣчаются и въ другихъ мѣстахъ.

Изверженныя породы (діабазы, кератофиры).

Юрская песчаниково-сланцевая свита Балкаріи представляетъ особый интересъ для петрографа благодаря присутствію въ ея составѣ изверженныхъ горныхъ породъ изъ семействъ діабазовъ и кератофировъ.

Залеганіе этихъ породъ преимущественно пластовое; съкучія жилы встрѣчаются скорѣе какъ исключеніе. По сравненію съ окружающими песчаниками и сланцами изверженныя породы гораздо труднѣе поддаются атмосферному вывѣтриванію и оттого рѣзко выступаютъ на мягкихъ сланцевыхъ склонахъ въ видѣ вертикальныхъ уступовъ и стѣнъ.

Выходовъ изверженныхъ породъ среди песчаниковъ и сланцевъ Балкаріи весьма много; на картѣ, вслѣдствіе малаго ея масштаба, могли быть отмѣчены лишь болѣе крупныя изъ нихъ.

Прекрасныя и въ высшей степени поучительныя обнаженія діабазовъ и кератофировъ находятся въ долинѣ р. Бизингійскаго Череха между селеніями Тубенель и Хуламышъ. Они изображены отчасти на фиг. 5, представляющей фотографію лѣваго склона Бизингійскаго Череха въ окрестностяхъ сел. Тубенель.

Вдали на югѣ виднѣются сѣжныя вершины Центрального Кавказа. Сел. Тубенель въ серединѣ картины, при устьѣ рѣчки, впадающей въ Черехъ слѣва. Выше по той же рѣчкѣ раскинулось сел. Шики. Внизу бѣлѣетъ шоссе, убѣгающее по долинѣ Череха на сѣверъ (NO) къ Хуламышу. Надъ шоссе по склону цѣлый рядъ пластовыхъ жилъ, преимущественно діабазовыхъ. Склонъ вѣнчается вершиной Муколь-кая; послѣдняя сложена изъ кератофировъ.

На фиг. 7 деталь—пластовая жила альбитоваго діабазы и порфириды, сѣверное продолженіе нижней изъ жилъ фиг. 5. Ясно видна кровля жилы-пласта; она состоитъ изъ песчаника, отчасти переслаивающагося съ порфиритомъ. Паденіе

песчаниковъ кровли NO 45° L 15°. Въ нижнемъ контактѣ, гдѣ песчаники превращены отчасти въ пятнистые роговики, паденіе ихъ NO 40° L 45°.

На фиг. 8 другая деталь—единственная встрѣченная мною близъ Тубенеля сѣкущая жила—дайка диабазы. Она обнажается къ NW отъ селенія (NW 315° отъ устья р. Гюдро-су), на высотѣ около 100 саж. надъ Черекомъ, на троппѣ, проходящей подъ скалами нижней пластовой жилы фиг. 5. Жила-дайка вертикальная, простирание ея NW 330°, мощность не больше 1 саж. Въ песчаникахъ и сланцахъ, окружающихъ дайку, паденіе NNW L около 20°; въ контактѣ они слегка ороговѣли.

Наиболѣе крупное обнаженіе кератофировъ въ долинь Бизингійскаго Череха наблюдается у Хулама¹⁾. Съ юга оно представляется въ видѣ вертикальной стѣны, пересекающей поперекъ долину Череха и пропиленной этой мощной

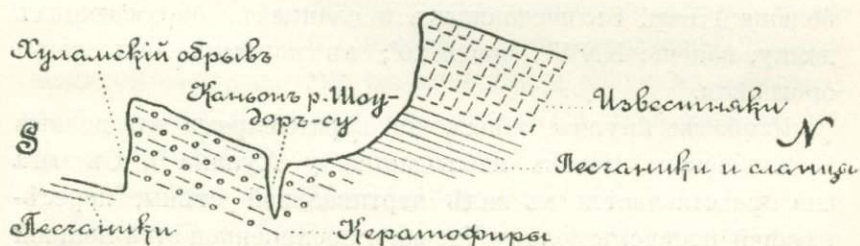
¹⁾ Это обнаженіе описано было въ краткихъ чертахъ Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ и В. В. Дубянскимъ.

Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингъ (стр. 36): «у Хулама проходитъ поперекъ долины высокая гряда краснаго ортоклаваго порфира (№ 125), обладающаго въ нижнемъ горизонтѣ рѣзко выраженной столбчатой отдѣльностью, которая къверху смѣняется полиэдрической. Эта жила имѣетъ широкое простирание; на правомъ берегу рѣки ея продолженіемъ служатъ два утеса порфира, на которыхъ стоитъ башня».

В. В. Дубянский, стр. 19: «У селенія Хулама, гдѣ долина сильно расширяется, проходитъ поперекъ долины высокая гряда краснаго ортоклаваго порфира (SiO₂ = 68.67%), производящая впечатлѣніе мощныхъ лавовыхъ потоковъ съ прекрасной столбчатой отдѣльностью въ нижнихъ горизонтахъ, смѣняющейся выше полиэдрической».

Почитаю долгомъ напомнить читателю, что первая и въ общемъ довольно правильная характеристика залеганія диабазовъ и кератофировъ Балкаріи принадлежитъ Абику (стр. 321): «Im Thale von Bisinghi gliedert die Doggerformation in ihrem Lagerungsverhältnisse zur granitischen Fundamentalzone, längs der natürlichen Profile beider Thalseiten wie folgt: Von der Thalsole in 4997 F. abs. Höhe angefangen, zeigen sich dunkle Schiefer mit eisenreichen Geoden, abwechselnd mit starken Bänken sehr fester Sandsteine, welche in der oberen Region bedeutende Zwischenlager eines diabasartigen Zwischengesteins in grober prismatischer Absonderung enthalten. Der ganze Schichtencomplex wird durchsetzt von stock- und gangförmigen Massen orthoklasreicher Feldspathgesteine»...

рѣкой. На первый взглядъ получается впечатлѣніе вертикальной дайки; на самомъ дѣлѣ, однако, здѣсь не дайка, а громадный пласть, полого-падающій NO. Мощность пласта, судя по горизонталямъ на 1-верстной картѣ Генеральнаго Штаба и по показаніямъ анероида, свыше 100 сажень. Вертикальный разрѣзь пласта по линіи простиранія къ сѣверу отъ Хулама мы находимъ въ живописнѣйшихъ каньонахъ нижняго теченія р. Шаудоръ-Су. Схематическій разрѣзь по N—S линіи:



Характеръ залеганія и строенія Хуламской изверженной массы иллюстрируется фотографіями 6, 11, 14, 13 и 12.

Фиг. 6. Хуламскій пласть съ юга, лѣвобережная его часть; фотографировано съ высотъ праваго берега Черекской долины. Позади пласта возвышаются юрскіе известняки. Замѣчательно сходство въ формахъ вывѣтриванія кератофировъ и известняковъ: при пологомъ паденіи къ сѣверу тѣ и другія породы на югъ обрываются отвѣсной стѣной. Причина—большая стойкость тѣхъ и другихъ по отношенію къ атмосферному вывѣтриванію сравнительно съ подлежащими сланцами и песчаниками.

Фиг. 11. Хуламскій пласть съ юга же, но съ близкаго разстоянія. Въ верхнихъ частяхъ обнаженія замѣтно переслаиваніе порфировъ со сланцами.

Фиг. 14. Разрѣзь пласта вкрестъ простиранія въ долинѣ Черекъ; обнаженіе праваго берега. Юрскіе известняки и кератофировый пласть падаютъ къ сѣверу; промежуточная сланцевая зона. Въ кератофирахъ прекрасная столбчатая отдѣльность.

Фиг. 13. Разрѣзь пласта вкрестъ простиранія въ лѣвомъ берегу Черекъ. Обнаженіе въ этомъ мѣстѣ представляетъ

высокую стѣну, окаймляющую дорогу. Къ сѣверу стѣна постепенно понижается, причѣмъ развитая въ ней столбчатая отдѣльность переходитъ въ плитняковую, или пластовую, падающую $NO\ 45^\circ \perp 45^\circ$. Противъ моста у Скуру кератофиры крываются подъ известковой осыпью и ледниковымъ наносомъ. Фиг. 13 изображаетъ плитняковую отдѣльность въ кератофировой стѣнѣ.

Фиг. 12. Деталь строенія Хуламскаго кератофира. Мелкая складчатость въ краевой зонѣ пласта, близъ его поверхности, въ томъ мѣстѣ, гдѣ происходитъ переслаиваніе кератофира со сланцами (см. фиг. 11). Въ противоположность массивному вообще строенію Хуламскаго порфира, послѣдній имѣетъ здѣсь габитусъ пористой, пемзовидной породы.

Характеръ залеганія и формы вывѣтриванія, свойственныя Хуламскимъ и Тубенельскимъ изверженнымъ породамъ, повторяются въ большей или меньшей степени и въ другихъ мѣсторожденіяхъ этихъ породъ. Что касается взаимныхъ отношеній диабазовъ и кератофировъ въ различныхъ мѣсторожденіяхъ, то они, повидимому, не вполне постоянны. Въ то время, какъ въ однихъ случаяхъ, напр., на Хуламѣ и въ обнаженіяхъ по р. Кипшыкъ-су, развиты исключительно кератофиры, въ другихъ случаяхъ, напр., близъ Джабоа и въ Учъ-таши, диабазы и кератофиры тѣсно переплетаются между собою. Для выясненія этихъ отношеній необходимы спеціальныя и подробныя изслѣдованія, на которыя въ 1914 г. у меня не было, къ сожалѣнію, достаточно времени. На вершинѣ г. Учъ-таши кератофиры съ столбчатой отдѣльностью прикрываютъ въ видѣ тонкой пленки діабазы съ шаровою отдѣльностью. Пластовый характеръ большинства мѣсторожденій Балкарскихъ диабазовъ и кератофировъ среди юрскихъ песчаниковъ и глинистыхъ сланцевъ свидѣтельствуетъ о юрскомъ ихъ возрастѣ. Сѣкуція жилы, конечно, должны быть нѣсколько моложе пластовыхъ тѣлъ; однако, судя по минералогическому составу и по всему ихъ облику, онѣ принадлежатъ къ той же серіи юрскихъ эруптивовъ.

Мѣсторожденія юрскихъ изверженныхъ породъ, наблюдавшіяся мною, обыкновенно не выходятъ за предѣлы песча-

никово-сланцевой свиты. Исключеніе представляютъ только двѣ жилы: 1) кератофировая, залегающая въ гранитахъ по р. Джитче-су, и 2) диабазовая, сѣкущая отчасти глинистые, отчасти болѣе древніе кристаллическіе сланцы въ низовьяхъ р. Кучме-су.

По р. Джитче-су наблюдаются собственно два выхода кератофира, но они, по всей видимости, представляютъ остатки одной и той же жилы. Фиг. 10 изображаетъ фронтальный видъ нижняго выхода. Съ поверхности жила отпрепарирована отъ гранита (въ верхнемъ выходѣ гранитная покрывка отчасти сохранилась); мощность ея не больше 2—3 саж.; паденіе NO 50°, \perp не больше 30°. Гранитъ въ контактѣ спрессованъ въ свѣтлосѣрый безструктурный роговикъ; мощность экзоконтактной зоны около 1 вершка.

Диабазъ изъ низовьевъ Кучме-су описанъ былъ Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ подъ именемъ андезито-тефрита съ Думалы. Къ описанію имъ приложена была и фотографія диабазовой жилы, выходящей изъ глинистыхъ сланцевъ вертикальной стѣной.

По моимъ дополнительнымъ наблюденіямъ диабазовая жила Кучме-су обнажается въ глинистыхъ сланцахъ примѣрно въ 1 вер. отъ устья этой рѣки. Мощность жилы не свыше 2 арш., простираніе NO 20°. Паденіе окружающихъ глинистыхъ сланцевъ съ прослоями песчаника NO 45° \perp 45°. Продолженіе жилы къ сѣверу находится въ балкѣ, сосѣдней съ Кучме-су. Поднимаясь по правому склону этой балки въ сѣверномъ направленіи, мы встрѣчаемъ до 3 выходовъ жилы, причемъ разстояніе по вертикали между нижнимъ и верхнимъ выходами около 100 сажень. Всѣ эти выходы въ гнейсахъ. Въ нижнемъ выходѣ опредѣлено: простираніе жилы NO 20° (паденіе NW 290° \perp 65°); мощность 1—1½ саж. Въ контактѣ не замѣтно какихъ-либо специальныхъ измѣненій въ гнейсѣ. Характеръ диабазовъ во всѣхъ выходахъ одинаковый.

2. Граниты и кристаллическіе сланцы.

Песчаниково-сланцевая свита горныхъ породъ, сейчасъ описанная, прилегаетъ на югѣ къ обширной области древ-

нихъ кристаллическихъ породъ Центрального Кавказа. На геологическую карту нанесенъ только небольшой кусокъ этой области, непосредственно граничащій съ юрой. Въ петрографическомъ составѣ древнихъ кристаллическихъ породъ довольно рѣзко различаются между собою два типа образований:

а. Массивные граниты несомнѣнно-изверженнаго происхожденія.

б. Кристаллическіе сланцы, преимущественно гнейсы съ подчиненными амфиболитами; вѣроятные продукты метаморфизаціи смѣшаннаго осадочнаго и изверженнаго матеріала.

а. Граниты.

Граниты Балкаріи, подобно какъ это наблюдается и въ крайнихъ восточныхъ выходахъ этихъ породъ въ Центральномъ Кавказѣ (Дарьяль, Садонъ и пр.), не образуютъ одного цѣльнаго массива, но распадаются на нѣсколько самостоятельныхъ тѣлъ.

Въ направленіи съ востока на западъ въ предѣлахъ моихъ экскурсій наблюдаются слѣдующія изолированныя пятна гранита:

1) массивъ Зилги-Куспарты; 2) граниты Чайнашки и Думалинскіе; 3) выходы гранита по Бизингійскому Череку въ районѣ Уллу-агачъ-Мыстикямъ.

Массивъ Зилги-Куспарты образуетъ скалистыя обнаженія на лѣвомъ берегу Балкарскаго Череха. Характеръ ихъ можно видѣть на фиг. 1. Хотя Зилгинскій гранитъ со всѣхъ сторонъ окруженъ юрскими породами, однако, непосредственнаго контакта его съ послѣдними мнѣ нигдѣ не пришлось наблюдать. Въ большинствѣ случаевъ онъ скрытъ подъ осыпями; тамъ же, гдѣ имѣются болѣе или менѣе удовлетворительныя обнаженія, какъ напр. у моста черезъ Черекъ близъ Зилги или близъ сел. Зарашки, вездѣ между юрскими песчаниками и гранитомъ содержится промежуточная зона или аркозъ, или гнейса.

Крупная масса гнейса вклинивается въ гранитъ противъ селенія Нижняго Чегета. Повидимому, она имѣетъ направ-

вильныя очертанія и выходить по другую сторону гранитнаго массива въ г. Шишки. Въ гнейсахъ наблюдаются пегматитовыя жилы съ черной слюдой. Паденіе гнейсовъ N—NW подъ небольшими углами: 30—40°. Въ обнаженіи гнейсовъ у Зилгинскаго моста на сѣверной границѣ Зилгинскаго массива паденіе NO 30° ⊥ 40°; пегматитовыя жилы съ крупными выдѣленіями мусковита и съ кристаллами чернаго турмалина.

Граниты Зилги свѣтлосѣраго цвѣта, отчасти порфирированы съ крупными кристаллами микроклина въ качествѣ вкрапленниковъ. Къ нимъ какъ по своему габитусу, такъ и по способу залеганія, вполне примыкають граниты Чайнашки и Думалы.

Границы послѣднихъ съ кристаллическими сланцами отчасти по ихъ запутанности и сложности, отчасти по недостатку хорошихъ обнаженій, нанесены на картѣ во многихъ мѣстахъ лишь приблизительно. Такъ, это относится, напр., къ верховьямъ р. Кучме-су (мѣсто Думала) и къ водораздѣльному гребню между Кучме-су и р. Думалой, гдѣ показана перемежаемость гнейса и гранита. Названный сейчасъ водораздѣльный гребень представляетъ сѣверный отрогъ гранитной горы Чупро-баши (фиг. 3). Проходя по этому гребню отъ Чупро-баши на сѣверъ, я насчиталъ въ области гранитныхъ обнаженій до 4 или 5 прослоекъ гнейса мощностью по нѣсколько сажень. Въ массивномъ гранитѣ Чупро-баши и его отрога наблюдается отдѣльность, падающая SW 200—240° ⊥ 60—80°. Въ гнейсахъ паденіе сланцеватости NW 325—335° ⊥ 45—60°. Выходы ихъ обозначены на картѣ лишь схематически.

Разнообразнѣйшія видоизмѣненія Думалинскаго гранита: равномѣрнозернистыя, порфирированыя, аплиты съ гранатомъ, шпиры и пр., притомъ въ состояніи большой свѣжести, я собралъ въ моренѣ ледника Уллу-аузъ. Здѣсь же, въ моренѣ праваго берега, встрѣтились мнѣ валуны крупнокристаллическихъ темныхъ породъ: роговообманковаго габбро и роговообм. перидотита съ аплитовидными иногда кварцевальбитовыми прожилками. Коренныхъ выходовъ этихъ породъ

не удалось мнѣ найти. Связаны ли онѣ съ гранитами шлировымъ образомъ или представляютъ продукты самостоятельной интрузіи, не берусь рѣшить. Вѣроятноѣ послѣднее.

Граниты, обнажающіеся въ долинѣ Бизингійскаго Черка, въ районѣ Уллу-агача и Мыстикяма не вполне однородны. Въ то время, какъ на Мыстикямѣ они не отличаются существенно отъ гранитовъ Зилги, Чайнашки и Думалы, на Уллу-агачѣ они скорѣе имѣютъ габитусъ кварцевыхъ діоритовъ, весьма крупнозернистыхъ и богатыхъ черной слюдой, замѣщаемыхъ кой-гдѣ отчасти роговою обманкою. При вывѣтривании Уллу-агачскіе кварцевые діориты распадаются въ мелкій щебень-дресву. Они образуютъ боковую породу вышеотмѣченной кератофировой жилы Джитче-су. Въ Бизингійскихъ гранитахъ вообще довольно много перматитовъ и аплитовъ. Въ нѣкоторыхъ изъ нихъ, и именно на Мыстикямѣ, въ обрывѣ надъ долиной р. Кишлыкъ-су (фиг. 4), встрѣчается мѣдное индиго въ сопровожденіи мѣднаго колчедана и мѣдной зелени, свинцоваго блеска, цинковой обманки ¹⁾ и плавиковога шпата. Кварцевыя жилы здѣсь же содержатъ слѣды молибденоваго блеска.

Замѣчательнымъ образомъ, въ гранитахъ Бизингійской долины, равно какъ, повидимому, и въ гранитахъ Зилги и Чайнашки, совершенно отсутствуютъ зеленокаменные жилы. Въ Думалинскихъ выходахъ я только однажды наблюдалъ жилу зеленокаменной породы, въ лѣвомъ берегу ледника Уллу-аузъ. Въ этомъ отношеніи граниты Балкаріи совершенно не похожи на хорошо мнѣ знакомый Дарьяльскій гранитъ, гдѣ зеленокаменные жилы въ тѣлѣ гранита зани-

¹⁾ Въ томъ же обрывѣ попадаются выцвѣты цинковаго купороса, получившагося, вѣроятно, засчетъ разложенія цинковой обманки. Цинковый купоросъ анализировался студентомъ В. С. Сырокомскимъ со слѣдующимъ результатомъ:

ZnO	26.39 %
MgO	2.44 »
SO ₃	31.41 »
H ₂ O	40.27 »

99.51 %

мають 15—20% объемныхъ. Впрочемъ, по словамъ П. П. Пятницкаго, жилы зеленокаменныхъ породъ не рѣдки среди гранитовъ и въ бассейнѣ Черека, но только къ югу отъ изслѣдованной мною области, въ ущельи Черека Хуламскаго между селеніемъ Тубенель и ледникомъ Бизинги. Какъ относятся эти зеленокаменные жилы Пятницкаго къ юрскимъ діабазамъ Балкаріи? Почему интрузивные представители послѣднихъ, вѣдряясь въ сланцы, не затронули сосѣдніе граниты? Отвѣтить на первый вопросъ — дѣло послѣдующихъ изслѣдователей Балкаріи. Что же касается второго, то очевидно, что въ юрскую эпоху, когда формировались вышеописанные діабазы и кератофиры, дислокаціонные горообразовательные процессы были слишкомъ слабы, чтобы серьезно воздѣйствовать на массы гранита. Магма, извергавшаяся изъ нѣдръ земли, могла, поэтому, проникать только въ осадки, да и то преимущественно по плоскостямъ напластованія этихъ послѣднихъ.

в. Кристаллическіе сланцы.

Какъ упоминалось выше, кристаллическіе сланцы Бизинги—Балкаріи образуютъ неширокія переходныя зоны между юрой и гранитами и клинья въ гранитахъ. Самостоятельнаго и крупнаго развитія они достигаютъ въ хребтѣ Чегетъ-джора и въ районѣ на сѣверъ отъ Чегетъ-джора, до Учъ-таши и Уллу-агача. Крист. сланцы здѣсь сильно дислоцированы; нарушенія ихъ залеганія настолько часты, что лишь въ отдѣльныхъ случаяхъ удастся отмѣтить нѣкоторое постоянство въ ихъ (сланцевъ) пространственной оріентировкѣ. Такъ, напр., въ высотахъ лѣваго берега р. Думалы противъ устья Кучме-су: пад. NO 10—15°, L 60—70°; на Уллу-агачѣ: прост. NO 60—75°, пад. L 80° S L 85°. Въ другихъ мѣстахъ, какъ напр. на юго-западныхъ склонахъ Чегетъ-джора, называемыхъ Шаумишками, простираніе и паденіе кристал. сланцевъ мѣняется буквально отъ обнаженія къ обнаженію.

Составъ кристаллическихъ сланцевъ не вполне постояненъ. Преобладаютъ гнейсы; менѣе распространены кварци-

ты, слюдяные и роговообманковые сланцы и амфиболиты. Все эти разности можно наблюдать въ Шаумишкахъ и на Уллу-агачѣ.

Амфиболиты, развитые въ Шаумишкахъ, обнаруживаютъ большую склонность къ расщепленію на полевошпатовую и роговообманковую фации, переслаивающіяся между собою. Они часто содержатъ кварцъ; при увеличеніи количества послѣдняго получаютъ переходы къ роговообманковымъ гнейсамъ.

Съ кристаллическими сланцами въ Шаумишкахъ и на Уллу-агачѣ связаны также мелкіе выходы массивныхъ породъ, изъ которыхъ свѣтлоокрашенныя имѣютъ габитусъ кварцевыхъ діоритовъ и даже гранитовъ, а темноокрашенныя напоминаютъ жильные лампрофиры.

Въ кристаллическихъ сланцахъ мною отмѣчены были слѣдующія минеральныя образованія.

1. Арсенопиритъ, вкрапленность и прослойки въ кварцитахъ (Шаумишки, Уллу-агачъ).

2. Турмалинъ, черный, скопленія въ кварцитахъ (Шаумишки).

3. Свинцовый блескъ, слѣды, въ кварцевыхъ жилахъ съ баритомъ, кальцитомъ, сидеритомъ и сѣрнымъ колчеданомъ среди амфиболитовъ и гнейсовъ Шаумишки (склонъ къ р. Думалѣ). Здѣсь же въ полевошпатовыхъ продуктахъ расщепленія амфиболитовъ. На Уллу-агачѣ съ кварцемъ.

4. Сѣрный колчеданъ, мелкіе кристаллики въ аркозовидныхъ гнейсахъ на водораздѣлѣ между р.р. Думалой и Кучме-су.

3. Новѣйшія изверженныя породы третичнаго возраста.

Новѣйшія изверженныя породы въ строеніяхъ каменныхъ толщъ Бизингіи—Балкаріи принимаютъ незначительное участіе. Выходы ихъ показаны на картѣ въ окрестностяхъ г. Чегетъ-джора.

Главный выходъ образуетъ небольшое лавовое плато на восточномъ краю перевальной сѣдловины изъ долины р. Чай-

нашки въ долину р. Гюдро-су. Въ долину Чайнашки это плато обрывается отвѣсной стѣной, подъ которой находятся нагроможденія изъ крупныхъ обломковъ лавы (фиг. 15). Лава черного или сѣраго цвѣта, краснѣющая при вывѣтряннн, по наружному виду она вполне напоминаетъ лавы Казбека ¹⁾. Разбита плитняковой, грубо горизонтальной отдѣльностью.

Второй выходъ той же лавы нѣсколько къ западу отъ перваго, въ истокахъ р. Гюдро-су. Несмотря на то, что выходъ коренной, онъ почти не возвышается надъ плоской травянистой поверхностью перевальной сѣдловины.

Третій выходъ лавы близъ перевала съ Чайнашки въ долину Кучме-су: только обломки лавы; коренное мѣсторожденіе скрыто, вѣроятно, здѣсь же, подъ растительнымъ слоемъ ²⁾. Въ изслѣдованной мною части Бизингн—Балкарн совѣзмъ не встрѣчаются обнаженія интрузивныхъ породъ третичнаго возраста. Валуны кварцеваго дацита, аналогичнаго описаннымъ изъ Калько и Горной Осѣтн, попадаются, правда, въ лѣвобережной моренѣ ледника Уллу-аузь, но они принесены сюда съ юга; по всей видимости, изъ окрестностей г. Коштанъ-тау.

¹⁾ Описана В. В. Дубянскимъ подъ именемъ «щелочноземельнаго андезито-тофрита вост. склона перевала Кунимъ-Гюбепель». Образцы, изслѣдованные Дубянскимъ, происходили изъ осыпи подъ кореннымъ мѣсторожденіемъ. Последняго Д. не видѣлъ, предполагая его въ г. Чегетъ-дагора.

²⁾ Исчерпываютъ ли отмѣченные три выхода весь запасъ лавъ Бизингн—Балкарн, или могутъ при болѣе подробномъ изслѣдованн обнаружиться еще и другія мѣсторожденія, я не берусь рѣшить съ полной увѣренностью. Сообщеніе Абиха о санидиновомъ трахитѣ на перевалѣ Aptzschik относится, какъ кажется, ко второму изъ моихъ выходовъ. «Aptzschik» Абиха, судя по его описанію, есть перевалъ Чайнашки-Гюдро-су. Слѣдуя сюда изъ Бизингн, Абихъ наблюдалъ:

«Unverkennbare Glieder der Sandsteinformation überragen, auf Himmerschieferunterlage den flachen Scheitel des hier in 9870 Fuss Meereshöhe liegenden Passes Aptzschik, auf dessen allmählig ansteigender Westseite das massige Auftreten eines porösen aschgrauen Sanidyntrachyts, neben anstehenden schieferigen, dem bekannten Ponzagesteine ähnlichen Quarztrachyt, eine unerwartete, vor der Hand auf ihren Ursprung noch nicht zurückgeführte Erscheinung war.» Стр. 321.



II. Лабораторное исследование.

429 1506

Какъ подчеркнуто было въ самомъ началѣ настоящей работы, горныя породы Центрального Кавказа не отличаются особой оригинальностью, ни въ отношеніи своего минералогического состава, ни въ отношеніи структуры. Въ большинствѣ случаевъ онѣ повторяютъ типы, хорошо намъ извѣстные изъ другихъ горныхъ областей земного шара. Если прибавить къ этому, что и главнѣйшіе петрографическіе типы Кавказа уже прошли черезъ руки опытныхъ петрографовъ, то станетъ очевиднымъ, что ближайшая цѣль лабораторной обработки горныхъ породъ изъ новыхъ мѣстностей Центрального Кавказа сводится, въ сущности, къ точному опредѣленію ихъ и къ отождествленію ихъ съ породами, ранѣе описанными. Простымъ опредѣленіемъ горныхъ породъ, однако же, содержаніе современного петрографическаго описанія почти никогда не ограничивается. И усовершенствованіе методовъ изслѣдованія, и идейный прогрессъ въ петрографіи дѣлаютъ то, что каждое новое описаніе горныхъ породъ, хотя бы и аналогичныхъ или тождественныхъ съ ранѣе извѣстными, открываетъ въ нихъ новыя детали и вводитъ въ кругъ вопросовъ, имѣющихъ общее научное значеніе.

Въ нижеслѣдующемъ читатель найдетъ результаты микроскопической и химической обработки матеріаловъ, собранныхъ мною въ Бизингіи-Балкаріи. Насколько возможно, обработка эта была подчинена изложеннымъ сейчасъ требованіямъ современной петрографіи—и общей, и спеціально Кавказской. Она коснулась, при этомъ, почти исключительно горныхъ породъ: 1) юрскихъ: а. діабазовъ и в. кератофировъ; 2) древнихъ кристаллическихъ: а. гранитовъ и в. гнейсовъ. Что касается новѣйшихъ лавъ изъ окрестностей г. Чегетъ-джора, то онѣ переданы для детальнаго изслѣдованія Б. В. Залѣсскому; результаты изслѣдованія его будутъ опубликованы въ ближайшемъ будущемъ.



I. Юрскія изверженныя породы.

а. Діабазы.

Діабазы Центрального Кавказа представляют собою горную породу, хорошо мнѣ знакомую по Архотскому перевалу и по окрестностямъ Военно-Грузинской дороги. Въ районѣ Архотскаго туннеля мною установлены были два типа діабазовыхъ породъ: 1) съ кислыми плагіоклазами: олигоклазомъ и альбитомъ; 2) съ основными плагіоклазами, преимущественно лабрадоромъ. Тѣ же два типа развиты и въ предѣлахъ Бизингіи-Балкаріи, причемъ въ пластовыхъ мѣсторожденіяхъ преобладаетъ, повидимому, первый типъ, а въ сѣкущихъ жилахъ наблюдается исключительно второй ¹⁾. Какъ на особенность Балкарскихъ діабазовъ по сравненію съ архотскими, слѣдуетъ указать на появленіе въ нѣкоторыхъ разностяхъ съ лабрадоромъ натровыхъ цеолитовъ: анальцима и натролита.

а. Районъ Тубенеля.

№ 49. Крупнокристаллическій альбитовый діабазъ изъ пластовой жилы—нижней изъ ряда жилъ на склонѣ отъ Муколь-кая къ шоссе (фиг. 5 и 7). Структура интерсертально-офитовая. Кромѣ альбита въ небольшомъ количествѣ калинатровый полевой шпатель; онъ образуетъ тонкія оболочки вокругъ кристалловъ альбита и содержится въ угловатыхъ промежуткахъ между этими послѣдними. Пироксенъ (моноклинической) свѣжъ, полевой шпатель слегка мутный отъ новообразованій, среди которыхъ различаются тонкіе ярко поляризующіе агрегаты съ характеромъ пренита. Хло-

¹⁾ Появленіе зеленокаменныхъ породъ архотскаго типа, въ особенности разностей съ кислыми плагіоклазами, въ видѣ пластовыхъ образований среди юрскихъ отложеній Бизингіи-Балкаріи заставляетъ нѣсколько задуматься о возрастѣ палеонтологически безмолвныхъ аспидныхъ сланцевъ архотскаго перевала. Альбитовые и олигоклазовые діабазы, повидимому, вообще широко распространены въ Центральномъ Кавказѣ. И если и въ другихъ пунктахъ будетъ доказанъ мезозойскій ихъ возрастъ, то логическимъ слѣдствіемъ будетъ то, что сланцевую область архотскаго перевала мы должны будемъ обозначать не какъ «палеозой (?)», но какъ «мезозой (?)».

ритель въ мезостазиcъ, отчасти съ эпидотомъ. Титаномагнетитъ, апатитъ.

Альбитъ: 1) Пог. $\perp n_p 17^\circ$

„ $\perp PM - 14^\circ$
 $2V = +83^\circ$

2) Пог. $\perp n_p 16 - 17^\circ$

„ $\perp PM - 15^\circ$
 $2V = +83^\circ$

3) B $\begin{cases} n_p 21^\circ \\ n_m 70^\circ; \text{ зак. de l'Esterel: } 4\% \text{ An.} \\ n_g 84^\circ \end{cases}$

$2V = +77^\circ$ (1-е нед.)

„ „ $+83^\circ$ (2-е нед.)

4) B $\begin{cases} n_p 21^\circ \\ n_m 70^\circ; \text{ de l'Est.: } 4\% \text{ An.} \\ n_g 86^\circ \end{cases}$

$2V = +84$ (1-е нед.)

„ „ $+83$ (2-е нед.).

Калинастровый полевои шпатъ:

$-2V = 1) 57^\circ, 2) 72^\circ, 3) 62^\circ.$

Пироксенъ:

$2V = +50^\circ.$

№ 49¹. Второй образецъ изъ той же жилы. Отъ перваго отличается только тѣмъ, что въ немъ нѣтъ К—Na—пол. шпата и больше пренита.

Альбитъ:

$P_1 \begin{cases} n_m 28^\circ \\ n_p 69^\circ; M_1 \begin{cases} n_g 20^\circ \\ n_m 70^\circ; 2V_1 = +85^\circ. \\ n_p 87^\circ \end{cases} \\ n_g 72^\circ \end{cases}$

$B_{1,2} \begin{cases} n_g 20^\circ \\ n_m 70.5^\circ; \text{ альб. зак. } \dots \dots 1-2\% \text{ An.} \\ n_p 89^\circ \end{cases} \quad 2V_2 = +86^\circ$

$$\begin{array}{l}
 B_{173} \begin{cases} n_p & 20^\circ \\ n_m & 70^\circ; \text{зак. de l'Est. } 5\% \text{ An} \\ n_g & 87^\circ \end{cases} \quad 2V_3 = +85^\circ \\
 \alpha' \text{ и } \gamma' < n \text{ канад. бальзама.}
 \end{array}$$

Орієнтовка еліпсоида упругости относительно спайности и двойниковыя діаграммы соотвѣтствуютъ почти чистому альбиту; $2V = 85-86^\circ$ отвѣчаетъ на діаграммѣ Бекке плагіоклазъ съ $13-14\%$ An. При наименьшей устойчивости $2V$ изъ всѣхъ оптическихъ константъ у плагіоклазовъ это маленькое разнорѣчіе рѣшается въ пользу почти чистаго альбита.

№ 86. Анальцимъ - содержащій діабазъ изъ пластовой жилы—второй снизу изъ ряда жилъ на склонѣ отъ Муколь-кая къ шоссе (фиг. 5). Крупнокристаллическая порода офитово - интересертальной структуры. Полевой шпатъ въ трехъ генерацияхъ:

1. лабрадоръ, зональный, образуетъ сердцевины, частично резорбированныя, идиоморфныхъ полевыхъ шпатовъ;
2. альбитъ, идиоморфныя выдѣленія, съ сердцевинами лабрадора или безъ нихъ; характерна тонкая двойниковая штриховка и помутнѣніе отъ новообразованій;
3. альбитъ, въ мезостазисѣ вмѣстѣ съ хлоритомъ и отчасти анальцимомъ; въ противоположность предыдущему совершенно свѣжъ; отчасти лучистый, въ томъ родѣ, какъ это свойственно альбитамъ въ миндалинахъ зеленокаменныхъ породъ.

Анальцимъ—съ двойниковой штриховкой и спайностью, въ промежуткахъ между полевыми шпатами и внутри кристалловъ лабрадора. Остальныя составныя части какъ въ № 49. Много апатита. Интересны почти полныя псевдоморфозы хлорита и пренита по альбиту.

Полевой шпатъ:

- 1) Плагіоклазъ, съ лабрадоровымъ ядромъ и альбитовой наружной оболочкой; въ ядрѣ, довольно сильно зональномъ:

середина — пог. $\perp PM + 36^\circ$; $2V = +76^\circ$

край — „ „ $+20^\circ$; „ „ до 90° .

- 2) Плагіоклазъ, лабрадорное ядро, пог. \perp РМ + 31°—32°.
 3) Альбитовая оболочка плагіоклазоваго кристалла:
 Пог. \perp n_g 17°, $2V = +86.5^\circ$, α' и $\gamma' < n$. канад. балъзама.
 4) Альбитъ второй генераціи: пог. \perp РМ—14°, $2V = +82^\circ$,
 α' и $\gamma' < n$. к. балъз. Онъ переходитъ непрерывно въ полевоі шпатъ третьей генераціи, гдѣ пог. \perp РМ около 18°, $2V = +88^\circ$.
 Пироксенъ, моноклинической, $2V = +55^\circ$.

№ 54. Лабрадоровый порфиритъ. Пластовая жила съ столбчатой отдѣльностью близъ вершины Муколь-кая и къ западу отъ этой послѣдней. Сильно кальцинированная порода съ большимъ количествомъ хлорита.

- Плагіоклазъ: 1) Пог. \perp РМ + 30°
 2) " " отъ + 25° до + 10°.

№ 52. Лабрадоровый порфиритъ ¹⁾. Сѣкущая жила фиг. 8. Сильно кальцинированная порода.

Плагіоклазъ:

- 1) В $\begin{cases} n_g & 42.5^\circ \\ n_m & 60^\circ \\ n_p & 62.5^\circ \end{cases}$; альб. зак. 73—74% An
 $2V_1 = +89^\circ$ 69% An
 $2V_2 = +85^\circ$ 76% An.
 2) Пог. \perp РМ отъ + 36° въ ядрѣ до + 25° въ краю.
 3) $2V = +77^\circ$.
 4) Пог. \perp РМ + 44°.

¹⁾ Нѣкоторые изъ читателей, быть можетъ, упрекнутъ меня, что, называя породы лабрадоровымъ и альбитовымъ порфиритомъ, и иногда не вполнѣ законно раздвигаю рамки лабрадороваго и альбитоваго ряда. Такъ, напр., среди лабрадоровыхъ порфиритовъ могутъ у меня попадаться породы съ основнымъ андезитомъ или битовнитомъ. Происходитъ это отъ стремленія держаться, по возможности, терминовъ, привычныхъ въ петрографіи. Терминологія замѣтно бы упростилась, если бы согласились называть все кислые плагіоклазы олигоклинами, а все основные—мегалоклинами. Тогда альбитовые и олигоклазовые діабазы именовались бы просто олигобазами а діабазы съ основнымъ плагіоклазомъ—мегалобазами.

β. Окрестности сел. Джабоя.

№ 72. Альбитовый порфиритъ - мандельштейнъ— изъ скалы у дороги между селеніемъ и башней. Прекрасно выраженная въ обнаженіи шаровая отдѣльность породы представлена на фиг. 9. Мало вкрапленниковъ; тонкозернистая основная масса состоитъ изъ иголочекъ альбита, зернышекъ пироксена и магнетита и агрегатовъ хлорита; все сильно кальцинировано; кальцитомъ наполнены и миндалины породы.

Вкрапленникъ полевого шпата:

$$P_1 \begin{cases} \nearrow n_m 25^\circ \\ \leftarrow n_p 72^\circ \\ \searrow n_g 74^\circ \end{cases}; V_{1,2} \begin{cases} \nearrow n_g 17.5^\circ \\ \leftarrow n_m 72.5^\circ \\ \searrow n_p 89^\circ \end{cases}; \text{альб. зак. } 5 \text{ или } 30\% \text{ Ап.}$$

$$2V_1 = +89^\circ, 2V_2 = 90^\circ; \alpha' \text{ и } \gamma' < n \text{ кан. бальзама.}$$

Принимая во вниманіе слабое свѣтопреломленіе, получаемъ альбитъ съ 5% Ап.

№ 73. Лабрадоровый порфиритъ-мандельштейнъ— со склона г. Учъ-таши къ Джабою (на в. около 100 саж. надъ селеніемъ). Миндалины состоятъ изъ кальцита и вся порода сильно кальцинирована. Строеніе основной массы какъ въ предыдущей породѣ.

Вкрапленники плагиоклаза:

- 1) Пог. \perp PM + 30°, 2V = + 55% Ап
- 2) „ „ + 40°, 65% „
- 3) Пог. \perp n_p 32° 60% Ап; 2V = + 88°.

№ 75. Ортоклазовый порфиритъ съ вершины г. Учъ-таши. Мѣсторожденіе представляетъ скалу зеленокаменной породы съ шаровою отдѣльностью на ONO отъ высоты 1202, отмѣченной на картѣ Главнаго Штаба. Зеленокаменная порода прикрыта въ этой скалѣ пленкой кератофира съ столбчатой отдѣльностью. Между той и другой породой содержится тонкій прослой песчаниково-сланцевый (около 1 арш. мощности), полого падающій N. Зеленокаменный порфиритъ, со-

стоящій изъ мелкихъ вкрапленниковъ полевого шпата и тонкокристаллической основной массы (тонкія иглолочки полевого шпата, агрегатъ хлорита, скелеты и кристаллики руды, зернышки кальцита), обращаетъ на себя вниманіе не совсѣмъ обычнымъ характеромъ кристаллизаціи полевого шпата. Именно, сердцевины послѣдняго образованы калинатовымъ полевымъ шпатовъ, а узкія краевыя зоны состоятъ изъ кислаго плагіоклаза. Порядокъ кристаллизаціи полевыхъ шпатовъ, такимъ образомъ, обратный тому, какой наблюдается въ большинствѣ горныхъ породъ.

Полевой шпаты:

1) Калинатовая сердцевина, $2V = -20 - 25^\circ$.

2) Калинатовая сердцевина

$$P \begin{cases} n_m 10.5^\circ \\ n_p 79.5^\circ \\ n_g 89.5^\circ \end{cases}; 2V = -47^\circ \text{ или меньше; точная установка не удается вследствие слабости дву-} \\ \text{преломления.}$$

3) а. Калинатовая сердцевина:

$$P \begin{cases} n_m 7^\circ \\ n_p 84^\circ \\ n_g 89^\circ \end{cases}; 2V = -47^\circ.$$

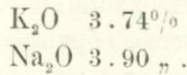
б. Плагіоклазовая краевая зона:

$$P \begin{cases} n_m 10.5^\circ \\ n_p 82.5^\circ \\ n_g 82^\circ \end{cases}; 2V = -88^\circ.$$

Б. В. Залѣскимъ опредѣлено было содержаніе SiO_2 въ ортокл. порфиритѣ: $\text{SiO}_2 49.54\%$.

По поводу описаннаго сейчасъ порфирита позволю себѣ напомнить читателю аналогичный случай развитія полевого шпата въ мандельштейнѣ съ Рошки въ районѣ Архотскаго перевала. Въ „Мат. для петр. Центрального Кавк.“ (Изв.

Птгр. Политехн. Инст. т. 18, стр. 30) содержится микрофотография этого мандельштейна и определѣніе въ немъ щелочей:



γ. Балкарія.

№ 99. Діабазовый порфиритъ изъ скалы близъ г. Бавлара на NW отъ послѣдняго. Интерсертальная структура; въ мезостазисѣ хлоритовые агрегаты и титано-магнетитъ съ лейкоксеномъ. Много кальцита, попадаетъ вторичный кварць. Плагіоклазъ альбитоваго ряда:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \left. \begin{array}{l} n_m 20^\circ \\ n_g 74^\circ; \text{ карлсбад. зак. } \dots 8\% \text{ Ап.} \\ n_p 80^\circ \end{array} \right\} \\ & 2V_1 = +84^\circ, 2V_2 = +84^\circ. \end{aligned}$$

2) $2V = +86^\circ$, 3) α' и $\gamma' < n$ к. б., 4) α' и $\gamma' < n$ к. б.

№ 100. Анальцимъ - натролитовый мандельштейнъ изъ жилы въ глинистыхъ сланцахъ подъ известковымъ хребтомъ близъ дороги изъ Балкаріи на переваль Соухъ-аузь-баши (отъ моста черезъ Чайнашки у Курранана на NO 35° ; на высотѣ около 350 саж. надъ мостомъ). Составныя части: весьма основной плагіоклазъ, пироксенъ, хлоритъ, рудные скелеты съ лейкоксеномъ, апатитъ, довольно много вторичнаго кальцита; натролитъ и анальцимъ. Микроструктура обычная для нашихъ діабазовъ, офитово-интерсертальная. Цеолиты выполняютъ промежутки между кристаллами полевого шпата и образуютъ—главнымъ образомъ, радіально-лучистый натролитъ ¹⁾ — содержаніе миндалинъ. Анальцимомъ является, вѣроятно, и то изотропное слабо-преломляющее вещество, которое замѣщаетъ полевоі шпаты по трещинамъ послѣдняго. Подсчетъ въ шлифѣ анальцима и натролита,

¹⁾ γ' и α' ниже, чѣмъ у анальцима и ксилола; умѣренное двупреломленіе, прямое погасаніе, знакъ главной зоны +.

исключая изотропное вещество въ плагіоклазѣ, далъ слѣдующіе объемные проценты:

Анальцима . . 1.5%

Натролита . . 8.0 „

Плагіоклазъ:

$$1) \quad M_1 \begin{cases} n_g 35^\circ \\ n_m 67^\circ \\ n_p 66^\circ \end{cases}; B_{1,2} \begin{cases} n_m 28^\circ \\ n_p 70^\circ \\ n_g 72^\circ \end{cases}; \text{ de l'Esterel . . . } 75\% \text{ An.}$$

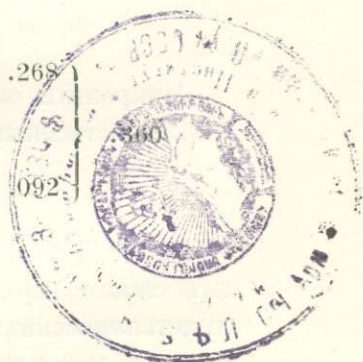
$$2V_1 = -86^\circ; 2V_2 = +84^\circ.$$

2) Пог. \perp PM + 43°.

3) „ „ „ отъ +36° въ центрѣ до +30° въ краяхъ.

Порода № 100 была анализирована студ. В. С. Сырокомскимъ съ такимъ результатомъ:

		Мол. к.	
SiO ₂	46.13	.769	} .798
TiO ₂	2.35	.029	
Al ₂ O ₃	17.82	.175	
Fe ₂ O ₃	9.33	.058	} .233
FeO	1.74	.024	
MnO	0.61	.008	} .268
MgO	6.06	.151	
CaO	4.74	.085	
K ₂ O	1.56	.017	} .092
Na ₂ O	4.68	.075	
Пот. при 110°	1.22		
Пот. прок.	4.81		
(CO ₂ + H ₂ O)			
	101.05		



Магматическая формула $1.5 ROR_2O_3 \cdot 3.4 RO_2$; $\alpha = 1.6$; $R_2O : RO = 1 : 3$.

По содержанию щелочей порода напоминает нѣкоторые тешениты; очень небольшое сравнительно содержаніе извести

указываетъ на малый процентъ полевого шпата, происходящій не только отъ меланократоваго характера породы (много хлорита), но и отъ анальцимаціи плагіоклаза.

№ 106. Лабрадоровый порфиритъ изъ пластовой жилы близъ моста у Курранана. Жила обнажается въ берегахъ лѣваго притока р. Чайнашки. Порода въ высшей степени кальцинирована. Не совсѣмъ обычна кристаллизація плагіоклаза.

Вкрапленники:

1) Зональный: а. середина

$$P \begin{cases} n_m 16^\circ \\ n_p 75^\circ; 2V = -86^\circ \dots 10 - 20^\circ/\% \text{ An.} \\ n_g 82^\circ \end{cases}$$

б. узкая наружная каемка

$$P \begin{cases} n_m 48^\circ \\ n_p 69^\circ; 2V = +77^\circ \dots 55 - 60^\circ/\% \text{ An.} \\ n_g 50^\circ \end{cases}$$

$$2) \begin{cases} n_m 38^\circ \\ n_p 70^\circ; B_{1,2} \begin{cases} n_g 28^\circ \\ n_m 63^\circ; \text{ альб. зак. } \dots 50^\circ/\% \text{ An.} \\ n_g 80^\circ \end{cases} \\ n_g 60^\circ \end{cases} \quad 2V_1 = +50^\circ; 2V_2 = +60^\circ.$$

Микролиты основной массы съ большими углами погасенія, свойственными лабрадору.

δ. Думала.

№ 11. Діабазовый порфиритъ съ Кучме-су. Образецъ изъ самаго верхняго выхода вышеописанной дайки среди кристаллическихъ сланцевъ. Минералогическій составъ: лабрадоръ, моноклинический пироксень, магнетитъ и радіально-лучистые бурые агрегаты, напоминающіе по своему оптическому характеру натролитъ: слабое свѣтопреломленіе (< п кан. б.), умѣренное двупреломленіе и положительный характеръ главной зоны. Агрегаты эти выполняютъ промежутки между полевыми шпатами и слагаютъ самостоятель-

ные многоугольники, вызывающіе представление о псевдоморфозахъ. Вслѣдствіе мелкозернистости породы мѣтъ не удалось пока ихъ (агрегаты) изолировать для химическихъ испытаній.

Лабрадоръ, вкрапл. 1) пог. \perp $PM + 35^\circ$ }
 2) " " $+ 35^\circ$ } около 60% An.
 3) " " $+ 35^\circ$ }

Пироксенъ: 1) $Cn_g 27^\circ$, $2V = + 46^\circ$.

2) $Cn_g 37^\circ$, $2V = + 45^\circ$ (ядро) до $+ 48^\circ$ (край).

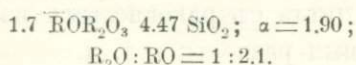
Химическій анализъ всей породы далъ такія цифры:

		Мол. в.		
SiO ₂	51.68 ^{0/0}	.861	}	.876
TiO ₂	1.56 "	.015		
Al ₂ O ₃	17.50 "	.172	}	.194
Fe ₂ O ₃	3.56 "	.022		
FeO	5.03 "	.070	}	.302
MnO	0.16 "	.002		
MgO	4.06 "	.101	}	.383
CaO	7.24 "	.129		
K ₂ O	1.70 "	.018	}	.081
Na ₂ O	3.90 "	.063		
Пот. 115°	1.85 "			
Прот. прок.	2.73 "			

101.52^{0/0}

Магматическая формула $2ROR_2O_3 4.5RO_2$; $\alpha=1.8$; $R_2O:RO = 1:3,7^1$). Она отвѣчаетъ химическому типу мелафира.

¹⁾ Цифры эти нѣсколько отличаются отъ тѣхъ, которыя получены были для образца андезито-тефрита, изслѣдованнаго Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ.



№ 25. Лабрадоровый порфиритъ изъ жилы въ гранитахъ лѣваго берега ледника Уллу-аузь. Лабрадоръ, пироксенъ, магнетитъ; продукты разложенія: кальцитъ, серицитъ, хлоритъ.

Лабрадоръ: пог. \perp $PM + 34^\circ$.

Образцы діабазовыхъ горныхъ породъ, описанные въ предыдущемъ изложеніи, представляютъ собою почти все, что собрано мною въ обнаженіяхъ зеленокаменныхъ породъ Бизингіи-Балкаріи. Образцовъ этихъ оказалось достаточно для того, чтобы отмѣтить важнѣйшіе типы діабазовъ Б.-Балкаріи, но въ то же время ихъ слишкомъ мало для сужденія о взаимныхъ генетическихъ отношеніяхъ найденныхъ типовъ. Вѣроятно, конечно, что всѣ разновидности діабазовъ произошли изъ одного очага зеленокаменной магмы, но гдѣ и какими путями шла дифференціація этой магмы,—на это можно будетъ отвѣтить только послѣ систематическаго полевого и лабораторнаго изслѣдованія указанныхъ мною выходовъ, что составитъ уже вторую, послѣдующую, задачу спеціальнаго изученія нашихъ породъ.

в. Кератофиры.

Въ противоположность діабазамъ, съ кератофирами въ Центральномъ Кавказѣ я столкнулся почти впервые во время экскурсій по Бизингіи-Балкаріи. Жилы кератофировъ среди глинистыхъ сланцевъ мнѣ приходилось, правда, наблюдать въ обнаженіяхъ по Военно-Осетинской дорогѣ, но эти наблюденія были бѣглы и случайны. И самыя породы, собранныя мною тамъ, были слишкомъ кальцинированы, чтобы можно было подвергать ихъ серіозной лабораторной обработкѣ. Въ Балкаріи—и въ смыслѣ полевыхъ наблюденій, и въ смыслѣ богатства и сохранности матеріала—мы находимся въ несравненно лучшемъ положеніи.

Внѣшній видъ Балкарскихъ кератофировъ не вполне постояненъ. То это типичные красные порфиры съ крупными вкрапленниками полевого шпата, то сплошныя породы бѣлаго или сѣраго цвѣта съ раковистымъ изломомъ, то пузыристыя, пемзовидныя разности и т. д.

Въ минералогическомъ составѣ принимаютъ участіе:

- кварцъ, отчасти вторичный ¹⁾;
- щелочной полевой шпатъ, иногда со слѣдами серицитизаціи;
- бурое или зеленое слюдисто-хлоритовое вещество; иногда съ нимъ ассоціируютъ стебельки синевадозеленой роговой обманки;
- зернышки руды;
- иглочки апатита ²⁾.

Вторичный кальцитъ встрѣчается довольно часто. При этомъ онъ то импрегнируетъ породу, то выполняетъ полости, то замѣщаетъ частично, а иногда и цѣликомъ вкрапленники полевого шпата.

Микроструктура кератофировъ (основной массы порфировъ и всей породы сплошныхъ разностей) фельзитовая, или ортофирровая, или трахитовая, отчасти интерсертальная. Въ коллекціи моей находится до 30 образцовъ кератофировъ изъ выходовъ, нанесенныхъ на геолог. карту. Описывать ихъ всѣ, при ихъ сравнительномъ однообразіи, не представляется никакой надобности. Тѣмъ болѣе, что для оптическаго изслѣдованія доступны почти только вкрапленники полевыхъ шпатовъ въ порфировыхъ разностяхъ; остальные же видоизмѣненія, гдѣ такихъ вкрапленниковъ нѣтъ, въ силу своей мелкокристалличности, могли изслѣдоваться только химически. Въ дальнѣйшемъ описаны:

2. Нѣсколько примѣровъ кератофировъ съ порфировой структурой.
3. Примѣръ сплошнаго кератофира, безъ вкрапленниковъ.
7. Интрателлурическія включенія въ Хуламскомъ мѣсто-рожденіи кератофировъ.

¹⁾ Вторичный кварцъ въ нѣкоторыхъ разностяхъ, какъ напр., № 81 и № 83 изъ выходовъ по Кишлыкъ-су, псевдоморфически замѣщаетъ первичные минералы породы. Микрофот. фиг. 16 изображаетъ псевдоморфозу кварца по вкрапленнику полевого шпата.

²⁾ Въ образцѣ кератофира № 95 изъ выходовъ Балкаріи содержится макрокопическій кристалликъ свинцоваго блеска.

а. Кератофиры порфировой структуры.

№ 55. Красный порфиръ съ вершины Муколь-кая. Микроструктура основной массы трахитовая. Мало кварца. Листочки и радиально-лучистые агрегаты слюдисто-хлоритоваго вещества съ яркой поляризацией; обрывочки роговой обманки; кружочки руды; рѣдко столбики апатита.

Вкрапленники полевого шпата:

1) оптически аномальный двойникъ по манебахскому закону.

$$1\text{-е нед.: } P \begin{cases} n_m & 13.5^\circ \\ n_p & 76.5^\circ \\ n_g & 90^\circ \end{cases}; 2V = -64^\circ.$$

$$2\text{-е нед.: } P \begin{cases} n_m & 14^\circ \\ n_p & 79^\circ \\ n_g & 82^\circ \end{cases}; 2V = -66^\circ.$$

1-е недѣлимое—ортоклазь, 2-е—анортотлазь.

$P : B$ (средина дуги $n_m n_m$) = 5° .

2) Зональный полевой шпатеъ; ядро образовано анортотлазомъ; каемка альбитовая; альбитовыя же проростанія анортотлазоваго ядра. Двойникъ; повидимому, по зак. de l'Esterel, но съ очень большими невязками. α' и γ' альбита ниже п канад. бальзама. Фиг. 17.

$$1\text{-е нед. а. ядро: } P \begin{cases} n_m & 20^\circ \\ n_p & 77^\circ \\ n_g & 75^\circ \end{cases}; 2V = -52^\circ.$$

$$\text{край: } P \begin{cases} n_m & 18^\circ \\ n_p & 77^\circ \\ n_g & 78^\circ \end{cases}; 2V = -86^\circ.$$

$$2\text{-е нед. а. ядро: } P \begin{cases} n_m & 18^\circ \\ n_p & 76.5^\circ \\ n_g & 79^\circ \end{cases}; 2V = -52^\circ.$$

$$\text{край: } P \begin{cases} n_m 30^\circ \\ n_p 68^\circ; 2V = + 89^\circ \\ n_g 72^\circ \end{cases}$$

$$3) \quad P \begin{cases} n_m 9^\circ \\ n_p 84^\circ; 2V = - 66^\circ \\ n_g 85^\circ \end{cases}$$

4) Неправильное обростание анортоклаза альбитомъ.

$$\text{Анортоклазъ: } P \begin{cases} n_m 6^\circ \\ n_p 84^\circ; 2V = - 69^\circ \\ n_g 89^\circ \end{cases}$$

$$\text{Альбитъ: } P \begin{cases} n_m 28^\circ \\ n_p 70^\circ; 2V = 90^\circ \\ n_g 71^\circ \end{cases}$$

5) Проростание альбита анортоклазомъ.

$$\text{Альбитъ: } P \begin{cases} n_m 30^\circ \\ n_p 66^\circ; 2V = 90^\circ \\ n_g 74^\circ \end{cases}$$

$$\text{Анортоклазъ: } P \begin{cases} n_m 17^\circ \\ n_p 76^\circ; 2V = - 57^\circ \\ n_g 82^\circ \end{cases}$$

Порода № 55 была подвергнута мною частичнымъ химическимъ испытаніямъ. Для того, чтобы получить понятіе о валовомъ химическомъ составѣ вкрапленниковъ, порода была измельчена, порошокъ просѣянъ и изъ него подъ лупой отобраны были кристаллики полевого шпата, по возможности, свободные отъ основной массы. Опредѣленіе щелочей въ отобранномъ такимъ способомъ полевымъ шпатѣ дало цифры:

K_2O	3.82%	23% Or.
Na_2O	8.25 „	70 „ Ab.
	<u>12.07%</u>		

На 100% полевого шпата, если считать его свободнымъ отъ извести (что почти совпадаетъ съ дѣйствительностью,

судя по приводимому ниже полному анализу альбита из породы № 82), приходится приблизительно:

$$75\% \text{ Ab} : 25\% \text{ Or.}$$

Для суждения о дифференциации кали и натрия в процессы кристаллизации породы № 55 щелочи были определены мною и во всей массе породы; результат:

$$\begin{array}{r} \text{K}_2\text{O} \quad 2.93\% \dots 17.3\% \text{ Or.} \\ \text{Na}_2\text{O} \quad 6.00 \text{ „} \dots 50.7 \text{ „ Ab.} \\ \hline 8.93\% \end{array}$$

Предполагая, что все щелочи связаны в полевошпате, на 100% последнего получаем:

$$75\% \text{ Ab} : 25\% \text{ Or.}$$

Цифры те же самые, что и для вкрапленников, и кристаллизационной дифференциации кали и натрия в породе № 55, таким образом, нет совершенно.

№ 82. Альбитовый кератофир из обнажений в долине р. Кишлык-су. Основная масса состоит из микролитов альбита, в промежутках между которыми зажаты агрегаты хлорита. Вкрапленники—альбит с тонкой двойниковой штриховкой; он часто разведен кальцитом. Вторичный кварц, наполняющий в виде мозаики мелкие полости породы.

Альбит вкрапленников:

- 1) Полисинтетический двойник по альбитовому закону

$$\text{B}_{122} \begin{array}{l} \swarrow n_g \ 13^\circ \\ \text{---} n_m \ 77^\circ \\ \searrow n_p \ 89^\circ \end{array} ; \text{P}_1 \begin{array}{l} \swarrow n_m \ 26^\circ \\ \text{---} n_p \ 66^\circ \\ \searrow n_g \ 80^\circ \end{array} ; 2V_1 = + 88^\circ.$$

$$\text{P}_2 \begin{array}{l} \swarrow n_m \ 29^\circ \\ \text{---} n_p \ 65^\circ \\ \searrow n_g \ 75^\circ \end{array} ; 2V_2 = - 89^\circ.$$

- 2) $\text{P} \begin{array}{l} \swarrow n_m \ 30^\circ \\ \text{---} n_p \ 22^\circ \\ \searrow n_g \ 71^\circ \end{array} ; 2V = - 80^\circ.$

$$3) \begin{cases} n_m & 25^{\circ} \\ P - n_p & 73^{\circ} ; 2V = -74^{\circ} \\ n_g & 73^{\circ} \end{cases}$$

4) Спайная пластинка по M , специально выбитая изъ породы. Уголъ $P : M$ на отраж. гониометрѣ полученъ равнымъ 88° . Оптическія свойства на различныхъ участкахъ пластинки не вполне одинаковы.

$$\text{Участокъ а: } \begin{cases} n_m & 21^{\circ} \\ P - n_p & 71^{\circ} ; 2V = -73^{\circ} \\ n_g & 82^{\circ} \end{cases}$$

$$\text{Участокъ б: } \begin{cases} n_m & 25^{\circ} \\ P - n_p & 71^{\circ} ; 2V = -89^{\circ} \\ n_g & 74^{\circ} \end{cases}$$

Колебания оптической ориентировки альбита и, въ особенности, несоответствіе $2V$ съ тѣми цифрами, которыя даются обыкновенно для этой величины, побудили меня произвести полный химическій анализъ вкрапленниковъ. Изолированы они были изъ породы тѣмъ же способомъ, какой примѣненъ былъ въ предыдущемъ случаѣ, т. е., отборкой подъ лупой.

Результатъ анализа:

		Мол. кол.		
SiO_2	60.93	1.015		
TiO_2	сл.	—		
Al_2O_3	18.12	.178	} .188	
Fe_2O_3	1.58	.010		
MnO	0.15	.002		
MgO	0.21	.005		
CaO	0.29	.005	} . . . 1.5 ⁰ / ₀ An	
K_2O	0.50	.005		} .189 . . . 3.0 ⁰ / ₀ Or
Na_2O	11.10	.179		
CaCO_3	6.61			
Пот. 110° . . .	0.36			
Пот. прок.— CO_2	1.03			
	<hr/>			
	100.94			

Анализъ показываетъ, что, несмотря на отрицательный почти во всѣхъ изслѣдованныхъ зернахъ знакъ полевого шпата (среднее изъ 6 опредѣленій $2V = -83^\circ$ при среднемъ $P : n_m = 26^\circ$), послѣдній представляетъ собою почти чистый альбитъ съ малыми лишь подмѣсями An и Or.

Констатированіе въ б.-балкарскихъ кератофирахъ отрицательнаго альбита имѣетъ существенное значеніе для петрографической практики. Ибо, разъ такой альбитъ можетъ появиться въ горныхъ породахъ, то нужно съ нѣкоторой осторожностью пользоваться угломъ опт. осей для распознаванія кислыхъ плагиоклазовъ. Въ сомнительныхъ случаяхъ всего лучше базироваться на свѣтопреломленіи.

Опредѣленіе щелочей во всей породѣ № 82 дало цифры:

K_2O	0.49 ⁰ / ₀	. . .	3 ⁰ / ₀	Or
Na_2O	6.85 ⁰ / ₀	. . .	58 ⁰ / ₀	Ab
	7.34 ⁰ / ₀			

На 100⁰/₀ калинатроваго полевого шпата около 5⁰/₀ Or, т. е., почти то же самое, что и для вкрапленниковъ (3⁰/₀ Or).

№ 82'. Другой образецъ кератофира оттуда же. Въ отличіе отъ предыдущаго, не содержитъ или почти не содержитъ кальцита. Вкрапленники полевого шпата:

1) Съ тонкой двойниковой штриховкой

$$P \begin{cases} n_m & 28^\circ \\ n_p & 67^\circ \\ n_g & 75^\circ \end{cases} ; \quad 2V = -81^\circ.$$

2) Двойникъ съ параллельнымъ положеніемъ базальныхъ спайностей обоихъ индивидовъ; оптическая ориентировка, однакоже, совершенно не соответствуетъ двойниковому сростанію. Оба индивида не однородны, съ погасеніемъ пятнами, обозначающими взаимное простираніе альбита и анортоклаза.

1-е недѣл.: а. Альбитовая часть:

$$P \begin{cases} n_m & 38^\circ \\ n_p & 66^\circ \\ n_g & 62^\circ \end{cases} ; 2V = -84^\circ$$

б. Анортотлазовая часть:

$$P \begin{cases} n_m & 21^\circ \\ n_p & 70^\circ \\ n_g & 85^\circ \end{cases} ; 2V = -66^\circ$$

2-е недѣл.: а. Альбитовая часть:

$$P \begin{cases} n_m & 25^\circ \\ n_p & 68^\circ \\ n_g & 78^\circ \end{cases} ; 2V = -80^\circ$$

б. Анортотлазовая часть:

$$P \begin{cases} n_m & 17^\circ \\ n_p & 73^\circ \\ n_g & 88^\circ \end{cases} ; 2V = -69^\circ$$

$$3) P \begin{cases} n_m & 14^\circ \\ n_p & 79^\circ \\ n_g & 81^\circ \end{cases} ; 2V = -73^\circ$$

4) Проростаніе анортотлаза альбитомъ.

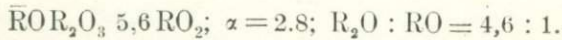
$$\text{Анортотлазъ: } P \begin{cases} n_m & 18^\circ \\ n_p & 73^\circ \\ n_g & 85^\circ \end{cases} ; 2V = -70^\circ$$

$$\text{Альбитъ: } P \begin{cases} n_m & 27^\circ \\ n_p & 68^\circ \\ n_g & 75^\circ \end{cases} ; 2V = -83^\circ$$

Валовой анализъ породы, произведенный студ. В. С. Сырокомскимъ, далъ слѣдующій результатъ.

		Мол. кол.			
SiO ₂	63.67 ⁰ / ₀	1.061	}	1.069
TiO ₂	0.68	.008		
Al ₂ O ₃	17.92	.176	}	1.91
Fe ₂ O ₃	2.40	.015		
FeO	1.16	.016	}	
MnO	0.33	.005		
MgO	0.13	.003	}	.034
CaO	0.57	.010		
K ₂ O	4.10	.044	}	.190
Na ₂ O	6.93	.112		
Потер. 110	0.31			
Потер. пр.	1.42 (въ томъ числѣ CO ₂ 0.43)			
		<u>99.63⁰/₀</u>			

Магматическая формула:



Въ химической классификаціи горныхъ породъ Ф. Ю. Левинсона-Лессинга эти данныя соответствуютъ кварцевому трахиту. Въ полевошпатовой составной части породы 59⁰/₀ Ab и 24⁰/₀ Or со слѣдами An. На 100⁰/₀ полевого шпата: 71⁰/₀ Ab и 29⁰/₀ Or.

№ 53. Порфиръ изъ жилы на склонѣ отъ Муколь-кая къ сел. Шики (близъ перевальной тропы къ Чегему; 2-я жила, считая отъ Шики). Полевой шпатель альбитовидный, съ свѣтопреломленіемъ ниже, чѣмъ у канадск. бальзама, съ включеніями тонкихъ серицитовыхъ чешуекъ. Кварца очень мало; много хлорита; зернышки лейкоксена. Структура интерсер- тальная.

Полевой шпатель:

1) Двойникъ по карлсбадскому закону:

$$B_{1,2} \begin{cases} n_m & 23,5^0 \\ n_p & 88^0 \\ n_g & 66,5^0 \end{cases}; \quad 2V = -80^0; \quad P_1 \begin{cases} n_m & 31^0 \\ n_p & 64^0 \\ n_g & 73^0 \end{cases}$$

2) Двойникъ, карлсбад. законъ:

$$B \begin{cases} n_m & 18^\circ \\ n_p & 84^\circ; 2V_1 = -85^\circ; 2V_2 = +86^\circ. \\ n_g & 73^\circ \end{cases}$$

Порода № 53 была анализирована студ. Л. В. Барташевымъ:

	Мол. кол.		
SiO ₂	58.28%	.971	} .991
TiO ₂	1.60	.020	
Al ₂ O ₃	16.45	.161	} .185
Fe ₂ O ₃	3.82	.024	
FeO	2.50	.035	} .082
MnO	—	—	
MgO	0.56	.014	} .233
CaO	1.87	.033	
Na ₂ O	6.40	.103	} .151
K ₂ O	4.53	.048	
Пот. 110°	0.51		
Пот. пр.	2.91		
	<hr/>		
	99.43%		

Магматическая формула:

$$1.25\bar{R}O RO_2O_3 \ 5.35RO_2; \alpha = 2.5; R_2O : RO = 1.8 : 1.$$

Она указывает на нѣсколько болѣе основной характеръ породы № 53 по сравнению съ разностью № 82. Порода № 53 представляет собою химическій трахитъ Левинсона-Лесинга.

Студентомъ С. И. Томкѣевымъ былъ выдѣленъ изъ трахита № 53 посредствомъ тяжелой жидкости Тулэ и проанализированъ хлоритъ. Имъ же была сдѣлана попытка произвести количественный минералогическій расчетъ породы на основаніи своего анализа и валового анализа Л. В. Барташева.

Въ нижеслѣдующихъ столбцахъ содержатся: 1. анализъ Барташева по приведеніи къ 100⁰/о (безъ воды), 2. анализъ хлорита Томкѣева, 3. тотъ же анализъ по приведеніи къ 100⁰/о (безъ воды).

	1.	2.	3.
SiO ₂ . . .	60.42 ⁰ /о	27.29	31.47
TiO ₂ . . .	1.67	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	17.31	18.06	20.90
Fe ₂ O ₃ . . .	4.00	6.75	7.80
FeO . . .	2.62	20.13	22.30
MgO . . .	0.58	11.58	13.40
CaO . . .	1.96	1.43	1.65
Na ₂ O . . .	6.70	1.72	2.00
K ₂ O . . .	4.74	0.41	0.48
H ₂ O . . .	—	11.63	—
	<u>100.00⁰/о</u>	<u>99.00⁰/о</u>	<u>100.00⁰/о</u>

Разсчетъ:

Хлоритъ по FeO

$$\frac{2,62}{22,30} = 11,75\%$$

SiO ₂ . . .	3,70
Al ₂ O ₃ . . .	2,46
Fe ₂ O ₃ . . .	0,91
FeO . . .	2,62
MgO . . .	1,57
CaO . . .	0,19
Na ₂ O . . .	0,24
K ₂ O . . .	0,06
	<u>11,75⁰/о</u>

Титанитъ по TiO₂

SiO ₂ . . .	1,25
TiO ₂ . . .	1,67
CaO . . .	1,17
	<u>4,09⁰/о</u>

Ортоклазъ по K_2O

$$4,74 - 0,06 = 4,68\%$$

SiO_2	17,87
Al_2O_3	5,09
K_2O	4,68
	<hr/>
	27,64%

Плагиоклазъ, по Na_2O

$$6,70 - 0,24 = 6,46$$

и по CaO

$$1,96 - (0,19 + 1,17) = 0,60$$

$$\frac{6,46 \cdot 100}{11,78} = 54,90\% \text{ Al. } \frac{0,60 \cdot 100}{20,10} = 2,98 \text{ An.}$$

Альбитъ SiO_2	37,87
Al_2O_3	10,57
Na_2O	6,46
	<hr/>
	54,90% Ab.

Анортитъ SiO_2	1,29
Al_2O_3	1,09
CaO	0,60
	<hr/>
	2,98% Ab.

Плагиоклазъ SiO_2	39,16
Al_2O_3	11,66
Na_2O	6,46
CaO	0,60
	<hr/>
	57,88%

$$\frac{2,98}{57,88} = 5,15\% \text{ An.}$$

Кварцъ SiO_2 :

$$60,42 - (3,70 + 1,25 + 17,87 + 39,16) = -1,56\% \text{ } SiO_2.$$

 Fe_2O_3 :

$$4,00 - 0,91 = 3,09\% \text{ } Fe_2O_3$$

 Al_2O_3 :

$$17,31 - (2,46 + 5,09 + 11,66) = -1,90\% \text{ } Al_2O_3.$$

 MgO :

$$0,58 - 1,57 = -0,99\% \text{ } MgO$$

И т о г и:

Плагіоклазъ	57,88
Ортоклазъ	27,64
Хлоритъ	11,75
Титанитъ	4,09
	<hr/>
	101,36
+ Fe ₂ O ₃	3,09
	<hr/>
	104,45
{ SiO ₂	1,56
{ Al ₂ O ₃	1,90
{ MgO	0,99
	<hr/>
	100,00%

Неполную сходимость расчета: избытокъ Fe₂O₃ и недостатокъ Al₂O₃, MgO и SiO₂ (несмотря на слѣды кварца въ шлифѣ), можно объяснить нѣкоторымъ непостоянствомъ состава хлоритоваго вещества, что микроскопически сказывается въ измѣнчивости его окраски и двупреломленія; при выдѣленіи хлорита тяжелой жидкостью не невѣроятно фракціонированіе его въ разныхъ порціяхъ.

Что, несмотря на это обстоятельство, расчетъ, все же, близокъ къ дѣйствительности, С. И. Томкѣевъ доказалъ микроскопическимъ подсчетомъ хлорита въ шлифѣ при помощи окуляра Гиршвальда. Онъ получилъ при этомъ для хлорита цифру 11%.

№ 86'. Порфиръ со склона отъ Муколь-кая къ шоссе (третья отъ шоссе жила). Порода вполне похожа на предъидущую, но сильно кальцинирована.

Альбитъ: 1) Пог. \perp n_g 17°, 2V = — 88°, α' и $\gamma' < n$ к. бальз.

2) α' и $\gamma' < n$ к. бальз.

№ 65. Хуламскій порфиръ изъ каньона р. Шаудоръ-су. Основная масса трахитовая. Вкрапленники и микролиты альбитовиднаго полевого шпата съ тонкой двойниковой штриховкой; свѣтопрел. ниже, чѣмъ у к. бальзама.

$$\text{Вкрапленникъ: } P \begin{cases} n_m & 21^\circ \\ n_p & 70^\circ \\ n_g & 84^\circ \end{cases}; \quad 2V = -88^\circ.$$

№ 125. Хуламскій порфиръ изъ коллекции Ф. Ю. Левинсона-Лессинга 1901 года. Основная масса образована микролитами полевого шпата, аллотриоморфнымъ кварцемъ, зажатымъ въ угловатыхъ промежуткахъ между полевыми шпатами, и темнозеленой роговой обманкой.

Вкрапленники:

$$1) \quad P \begin{cases} n_m & 21^\circ \\ n_p & 76^\circ \\ n_g & 75^\circ \end{cases}; \quad 2V = -82^\circ.$$

$$2) \quad P \begin{cases} n_m & 19^\circ \\ n_p & 77^\circ \\ n_g & 77^\circ \end{cases}; \quad 2V = -82^\circ.$$

$$3) \quad P \begin{cases} n_m & 32^\circ \\ n_p & 66^\circ \\ n_g & 69^\circ \end{cases}; \quad 2V = -86^\circ.$$

4) Двойникъ по закону de l'Esterel:

$$B_{1,2} \begin{cases} n_p & 22^\circ \\ n_m & 70^\circ \\ n_g & 80^\circ \end{cases};$$

$$P_1 \begin{cases} n_m & 27^\circ \\ n_p & 70^\circ \\ n_g & 80^\circ \end{cases}; \quad 2V_1 = -70^\circ; \quad P_2 \begin{cases} n_m & 24^\circ \\ n_p & 68^\circ \\ n_g & 78^\circ \end{cases}; \quad 2V_2 = -80^\circ$$

№ 71. Джабойскій порфиръ. Изъ скалы, на которой стоитъ Джабойская башня. Трахитовая основная масса. Сильная кальцинація.

Вкрапленники:

$$\begin{array}{l}
 1) \quad P \begin{cases} n_m & 6^\circ \\ n_p & 85^\circ \\ n_g & 89-90^\circ \end{cases} ; \quad M \begin{cases} n_g & 5^\circ \\ n_m & 87^\circ \\ n_p & 89^\circ \end{cases} ; \quad P : M = 89^\circ ; \quad 2V = -48^\circ. \\
 2) \quad P \begin{cases} n_m & 20^\circ \\ n_p & 71.5 \\ n_g & 84^\circ \end{cases} ; \quad 2V = -60^\circ. \\
 3) \quad P \begin{cases} n_m & 24^\circ \\ n_p & 73^\circ \\ n_g & 74^\circ \end{cases} ; \quad 2V = +78^\circ.
 \end{array}$$

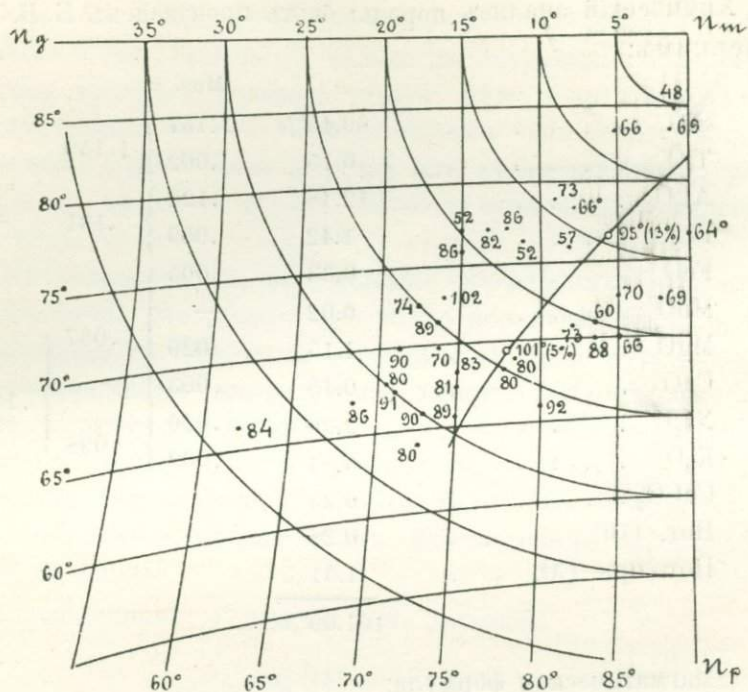
Заканчивая описаніе кератофировъ порфировой структуры, я считаю полезнымъ собрать результаты оптическаго изслѣдованія полевыхъ шпатовъ въ этихъ породахъ въ ниже слѣдующей діаграммѣ (см. на стр. 43).

Діаграмма показываетъ угловое разстояніе полюсовъ Р отъ осей опт. упругости при различныхъ $2V$ (цифры при точкахъ, обозначающихъ положеніе Р) въ случаяхъ, описанныхъ выше. Для сравненія съ нормальными альбитами на діаграмму нанесена манебахская кривая кислыхъ плагіоклазовъ.

Величина $2V$ при удаленіи Р отъ $n_m n_p$ измѣняются согласно слѣдующей табличкѣ:

Р : $n_m n_p$	$-2V$	Число точекъ.	Среднее $-2V$
0-4°	48, 69, 64, 69	4	62°
5-9	66, 73, 66, 57, 70, 60, 73, 88, 66	9	68
10-14	82, 86, 52, 60, 80, 92	6	79
15-19	52, 86, 102, 74, 89, 90, 70, 80, 91, 83, 81, 90, 89, 80	14	83
20-24	86	1	86
25-30	84	1	84

Изъ этой таблички явствуетъ, что, по мѣрѣ удаленія Р отъ $n_m n_p$, $2V$ въ общемъ увеличивается; на пути возрастанія



2V намѣчается около 10^0 отъ $n_m n_p$ нерѣзкій разрывъ, отграничивающій приблизительно аноктоклазы отъ отрицательныхъ альбитовъ.

β. Сплошной кератофиръ афировой структуры.

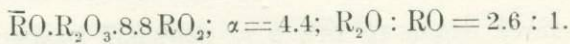
№ 43. Образецъ кератофира изъ жилы въ гранитѣ на р. Джитче-су. № 44. Гранитный роговикъ изъ контакта съ жилой Джитче-су.

Кератофиръ Джитче-су плотный, свѣтлоокрашенный, съ раковистымъ изломомъ, по внѣшнему виду удивительно напоминаетъ крымскіе кератофиры изъ Георгіевскаго монастыря. Подъ микроскопомъ онъ представляется крайне тонкозернистой породой, причемъ обнаруживаетъ составъ изъ полевого шпата (микролиты и зернышки), кварца, яркополяризующихъ слюдисто-хлоритовыхъ пленокъ и пятнышекъ и комочковъ руднаго вещества.

Химический анализ породы былъ произведенъ Б. В. Залѣскимъ:

		Мол. в.	
SiO ₂	69.45 ^{0/0}	1.157	} 1.159
TiO ₂	0.15	.002	
Al ₂ O ₃	12.48	.122	} .131
Fe ₂ O ₃	1.42	.009	
FeO	0.33	.005	} .037
MnO	0.02	—	
MgO	1.15	.029	} .135
CaO	0.15	.003	
Na ₂ O	2.26	.036	
K ₂ O	5.84	.062	} .098
CaCO ₃	6.25		
Пот. 110°	0.28		
Пот. пр.—CO ₂	1.31		
	<u>101.09^{0/0}</u>		

Магматическая формула:



Въ химической классификации Ф. Ю. Левинсона-Лессинга эти данныя отвѣчаютъ липариту (кварцевому порфиру).

Контактный гранитъ № 44 имѣетъ псевдопорфировый характеръ. Псевдовкрапленники—округленные обрывки кварца и отчасти микроклина; псевдоосновная масса — перетертые кварцъ и полевои шпатъ съ пленками серицита. Очевидно, что внѣдреніе кератофира въ гранитъ сопровождалось энергическимъ механическимъ воздѣйствіемъ на стѣнки этой послѣдней породы.

7. Интрателлурическія включенія въ Хуламскомъ кератофирѣ.

Включенія, которыя слѣдуетъ здѣсь особо отмѣтить, находятся въ обильномъ количествѣ близъ верхней поверхности Хуламскаго пласта, въ обнаженіяхъ близъ башни

Хулама. Въ большинствѣ случаевъ включенія темнаго, почти чернаго цвѣта, сплошныя, только съ отдѣльными вкрапленниками краснаго полевого шпата; рѣже встрѣчаются кристаллическизернистыя гранитовидныя включенія. Форма включеній неправильно шаровая или эллипсоидальная; размѣры отъ орѣха до кулака. Образцы включеній въ коллекціи подѣ № 66.

Микроскопическое изслѣдованіе порфировыхъ разностей показываетъ, что отчасти это болѣе или менѣе нормальные кератофиры, съ тѣмъ лишь отличіемъ, что промежутки между полевошпатовыми микролитами, вмѣсто слюдисто-хлоритовыхъ агрегатовъ, забиты рудой (фиг. 19), отчасти же—и чаще—вполнѣ оруденѣлыя видоизмѣненія, въ основной массѣ которыхъ изъ сплошной руды выглядываютъ лишь отдѣльные микролиты полевого шпата. Вкрапленники часто содержатъ кальцитъ.

Вкрапленникъ: α' и $\gamma' < n$ кан. бальзама;

$$P \begin{cases} n_m & 15^\circ \\ n_p & 75^\circ \\ n_g & 90^\circ \end{cases}; \quad 2V = +88^\circ.$$

Химическій анализъ одного оруденѣлаго включенія, выполненный студ. Н. П. Яхонтовымъ, далъ слѣдующій результатъ.

		Мол. к.
SiO ₂	30.47 ⁰ / ₁₀₀	.508
Al ₂ O ₃	9.78	.096
Fe ₂ O ₃	50.47	
FeO	0.33	
Na ₂ O	2.42	.039
K ₂ O	5.96	.063
Пот. прок.	0.84	
	<hr/>	
	100.27 ⁰ / ₁₀₀	

Согласно этому анализу включеніе состоитъ на 50⁰/₁₀₀ изъ анортотлаза и на 50⁰/₁₀₀ изъ краснаго желѣзняка. Кремневой

кислоты, впрочем, нѣсколько меньше, чѣмъ соответствуетъ анортотлазу: $(K, Na)_2OAl_2O_3 \cdot 5.1 SiO_2$ вмѣсто $(K, Na)_2OAl_2O_3 \cdot 6 SiO_2$.

Гранитовидныя включения производятъ на первый взглядъ впечатлѣніе форменныхъ ксенолитовъ, захваченныхъ кератофировой магмой изъ боковыхъ породъ при ея изверженіи. Однако, отсутствіе въ кератофировой массѣ ксенолитовъ также и юрскихъ песчаниковъ и сланцевъ, образующихъ почти безъ исключенія боковую породу б.-балкарскихъ кератофировъ, заставляеть усомниться въ ксенолитовомъ характерѣ гранитовыхъ включеній. Вѣроятно же всего, что это болѣе молодой юрскій гранитъ, производное той же кератофировой магмы, только кристаллизовавшееся на болѣе глубокихъ горизонтахъ сравнительно съ порфиоровыми разностями. Граниты мезойскаго возраста указываются по Сѣверномъ Кавказѣ А. Н. Огильви. Изв. Геол. Ком. 1913, № 1, стр. 85—86.

Минералогическій составъ гранитовиднаго включенія № 66¹: кварцъ, альбитъ, черное рудное вещество, мусковитъ, вторичный кальцитъ. Кварцъ въ промежуткахъ между идиоморфными альбитами и гранулитовый кварцъ.

Рудное вещество въ видѣ псевдоморфозъ по листоватому минералу, вѣроятно, біотиту; отчасти въ еростаніи съ мусковитомъ (фиг. 18). Количественный подсчетъ въ одномъ шлиффѣ при помощи окуляра Гиршвальда:

Кварца	36%
Альбита	51%
Руднаго вещества + мусковита	6%
Кальцита	7%
	<hr/>
	100%

Альбитъ съ тонкой двойниковой штриховкой и свѣтопреломленіемъ ниже, чѣмъ у к. бальзама.

$$1) \text{ P } \begin{cases} n_m & 20^\circ \\ n_p & 73^\circ \\ n_g & 81^\circ \end{cases}; \quad 2V = +84.$$

$$2) \text{ Пог. } \perp \text{ PM} - 16^\circ$$

$$3) \text{ Пог. } \perp n_g 12^\circ; \quad 2V = +81^\circ.$$

Интересно, что $2V$ въ этомъ альбитѣ имѣеть уже нормальный, положительный знакъ, въ противоположность отрицательнымъ альбитамъ кератофировъ.

О происхожденіи въ интрателлурическихъ включеніяхъ руднаго вещества нельзя въ настоящее время высказаться вполне опредѣленно. Противъ обжиганія въ кератофировой магмѣ говоритъ минералогическій составъ кератофировъ, присутствіе въ нихъ того же слюдисто-хлоритоваго вещества, которое, по всей вѣроятности, именно и подверглось орудѣненію во включеніяхъ. Предположеніе о вулканическихъ выбросахъ, метаморфизовавшихся въ періодъ раздѣльнаго существованія ихъ отъ магмы и въ такомъ видѣ попавшихъ снова въ эту послѣднюю, могло бы быть оправдано только спеціальными полевыми наблюденіями, на которыя прошедшимъ лѣтомъ я рѣшительно не имѣлъ времени.

2. Древнія кристаллическія породы.

а. Граниты.

Въ приведенной выше краткой характеристикѣ гранитовъ Бизингін-Балкаріи упоминалось, что, за исключеніемъ кварцевыхъ діоритовъ Уллу-агача, все б.-балкарскія гранитовыя породы имѣють приблизительно одинаковый наружный габитусъ. Тѣ же черты взаимнаго сходства всехъ этихъ породъ наблюдаются и въ деталяхъ минералогическаго ихъ состава, качественного и количественнаго, и въ ихъ микроструктурѣ. Отъ восточныхъ гранитовъ Центрального Кавказа, дарьяльскаго и ардонскаго, б.-балкарскіе граниты отличаются бѣльшей щелочностью, что минералогически выражается въ болѣе кисломъ характерѣ плагіоклазовъ, въ возрастаніи количества микроклина и въ довольно частомъ появленіи, наряду съ біотитомъ, бѣлой калийной слюды. Дарьяльскій гранитъ по бѣдности микроклиновой составляющей названъ мною плагіоклазовымъ гранитомъ, близкимъ къ кварцевымъ діоритамъ. Б.-балкарскіе граниты, напротивъ того, суть уже настоящіе граниты, гдѣ калиевый (или калинатровый) полевой шпатъ играетъ въ минералогическомъ составѣ весьма

существенную роль. Не мѣшаетъ отмѣтить, что въ б.-балкарскихъ гранитахъ, подобно какъ въ дарьяльскомъ и во всѣхъ другихъ, изслѣдовавшихся мной, совсѣмъ не встрѣчается ортоклазъ, а только микроклинь. Повидимому, ортоклазъ въ гранитахъ вообще не правило, какъ пишется въ учебникахъ, а исключение.

Граниты Бизингии-Балкарии не отличаются полной свѣжестью. Изъ полевыхъ шпатовъ почти совершенно не затронутъ процессами метаморфизаціи микроклинь. Плагіоклазы часто серицитизированы. Въ нѣкоторыхъ плагіоклазахъ, кромѣ серицита, встрѣчаются еще безцвѣтныя пятна, состоящія изъ тонкихъ чешуекъ неизвѣстной минеральной природы. Они слабо дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ; свѣтопреломленіе ихъ сильнѣе, чѣмъ у плагіоклаза; каолинномъ, поэтому, назвать ихъ нельзя.

Вслѣдствіе обогащенія гранитовъ кали въ процессѣ серицитизаціи плагіоклазовъ химическій составъ этихъ породъ въ настоящемъ ихъ видѣ долженъ уклоняться отъ начального ихъ состава послѣ кристаллизаціи изъ магмы. Имѣя въ виду это обстоятельство, я отказался отъ химическаго анализа б.-балкарскихъ гранитовъ и замѣнилъ его подсчетомъ минеральныхъ компонентовъ въ шлифахъ при помощи окуляра Гиршвальда. Недостатокъ послѣдняго метода, заключающійся въ томъ, что подсчетъ въ шлифахъ производится на очень малыхъ площадяхъ породы, компенсировался промѣромъ двухъ-трехъ шлифовъ изъ различныхъ участковъ породы. Вторичные минеральные продукты, не выходящіе обыкновенно за предѣлы того минерала, который частично они замѣщаютъ, подсчитывались вмѣстѣ съ этимъ послѣднимъ. Поэтому мусковитъ, который показанъ въ нѣкоторыхъ гранитахъ, обозначаетъ только самостоятельныя крупнокристаллическія выдѣленія этого минерала, принимающія участіе въ основной гипидіоморфной структурѣ гранита ¹⁾.

¹⁾ Слѣдуетъ настоятельно рекомендовать методъ непосредственнаго подсчета минераловъ подъ микроскопомъ и въ случаяхъ совершенно свѣжихъ кристаллически-зернистыхъ породъ. Если химическій составъ минераловъ, входящихъ въ породу, точно извѣстенъ, то этотъ подсчетъ, одновременно съ

а. Граниты Зилги-Куспарты.

№ 114. Слегка порфировидный гранит изъ утесовъ надъ сел. Куспарты. Плагіоклазъ слабо зональный, съ 15 — 20% Ап:

1) Середина кристалла развѣдена; погасаніе \perp РМ на участкахъ близъ середины 0° , въ краяхъ до -5° .

2) Зональный, среднія величины: $2V = 90^\circ$, пог. \perp n_g 5° .

Микроклинь съ измѣнчивымъ $2V$, отъ 65° до 85° . Онъ слабо пертитизированъ; заключаетъ вростки плагіоклаза, серицитизированные подобно самостоятельнымъ плагіоклазамъ.

Количественный минералогическій составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ . . .	37 %	38 %	37.5%
Микроклинь . . .	23.5	22.5	23
Плагіоклазъ . . .	27	27.5	27
Віотитъ . . .	8	6.0	7
Мусковитъ . . .	4.5	6.0	5.5
	100%	100%	100%

%-нымъ содержаніемъ минераловъ, дасть и химическій составъ породы. Если напротивъ того, химическій составъ того или другого минерала породы возбуждастъ сомнѣнія, то лучше, вмѣсто анализа всей породы, изолировать именно сомнительный минералъ и его проанализировать (допустимы при этомъ, вмѣсто полного анализа, частныя испытанія, напр., опредѣленіе однихъ только щелочей въ микроклинѣ и т. п.). Значеніе количественно-минералогическихъ подсчетовъ горныхъ породъ заключается въ томъ, что, когда въ этомъ отношеніи наберется достаточный матеріалъ, возможно будетъ осуществить рациональную классификацію горныхъ породъ по минералогическому составу. Послѣдняя же, несомнѣнно, откроетъ намъ новыя перспективы въ сферѣ вопросовъ дифференціаціи и кристаллизаціи первоисточника горныхъ породъ — огненножидкой магмы.

Ничтожныя количества апатита не приняты во вниманіе при подсчетѣ.

№ 116. Изъ обнаженій близъ сел. Зилги. Общій габитусъ и минералогическій составъ какъ у предыдущаго, только плагіоклазъ немного кислѣе и мало мусковита.

Плагіоклазъ: 1) $2V = +88^\circ$, пог. $\perp n_g 16^\circ$

2) $\left. \begin{array}{l} \gamma' = \\ \alpha' < \end{array} \right\}$ п кан. бальзама; пог. $\perp PM -10^\circ$

3) $\beta < \omega$ и ε кварца.

Эти данныя отвѣчаютъ плагіоклазу съ приблиз. 10% Ап. Микроклинъ, съ обычнымъ волнистымъ погасаніемъ, въ отношеніи $2V$ обнаруживаетъ зональность (фиг. 20).

1) $2V$ отъ -86° въ срединѣ до -65° въ краю.

2) Средина: $P \begin{cases} n_m 16^\circ \\ n_p 79^\circ \\ n_g 79^\circ \end{cases}$; $2V = -87^\circ$.

Край: $P \begin{cases} n_m 15^\circ \\ n_p 78^\circ \\ n_g 80^\circ \end{cases}$; $2V = -65^\circ$.

Плоскости оптическихъ осей и выходы n_m въ краю и въ срединѣ почти совпадаютъ.

Какъ слѣдуетъ понимать колебаніе $2V$ въ микроклинѣ? Происходитъ ли оно отъ измѣненія химическаго состава въ различныхъ участкахъ микроклина или обозначаетъ просто оптическія аномаліи? Такъ какъ, судя по сходству микроклина изъ № 116 съ анализированными микроклинами дарьяльскимъ и чурюкъ-кольскимъ, содержаніе Аб въ немъ не велико, то слѣдуетъ полагать, что и колебанія этого содержанія въ предѣлахъ одного зерна не могутъ быть значительны. Вѣроятнѣе, поэтому, наличность въ данномъ случаѣ оптической аномаліи.

Количественный составъ.

	1-й шифръ.	2-й шифръ.	Среднее.
Кварцъ	29 %	38 %	31 %
Микроклинь	22	18.5	20
Плагиоклазъ	41.5	41.5	41.5
Биотитъ	7.5	6	7
Мусковитъ	—	1	0.5
	100%	100%	100%

Средній составъ гранита изъ массива Зилги-Куспарты по даннымъ №№ 114 и 116:

Кварцъ	34 %
Микроклинь	21.5
Плагиоклазъ	34.5
Биотитъ	6
Мусковитъ	3
	100%

β. Граниты Чайнашки и Думалы.

№ 105. Крупнозернистый гранитъ изъ ущелья р. Чайнашки выше Курранана. Плагиоклазъ, отчасти зональный, съ 20—30% An:

- 1) Ядро: пог. \perp PM + 7°, пог. \perp n_p 13°, 2V = + 86°;
край: „ „ — 3°, „ „ 3°, „ = + 89°.
- 2) Двойникъ La Roc Tourné; P₁:B = 62°.

$$B_{1,2} \begin{cases} n_p & 22^\circ \\ n_m & 69.5^\circ \\ n_g & 84.5^\circ \end{cases}; \quad P_1 \begin{cases} n_m & 13^\circ \\ n_p & 84^\circ \\ n_g & 79^\circ \end{cases}; \quad 2V_1 = -70^\circ; \quad 2V = -74^\circ.$$

Количественный составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	3-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	34 ⁰ / ₁₀₀	35 ⁰ / ₁₀₀	34 ⁰ / ₁₀₀	34 ⁰ / ₁₀₀
Микроклинь	18	17.5	14	16.5
Плагиоклазъ	35	37	43	38
Біотитъ	11	9	8	9.5
Мусковитъ	2	2	1	2
	100 ⁰ / ₁₀₀	100 ⁰ / ₁₀₀	100 ⁰ / ₁₀₀	100 ⁰ / ₁₀₀

№ 31. Изъ небольшого утеса въ правомъ берегу верхній р. Чайнашки (примѣрно на линіи Чететь-джора-Рычитюбе). Плагиоклазъ, съ небольшими углами погасанія (\perp РМ не выше 5° , знакъ не ясенъ), сильно разложенный, серицитизированный. Довольно часто встрѣчаются мirmekитовыя образованія.

Количественный составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	38.5 ⁰ / ₁₀₀	28.5 ⁰ / ₁₀₀	33.5 ⁰ / ₁₀₀
Микроклинь	20.0	27.0	23.5
Плагиоклазъ	33	32	32.5
Біотитъ	8.5	12.5	10.5
	100 ⁰ / ₁₀₀	100 ⁰ / ₁₀₀	100 ⁰ / ₁₀₀

№ 102. Равномѣрнозернистый гранитъ изъ выходовъ близъ перевала у Соухъ-аузъ-баши. Плагиоклазъ, отчасти зональный, приблизительно съ 20° An:

- 1) Пог. \perp РМ около 0°
- 2) Пог. \perp РМ отъ 0° въ ядрѣ до -3° въ краю.

Количественный состав:

	1-й шлифь.	2-й шлифь.	Среднее.
Кварць	36.5%	33%	35 %
Микроклинъ	21	22	21.5
Плагиоклазъ	31.5	35	33
Биотитъ	5	5	5
Мусковитъ	6	5	5.5
	100%	100%	100%

№ 102π. Порфириовидный гранитъ оттуда же. Плагиоклазъ нѣсколько болѣе основной, съ 20—30% Ап.

- 1) Пог. \perp РМ отъ $+11^\circ$ въ ядрѣ до 0° въ краю;
- 2) Пог. \perp РМ отъ $+13^\circ$ въ ядрѣ до -1° въ краю;
- 3) Пог. \perp n_p 14° , $2V = -85^\circ$.

Количественный состав.

	1-й шлифь.	2-й шлифь.	3-й шлифь.	Среднее.
Кварць	26 %	37%	31%	31%
Микроклинъ	26.5	21	28	25
Плагиоклазъ	35	29	31	32
Биотитъ	10.5	8.5	6	8
Мусковитъ	2	4.5	5	4
	100%	100%	100%	100%

№ 103. Гранитъ оттуда же, болѣе богатый мусковитомъ, и съ плагиоклазомъ, приближающимся къ альбиту:

- 1) α' и $\gamma' < n$ кан. бальзама;
- 2) Пог. \perp n_p 16° , $2V = 90^\circ$;
- 3) $\beta < \omega$ и ε .

Количественный составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	30.5%	36%	33%
Микроклинь	25	18	21.5
Плагиоклазъ	39	34	36.5
Біотитъ	2	3	2.5
Мусковитъ	3.5	9	6.5
	100%	100%	100%

№ 89. Порфиоровидный гранитъ изъ крайняго сѣвернаго пункта Чайнашкинскаго массива—въ ущельи праваго притока Хуламскаго Черка, впадающаго въ послѣдній у Скуру (въ 1 вер. выше пересѣченія притока перевальной тропой).

Плагиоклазъ: пог. \perp РМ + 5°, пог. \perp п_p 11°,
 $2V = -82^\circ$,

каковыя данныя соотвѣтствуютъ приблизительно 25% Ап.

Количественный составъ.

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	35.5%	30.5%	33%
Микроклинь	10.5	27	19
Плагиоклазъ	45	31.5	38
Біотитъ	8	9	8.5
Мусковитъ	1	2	1.5
	100%	100%	100%

№ 26. Равномѣрнозернистый гранитъ съ лѣваго берега р. Думалы при истокѣ ея изъ ледника Уллу-аузь.

Плагиоклазъ припл. съ 15% An:

$$P \begin{cases} n_m & 10^\circ \\ n_p & 80^\circ ; 2V = + 86^\circ. \\ n_g & 89^\circ \end{cases}$$

$$\text{Микроклинь: } P \begin{cases} n_m & 16^\circ \\ n_p & 84^\circ ; 2V = - 77^\circ. \\ n_g & 75^\circ \end{cases}$$

Количественный составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	37%	34.5%	35.5%
Микроклинь	27	26.5	26.5
Плагиоклазъ	26	31	28.5
Біотитъ	5.5	5	4
Мусковитъ	4.5	3	5.5
	100%	100%	100%

Средній составъ Чайнашки-Думалинскаго гранита по дан-
нымъ №№ 105, 31, 102, 102п, 103, 89 и 26:

Кварцъ	33.5%
Микроклинь	21
Плагиоклазъ	35
Біотитъ	7.5
Мусковитъ	3
	100%

Цифры, можно сказать, совершенно тождественныя съ
полученными выше для Зилги-Куспартинскихъ гранитовъ.

γ. Мыстикямъ.

№ 57. Нормальный гранитъ.

$$\text{Плагиоклазъ: 1) P} \begin{cases} n_m 10^0 \\ n_p 83^0 \\ n_g 85^0 \end{cases}; 2V = - 81^0.$$

$$2) P \begin{cases} n_m 10^0 \\ n_p 84^0 \\ n_g 81^0 \end{cases}; 2V = - 82^0,$$

что отвѣчаетъ приблизительно 25% Ап.

Микроклинь съ $2V = - 80^0$.

Количественный составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	42%	40%	41%
Микроклинь	18	13.5	16
Плагиоклазъ	28	36	32
Биотитъ	4	4	4
Мусковитъ	8	6.5	7
	100%	100%	100%

№ 57'. Аплитъ.

Плагиоклазъ: 1) Пог. \perp PM — 13^0 .

$$2) P \begin{cases} n_m 18.5^0 \\ n_p 75^0 \\ n_g 80^0 \end{cases}; M \begin{cases} n_g 14^0 \\ n_m 76^0 \\ n_p 88^0 \end{cases}; 2V = + 83^0.$$

Данныя отвѣчаютъ около 10% Ап.

Количественный составъ:

Кварць	39.5%
Микроклинъ	17.5
Плагиоклазъ	32
Мусковитъ	11
	100%

И та, и другая разность мыстиямскаго гранита, какъ видимъ, богаты кварцемъ и мусковитомъ. Аплитъ отличается отъ нормальнаго гранита бѣльшей кислотностью плагиоклаза и отсутствіемъ біотита. Количественныя отношенія микроклина къ плагиоклазу въ обоихъ гранитахъ одинаковыя, приблизительно 1:2 (т. е. микроклина нѣсколько меньше, чѣмъ въ гранитахъ предыдущихъ массивовъ, гдѣ эти отношенія были 2:3).

δ. Уллу-агачъ.

№ 41. Кварцевый діоритъ. Рѣзко отличается отъ всѣхъ прочихъ гранитовидныхъ породъ Б.-Балкаріи почти полнымъ отсутствіемъ микроклина. Плагиоклазъ сильно зональный съ содержаніемъ An въ ядрѣ до 40% и выше.

1) Ядро: Пог. \perp РМ + 27°
Край: Пог. \perp РМ + 10°; 2V = - 80°

2) Ядро: 2V = + 83.5°
Край: 2V = - 78°

3) Ядро: Пог. \perp РМ 25°
Край: Пог. \perp РМ 17°

4) Ядро:
$$P \begin{cases} n_m 18^\circ \\ n_p 72^\circ \\ n_g 86^\circ \end{cases}; 2V = + 76^\circ.$$

Сдвигъ оптич. осей: $n_g : A = 40.5^\circ$; $n_g : A' = 35.5^\circ$.

5) Ядро:
$$P \begin{cases} n_m 33^\circ \\ n_p 77^\circ \\ n_g 60^\circ \end{cases}; 2V = + 86^\circ.$$

Благодаря тому обстоятельству, что порода № 41 очень крупнозерниста и легко дезагрегируется, распадаясь въ щебень, изготовить изъ нея достаточно большіе шлифы, пригодные для минералогического подсчета, было затруднительно. Нижеслѣдующія цифры, относящіяся къ слишкомъ малымъ площадямъ породы, не могутъ, поэтому, претендовать на особенную точность.

Количественный составъ:

	1-й шлифъ.	2-й шлифъ.	3-й шлифъ.	Среднее.
Кварцъ	47%	35%	34%	38%
Микроклинь	4.5	4	1.5	3
Плагиоклазъ	38.5	55	57.5	50
Биотитъ	11.5	4	7	8
Роговая обманка	1.5	2	—	1
	100%	100%	100%	100%

№ 42. Аплитъ. Изъ жилы $\frac{1}{2}$ арш. мощности у тропы на лѣвомъ берегу долины Джитче-су.

Плагиоклазъ съ 15% Ап:

$$1) \begin{cases} n_m & 14^\circ \\ n_p & 77^\circ \\ n_g & 89^\circ \end{cases}; \quad 2V = +87^\circ; \quad 2) \quad 2V = +89^\circ.$$

Микроклинь, карлсбадскій двойникъ:

$$V_{1,2} \begin{cases} n_m & 19.5^\circ \\ n_p & 71^\circ \\ n_g & 87.5^\circ \end{cases}; \quad P_1 \begin{cases} n_m & 11^\circ \\ n_p & 80^\circ \\ n_g & 86^\circ \end{cases}; \quad 2V_1 = -81^\circ.$$

Количественный составъ.

Кварцъ	39%
Микроклинь	29
Плагиоклазъ	28
Биотитъ	1
Мусковитъ	3
	100%

Въ сравненіи съ нормальной породой Уллу-агача, кварцевымъ діоритомъ № 41, аплитъ № 42 весьма сильно обогащенъ микроклиномъ. Въ первой породѣ отношеніе микроклина къ плагиоклазу приблизительно 1:15, во второй 1:1. Полная противоположность тому, что мы видѣли сейчасъ на Мыстикямъ.

в. Кристаллическіе сланцы.

При изслѣдованіи гнейсовъ и другихъ кристаллическихъ сланцевъ Б.-Балкаріи мнѣ не удалось собрать такихъ фактовъ, которые могли бы служить къ выясненію первоначальнаго субстрата этихъ глубоко метаморфизованныхъ горныхъ породъ.

Врядъ ли, конечно, можно сомнѣваться въ томъ, что въ построеніи ихъ принялъ участіе какъ осадочный, такъ и изверженный матеріалъ.

Къ сожалѣнію, однако, индивидуальныя черты того и другого матеріала успѣли уже основательно стереться въ процессахъ метаморфизаціи, регіональной, а, можетъ быть, и контактной, и въ однородной гнейсовой толщѣ трудно узнать въ настоящее время, гдѣ кончаются ортогнейсы, бывшіе граниты, и гдѣ начинаются парагнейсы, бывшіе глинистые и т. п. сланцы.

Минералогическій составъ гнейсовъ съ качественной стороны не отличается отъ состава гранитовъ: кварць, микроклинъ, олигоклазъ, біотитъ и отчасти мусковитъ. Количественныя отношенія трудно учесть вполне точно, такъ какъ при послойномъ расположеніи матеріала они сильно мѣняются въ разныхъ участкахъ породы.

Общее впечатлѣніе такое, что, по сравненію съ гранитами, гнейсы богаче кварцемъ и бѣднѣе микроклиномъ. Въ гнейсѣ изъ верховій Джитче-су (№ 104), показавшемся мнѣ наиболѣе однороднымъ изъ всѣхъ наблюдавшихся въ Бизингіи-Балкаріи, минеральный подсчетъ въ шлифѣ далъ такіе результаты:

Кварць	44%
Микроклинь	11
Плагіоклазъ	37.5
Біотитъ	6.5
Мусковитъ	1
	100%

Понятно, что такая порода могла получиться путем перекристаллизации какъ кислаго эруптива, такъ и подходящаго осадочнаго сланца.

Изъ всѣхъ петрографическихъ образований, развитыхъ въ области кристаллическихъ сланцевъ Б.-Балкарии, наибольшій интересъ представляютъ породы массивнаго габитуса. Судя по всему ихъ облику и по ихъ микроструктурѣ, онѣ представляютъ собою дериваты сосѣдней гранитной магмы. Свойственная нѣкоторымъ изъ нихъ слишкомъ большая наклонность къ порфиробластовому и гломеробластовому сложенію свидѣтельствуетъ, однако, что процессы перекристаллизации въ твердомъ состояніи, формировавшіе окружающіе гнейсы, задѣли отчасти также и эти массивныя породы.

№ 36. Кварцевый діоритъ изъ гнейсовъ Шаумишки (въ высотахъ противъ устья р. Кучме-су). Среднезернистая горная порода, состоящая изъ кварца, микроклина, плагіоклаза, біотита и титанита. Кварць образуетъ часто крупныя мозаичныя скопленія изъ мелкихъ зеренъ. Микроклинь содержится въ небольшомъ количествѣ, въ видѣ порфиробластическихъ зеренъ, облекающихъ плагіоклазъ и другіе компоненты. Оптическія данныя:

$$P \begin{cases} n_m & 11^\circ \\ n_p & 84^\circ \\ n_g & 81^\circ \end{cases}; \quad 2V = -82^\circ.$$

Плагіоклазъ зональный, съ 25—50% An; онъ всегда идиоморфенъ. Въ зернѣ съ повторной зональностью опредѣлено:

Ядро: пог. \perp PM + 30°.

$$P \begin{cases} n_m & 28.5^\circ \\ n_p & 80^\circ \\ n_g & 63.5^\circ \end{cases}; \quad M \begin{cases} n_g & 25^\circ \\ n_m & 66^\circ \\ n_p & 83^\circ \end{cases}; \quad 2V = +84^\circ.$$

Промежуточная зона: пог. \perp PM = + 7°.

$$P \begin{cases} n_m & 11^\circ \\ n_p & 87^\circ \\ n_g & 80.5 \end{cases}; \quad M \begin{cases} n_g & 8^\circ \\ n_m & 82^\circ \\ n_p & 90^\circ \end{cases}; \quad 2V = -83^\circ.$$

Край: пог. \perp PM + 17°.

$$P \begin{cases} n_m & 16^\circ \\ n_p & 99^\circ \\ n_g & 84^\circ \end{cases}; \quad M \begin{cases} n_g & 14.5^\circ \\ n_m & 76^\circ \\ n_p & 89^\circ \end{cases}; \quad 2V = -87^\circ.$$

Отсюда содержание An: въ ядрѣ 45%, въ промежут. зонѣ 25%, въ краю 35%.

Количественныя отношенія:

Кварцъ	24.5
Микроклинъ	9.5
Плагиоклазъ	50
Біотитъ	15
Титанитъ	1
	100%

№ 38. Аплитъ, образующій въ предыдущей породѣ прожилокъ около 1½ вершка мощности. Микроструктура порфириовидная, причемъ вкрапленниками служатъ кристаллы микроклина. Микроклинъ, слегка пертитизированный, отчасти съ положительнымъ знакомъ.

$$1) \quad P \begin{cases} n_m & 15^\circ \\ n_p & 80^\circ \\ n_g & 80^\circ \end{cases}; \quad 2V + 87^\circ \text{ (по 2 выходамъ).}$$

2) Зональный:

$$\text{ядро: } P \begin{cases} n_m & 13^\circ \\ n_p & 84^\circ \\ n_g & 79^\circ \end{cases}; \quad 3V = + 83^\circ$$

$$\text{край: } P \begin{cases} n_m & 7^\circ \\ n_p & 84^\circ \\ n_g & 84^\circ \end{cases}; \quad 2V = - 78^\circ.$$

Плагіоклазъ съ 10% An:

$$M \begin{cases} n_g & 11^\circ \\ n_m & 81^\circ \\ n_p & 87^\circ \end{cases}; \quad 2V = + 82^\circ.$$

Количественный составъ:

Кварцъ	32 %
Микроклянь	38.5
Плагіоклазъ	28
Біотитъ	1.5
	100%

Согласно съ этими данными аплитъ № 38 представляетъ собою породу, наиболѣе богатую микроклиномъ изъ всѣхъ б.-балкарскихъ гранитовыхъ породъ. Отношеніе микроклина къ плагіоклазу равно приблизительно 3 : 2.

№ 39. Діоритовидный лампрофиръ изъ гнейсовъ Уллу-Агача. Микроструктура порфировидная, но съ малымъ количествомъ основной массы, богатой біотитомъ, зажатой между кристаллами идиоморфнаго плагіоклаза. вмѣсто основной массы послѣдній погруженъ иногда въ крупныя выдѣленія микроклина. Рудныхъ образований нѣтъ.

Плагіоклазъ зональный:

1) Пог. I РМ	отъ + 35°	въ ядрѣ	до + 6°	въ краяхъ.
2) " " "	+ 30	" "	+ 10	" "
3) " " "	+ 23	" "	+ 20	" "
4) " " "	+ 30	" "	+ 7	" "

Количественный составъ:

Кварцъ	3%
Микроклинъ	6
Плагіоклазъ	56
Биотитъ	35
	100%

Объясненіе таблицъ ¹⁾.

I.

Фиг. 1. Контактъ юрскихъ сланцевъ и известняковъ на лѣвомъ берегу р. Черка къ сѣверу отъ сел. Зилги. Стр. 3.

Фиг. 2. Гранитовый массивъ Зилги. Сѣверная его часть; у подножія гранита сел. Зилги. На заднемъ планѣ изъ тумана выступаетъ известковая гряда. Стр. 3.

Фиг. 3. Гранитовая гора Чупро-баши. Видъ изъ урочища Думала. Стр. 12.

Фиг. 4. Гранитовый обрывъ и осыпь подъ нимъ на Мыстикамъ. Стр. 13.

II.

Фиг. 5. Общій видъ пластовыхъ диабазовыхъ и кератофировыхъ жилъ въ долинѣ р. Бизингійскаго Черка. Стр. 6.

Фиг. 6. Хуламскій кератофировый пластъ, видъ съ юга, съ высотъ правого берега р. Черка. Стр. 8.

III.

Фиг. 7. Деталь фигуры 5. Сѣверное продолженіе нижней изъ жилъ, выступающихъ надъ шоссе. Стр. 6.

¹⁾ Микрофотографіи исполнены студентами Петр. Политехн. Инст. П. А. Волковымъ и В. С. Сырокомскимъ. В. С. Сырокомскому же принадлежатъ фотографіи фиг. 3, 4 и 10; фотографіи фиг. 5 и 6—съ негативовъ І. М. Кучука.

Фиг. 8. Другая деталь фигуры 5. Сблужающая жила диабазы в сланцах-песчаниках близ сел. Тубенель. Стр. 7.

Фиг. 9. Шаровая отдельность в мандельштейне у сел. Джабоя. Стр. 22.

Фиг. 10. Кератофировая жила в граните на р. Джитче-су. Стр. 10.

IV.

Фиг. 11. Хуламский кератофировый пласт. Вид с юга, с более близкого расстояния, чем на фиг. 6. Стр. 8.

Фиг. 12. Деталь строения Хуламского порфира. Мелкая складчатость в краевой верхней зоне пласта. Стр. 9.

Фиг. 13. Разрѣз Хуламского пласта вкрьсть простирания в лѣвомъ берегу р. Черка. Плитняковая отдельность. Стр. 8.

Фиг. 14. Разрѣз Хуламского кератофирового пласта вкрьсть простирания в правомъ берегу р. Черка. Столбчатая отдельность. Стр. 8.

V.

Фиг. 15. Выход лавы близ Чегеть-Джора. Стр. 16.

Микрофотографіи:

Фиг. 16. Псевдоморфозы кварца по полювому шпату в окварцеванномъ кератофирѣ. Стр. 29.

а) Простой свѣтъ.

б) Поляризованный свѣтъ.

Фиг. 17. Кератофиръ съ вершины Муколь-Кая. Проростаніе и зональность в корродированномъ-округленномъ двойникѣ апортклязъ-альбитового полевого шпата. Поляриз. свѣтъ. Стр. 30.

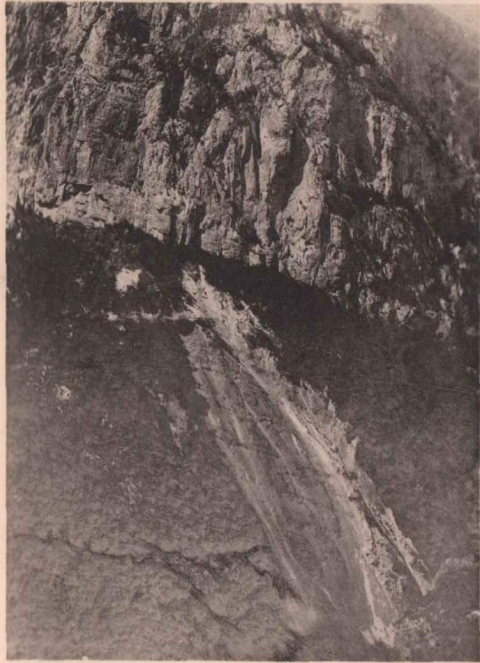
Фиг. 18. Интрателлурическое включеніе в Хуламскомъ кератофирѣ: оруденѣлый гранитъ. Простой свѣтъ. Стр. 46.

Фиг. 19. Интрателлурическое включеніе в Хуламскомъ кератофирѣ: оруденѣлый порфиръ. Простой свѣтъ. Стр. 45.

Фиг. 20. Слѣды зональности в микроклинѣ гранита № 116. Стр. 50.

Примѣчаніе къ Геологической картѣ.

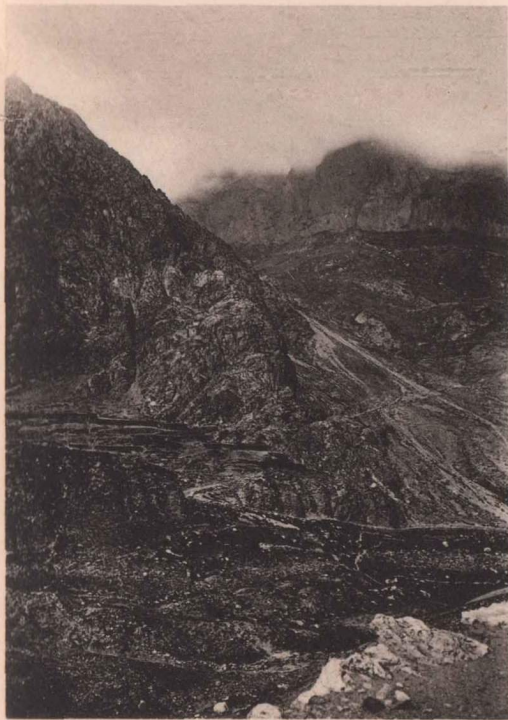
Топографическая основа вычерчена студ. Ф. Г. Бирюковымъ по 1-верст. картѣ Главнаго Штаба. Въ накладной ея части (на прозрачной бумагѣ) горизонталы оставлены приблизительно черезъ одну.



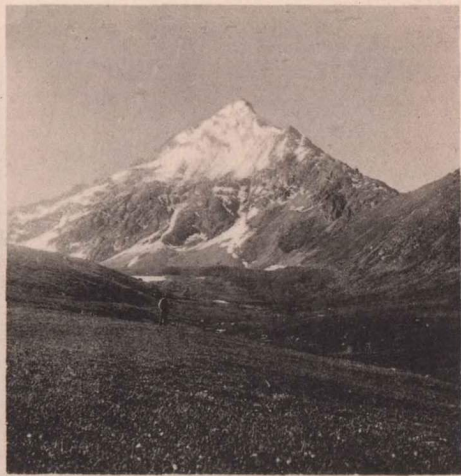
1



4



2



3



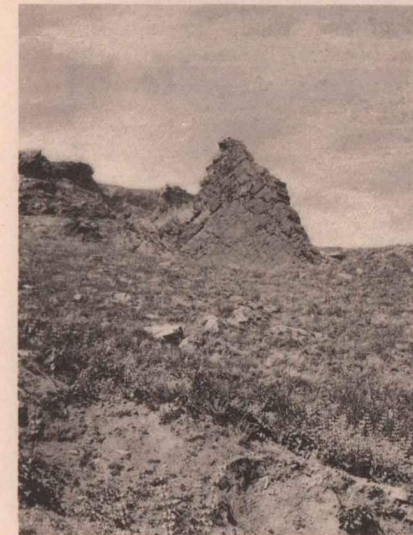
5



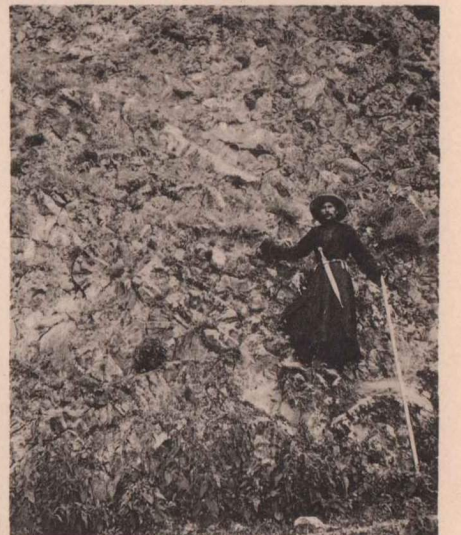
6



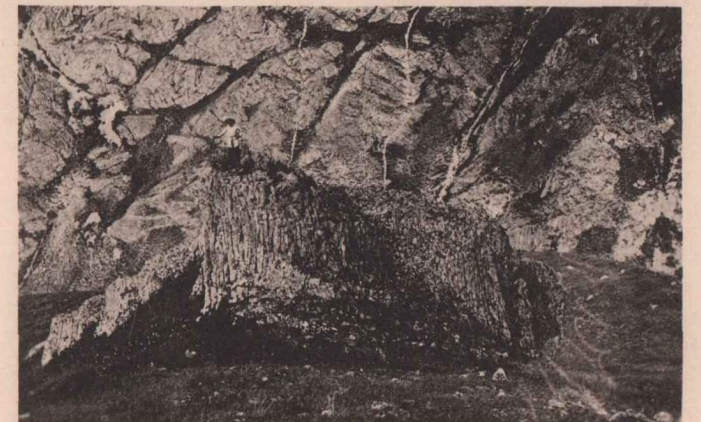
7



8



9



10



11



12



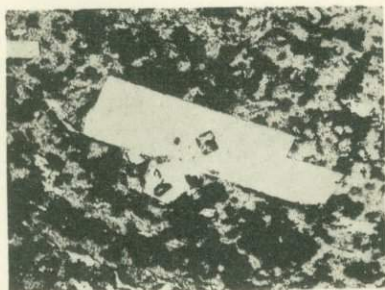
13



15



14



16a



16b



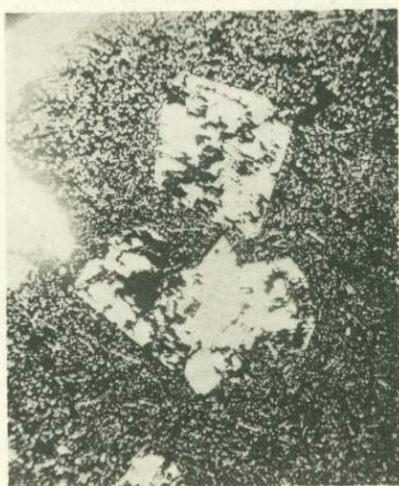
17



20



18



19

A petrographical Characteristic of Bizingy and Balkar in the Central Caucasus ¹⁾

By D. Belankin.

(Summary).

As it is illustrated by the geological map, in the district of Bizingy and Balkar (the basin of Tscherek-river, Northern Caucasus) are associated upper jurassic limestones, middle and lower jurassic slates and sandstones, ancient granites and gneisses, and tertiary lavas of the Kasbek type.

Amidst the jurassic sandstones and schists there are many outcrops of intrusive rocks: diabases and keratophyres. These outcrops mostly form bedded veins (sills), rarely cutting veins (dykes).

The diabases of Bizingy and Balkar are represented by the albitic, orthoclasic and labradoric varieties; the last ones have partly as primary constituents zeolithes-analcite and natrolithe. There are also coarse-grained diabases, porphyries and amygdaloidal basalts.

The keratophyres are of compact and porphyritic structure. The phenocrysts in the porphyritic rock belong to the soda- and potash-bearing feldspars, albite and anorthoclase. The albite is generally marked by a negative angle of the optical axes.

The keratophyres near Hulam carry intratelluric inclusions of granite and porphyry rich in ore; the porphyry of the inclusions consists, as it is demonstrated by the chemical analysis, of 50% of soda-potash-feldspar and 50% of red iron ore.

¹⁾ Переводъ И. А. Преображенскаго.

The granites of Bisiny and Balkar are developed in three separate massives: 1) Zilgy—Kusparty; 2) Tshinashky—Dumala; 3) Ulluagatch—Mystikam. The feldspar of the granites is microcline (not orthoclase) and oligoclase, rarely albite or andesine.

The granites have the following quantitative mineralogical composition:

	Zilgy-Kusparty.	Tshinashky-Dumala.	Mysttkiam.		Ulluagatch.	
			Normal.	Aplite.	Normal.	Aplite.
Quarz	34,0 ⁰ / ₀	33,5 ⁰ / ₀	41,0 ⁰ / ₀	39,5 ⁰ / ₀	38,0 ⁰ / ₀	39,0 ⁰ / ₀
Microcline	21,5	21,0	16,0	17,5	3,0	29,0
Plagioclase	34,5	35,0	32,0	32,0	50,0	28,0
Biotite	6,0	7,5	4,0	—	8,0	1,0
Muscovite	3,0	3,0	7,0	11,0	—	3,0
Amphibole	—	—	—	—	1,0	—

The table shows that there is no direct relation between the quantity of microcline and of plagioclase in the aplite and in the neighbouring rock (Ulluagatch, Mystikam).

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	Стр.
Вступленіе	
I. Обнаженія	1
1. Горныя породы юрскаго возраста.	
а. Осадки	3
б. Изверженныя породы (діабазы, кератофиры)	6
2. Граниты и кристаллическіе сланцы.	
а. Граниты	11
б. Кристаллическіе сланцы	14
3. Новѣйшія изверженныя породы третичнаго возраста	1
I. Лабораторное изслѣдованіе	17
1. Юрскія изверженныя породы.	
а. Діабазы.	
а. Районъ Тубенеля	18
б. Окрестности Джабоя	22
в. Балкарія	24
г. Думала	26
б. Кератофиры	28
а. Примѣры кератофировъ съ порфировой структурой	30
б. Сплошной кератофиръ афировой структуры	43
в. Интрателлурическія включенія въ Хуламскомъ кератофирѣ	44
2. Древнія кристаллическія породы.	
а. Граниты	47
а. Граниты Зилги-Куспарты	49
б. Граниты Чайнашки и Думалы	51
в. Мыстикямъ	56
г. Уллу-Агачъ	57
б. Кристаллическіе сланцы	59
Объясненіе таблицъ	63
Англійское резюме	65

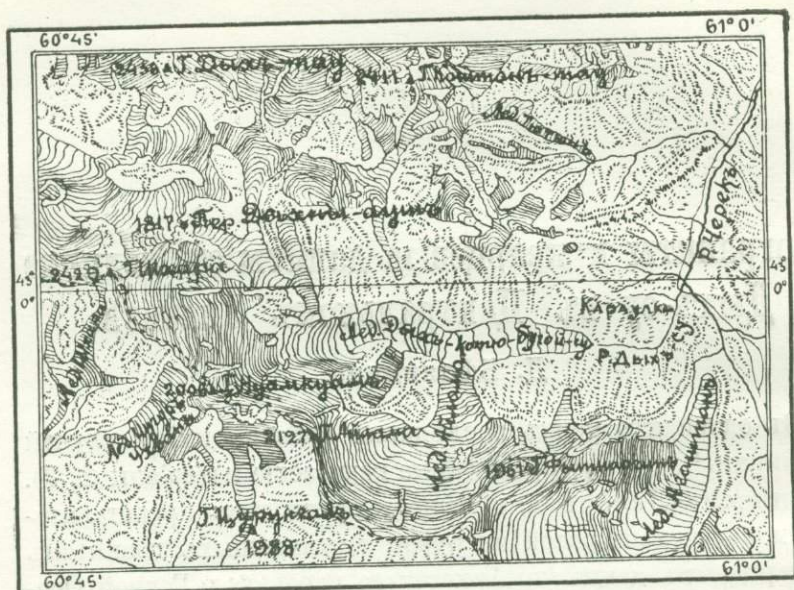
Неограниты и кварцевые дациты съ ледника Дыхъ-су въ Центральномъ Кавказѣ.

Д. Бѣлянкина.

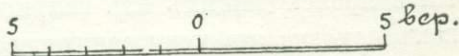
Въ одной изъ моихъ послѣднихъ работъ я имѣлъ случай упоминать ¹⁾, что, разбирая старые кавказскіе матеріалы Ф. Ю. Левинсона-Лессинга, я нашелъ среди нихъ представитель молодой кавказской интрузіи, аналогичныхъ гранитамъ и кварцевымъ дацитамъ Архотскаго перевала и Горной Осетіи и происходящихъ изъ валуновъ ледника Дыхъ-су. Такъ какъ находка эта меня заинтересовала и такъ какъ лѣтомъ прошедшаго года мнѣ довелось экскурсировать на Кавказѣ въ бассейнѣ р. Черема неподалеку отъ ледника Дыхъ-су, то я воспользовался этимъ обстоятельствомъ и посѣтилъ ледникъ. Надежда моя — открыть коренное мѣсторожденіе гранитовъ и кварцевыхъ дацитовъ въ берегахъ ледника, подобно тому, какъ это сдѣлано было мною въ Горной Осетіи, — къ сожалѣнію, не оправдалась. Зато мнѣ удалось сорвать въ моренѣ ледника какъ образцы самихъ интрузивныхъ породъ и включеній въ нихъ, такъ и контактные породы, метаморфизованныя подъ вліяніемъ гранитово-дацитово-интрузивной интрузіи.

Ближайшій обитаемый пунктъ, откуда совершаются экскурсіи на ледникъ Дыхъ-су, ветеринарная будка при слияніи Дыхъ-су съ Балкарскимъ Черемомъ. Хотя разстояніе отсюда до ледника небольшое, однако, путешествіе здѣсь, при полномъ почти отсутствіи тропы, довольно затруднительно. Приходится все время лавировать среди камней или

¹⁾ Къ петрографіи Архотскаго тоннеля. Стр. 21, примѣч. Въ «Геолог. изслѣд. въ обл. перевальн. ж. д. черезъ Кавк. хребетъ. СПб. 1914».



Насштабъ



цѣпляться по скаламъ, часто надъ самой рѣкой. Ледникъ очень красивъ; онъ спускается весьма низко въ долину Дыхъ-су. Отсюда къ нему навстрѣчу поднимаются густые лѣса, образуя величественную зеленую раму къ его бѣлоснѣжному полю. Вдали вырисовываются блестящія на солнцѣ вершины Шхара и окружающихъ горъ. Самъ ледникъ, при его ничтожномъ паденіи, при его чистотѣ и отсутствіи крупныхъ трещинъ, производитъ впечатлѣніе мощной застывшей рѣки. Если бы была проведена сюда отъ ветеринарной караулки мало-мальски сносная дорожка, то несомнѣнно, что ледникъ посѣщался бы весьма усердно туристами. Во время моей однодневной экскурсіи я успѣлъ пройти по леднику до впаденія въ него съ правой стороны бокового ледника Айлама; этотъ пунктъ представленъ на фотографіи фиг. 1.

Неограниты и дациты, вмѣстѣ съ контактными породами: пятнистыми сланцами и перекристаллизованными древними гранитами, покрываютъ на пройденномъ мною разстояніи поверхность ледника Дыхъ-су. Близъ устья

л. Айлама количество ихъ постепенно уменьшается и противъ Айлама сходитъ совершенно на-нѣтъ. Такъ какъ перечисленныхъ мною породъ не наблюдается ни въ скалахъ, окаймляющихъ ледникъ Айлама, ни въ моренномъ матеріалѣ послѣдняго, то остается предполагать, что породы эти доставлены на Дыхъ-су поддонной мореной ледника Айлама.

Неогранитъ съ ледника Дыхъ-су представляетъ собою свѣтлую мелкозернистую породу; онъ пронизанъ часто прожилочками, состоящими изъ сплошного черного турмалина. При раскалываніи валуновъ съ такими прожилками по плоскости прожилка получаютъ недурные штуфики: гранитъ съ коркою турмалина.

Микроскопическому изслѣдованію мною подвергнуть былъ образецъ гранита изъ коллекціи Ф. Ю. Левинсона-Лессинга № 93. Минералогическій составъ его: кварцъ, калина-тровый полевой шпатъ, плагіоклазъ, біотитъ.

Калина-тровый полевой шпатъ въ кристаллахъ меньшаго размѣра, чѣмъ плагіоклазы, и въ промежуткахъ между плагіоклазами. По габитусу своему онъ производитъ впечатлѣніе обыкновеннаго ортоклаза или санидина. Умѣренный 2V и оптическія аномаліи у этого полевого шпата побуждаютъ меня, однакоже, называть его апортоклазомъ. Отсутствие полисинтетической двойниковой штриховки и пертитизаціи. Оптическія данныя:

$$1) \begin{array}{l} \nearrow n_m \ 11^\circ \\ P \text{---} n_p \ 84^\circ \\ \searrow n_g \ 81^\circ \end{array} ; \quad 2V = -47^\circ.$$

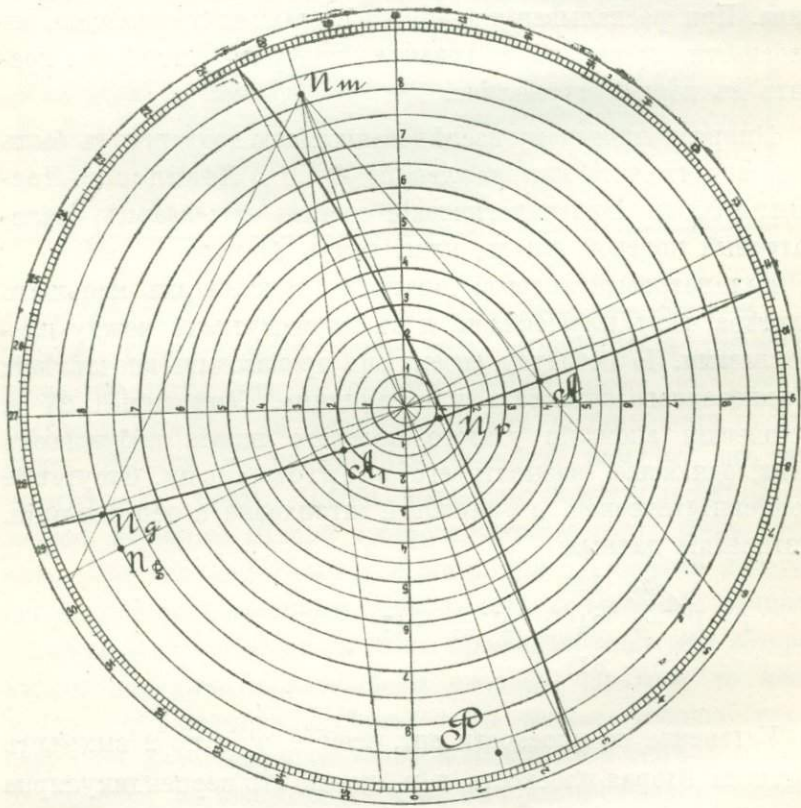
Установка по плоскости опт. осей $n_g n_p$ и по 2 выходамъ опт. осей. Вторая плоскость, $n_m n_p$, не вполне перпендикулярна первой; полюсъ ея, n_p , съ полюсомъ n_g , принятымъ въ нашей установкѣ, не совпадаетъ на 5° .

$$2) \begin{array}{l} \nearrow n_m \ 14^\circ \\ P \text{---} n_p \ 85^\circ \\ \searrow n_g \ 77^\circ \end{array} ; \quad 2V = -54^\circ.$$

Установка какъ въ первомъ зернѣ. $n_g : n_p = 3^\circ$; $P - n_g = 77^\circ$.

3) $2V = -52^\circ$.

4) Наболѣе рѣзко выраженное расхождение осей оптической упругости. Позволю себѣ воспроизвести здѣсь рабочую діаграмму, ясно показывающую, что данныя расхожденія лежатъ несомнѣнно внѣ погрѣшностей наблюденія.



$n_g : n_p$:										Среднее:
$106\frac{1}{2}^\circ$,	$107\frac{1}{2}$,	$109\frac{1}{2}$,	$105\frac{1}{2}$,	$109\frac{1}{2}$,	107,	$108\frac{1}{2}$,	110,	109		108°
7° на себя,	9,	$10\frac{1}{2}$,	$8\frac{1}{2}$,	6,	7,	8,	7,	6		8°
A_1 40° ,		41,	$40\frac{1}{2}$							} -62°
A_2 $337\frac{1}{2}^\circ$,		$339\frac{1}{2}$,	$337\frac{1}{2}$,							

		n_m n_p :	Среднее
24°	28, 28, 27, 27, 24, 24,	27, 23 ^{1/2} , 22, 23, 25	25°
11° на себя,	8, 8, 9, 9, 10, 10 ^{1/2} ,	10, 9, 8, 9, 10	9 ^{1/2} °

Спайность по P:

		Среднее
104°	3° отъ себя, 3, 1, 3, 3	104°
		3°

$$P \begin{cases} n_m & 11^\circ \\ n_p & 81^\circ \\ n_g & 85^\circ \end{cases}, 2V = -62;$$

$$P - n_g \ 78^\circ; n_g : n_g = 7^\circ$$

Плагиоклазъ зональный, отчасти съ ритмическимъ погасаніемъ, съ среднимъ содержаніемъ анортита около 30—35%.

Пог. \perp РМ отъ $+5^\circ$ въ краю до $+20^\circ$ въ срединѣ зерна. $2V$ отъ -89° въ краю до $+79^\circ$ въ срединѣ; -82° въ одной изъ промежуточныхъ зонъ.

Біотитъ образуетъ идиоморфныя въ общемъ таблички, аллотриоморфныя только относительно плагиоклаза.

Все составныя части гранита свѣжи; не замѣтно и какихъ-либо слѣдовъ механическихъ воздѣйствій на эту породу. Фиг. 5 даетъ микроскопическую ея картину.

Кварцевые дациты по внѣшнему виду мало отличаются отъ гранитовъ; въ нихъ нѣтъ крупныхъ вкрапленниковъ и основная масса, хотя тонкокристаллическая, не спускается до степени плотной. Постепенные переходы микроструктурнаго характера между тѣми и другими породами представлены на микрофотографіяхъ 5—7.

Фиг. 5. Гранитъ.

Фиг. 6. Грано-дацитъ.

Фиг. 7. Дацитъ.

Гранитъ и дацитъ встрѣчаются иногда въ одномъ и томъ же валунѣ; тогда гранитъ образуетъ обыкновенно включенія въ дацитѣ, подобно тому, какъ это изображено на фиг. 3.

Контактные сланцы, въ большомъ изобиліи сопровождающіе третичныя породы въ моренѣ Дыхъ-су, уплотнены, въ свѣжѣмъ изломѣ синеватаго цвѣта; при вывѣтриваніи съ поверхности бѣлѣютъ и принимаютъ пятнистый видъ (фиг. 4). При ударѣ издаютъ металлическій звукъ. Главныя составныя части контактныхъ сланцевъ, распознаваемыя подъ микроскопомъ: зернышки кварца, сохранившія отчасти свой обломочный характеръ; пленки серицита; хлоритовидные, крайне слабо двупреломляющіе агрегаты; углистое вещество.

Контактные граниты на ледникѣ Дыхъ-су — явленіе, впервые наблюдавшееся мною въ мѣсторожденіяхъ молодой кавказской интрузіи. Подобно вообще древнимъ гранитамъ Балкаріи эти породы крупнозернисты, слегка порфировидны, свѣтлоокрашены. Въ то же время въ нихъ видны явственные слѣды перекристаллизаціи въ твердомъ состояніи. Кварцъ превращенъ въ мозаику изъ болѣе мелкихъ зеренъ; полевой шпатъ распался отчасти въ агрегатъ изъ мелкихъ зеренъ и кристалликовъ; весьма тонкіе агрегаты біотита занимаютъ также и мѣста первоначальныхъ болѣе крупныхъ выдѣленій этого минерала. Представленіе о контактной перекристаллизаціи полевого шпата и біотита даетъ фиг. 8. На фиг. 2 изображенъ въ натуральную величину обломокъ, состоящій наполовину изъ дацита и наполовину изъ древняго контактнаго гранита.

Микроскопическое изслѣдованіе полевошпатовой части контактнаго гранита въ образцахъ № 111 и № 112 съ цѣлію выяснить вопросъ, не могла ли контактная перекристаллизація дать начало и въ контактной породѣ тому аортотеклазовому калинатровому полевому шпату, который составляетъ особенность минералогическаго состава интрузивнаго тѣла, не привело къ положительнымъ результатамъ. Всѣ зерна, которыя удалось мнѣ изслѣдовать, оказались, по видимому, кислыми плагіоклазами (олигоклазами).

№ 111.

1) $2V = -84^\circ$.

2) $2V = -74^\circ$.

$$3) 2V = -83^\circ; \text{ пог. } \perp n_g 5^\circ.$$

$$4) 2V = -70^\circ \text{ (по выходу одной опт. оси);}$$

$\gamma' < \varepsilon'$, $\alpha' < \omega$. Эти данные указывают, какъ будто, на калина-
натровый полевой шпатъ, но γ' опредѣленно больше n ка-
надскаго бальзама.

$$5) \gamma' \text{ и } \alpha' > n \text{ кан. бальзама}$$

$$6) \gamma' > n, \alpha' = n \text{ кан. бальзама.}$$

№ 112.

$$1) \begin{array}{l} P \begin{cases} n_m 18^\circ \\ n_p 90^\circ \\ n_g 72^\circ \end{cases} ; 2V = +87^\circ. \end{array}$$

$$2) \begin{array}{l} P \begin{cases} n_m 18^\circ \\ n_p 86^\circ \\ n_g 78^\circ \end{cases} ; 2V = -84^\circ; \end{array}$$

свѣтопреломленіе выше, чѣмъ у кан. бальзама.

Кромѣ контактныхъ образований въ той коллекціи гор-
ныхъ породъ, которую собралъ на своей поверхности лед-
никъ Дыхъ-су изъ неизвѣстнаго намъ пока гранодацитоваго
массива, обращаютъ на себя вниманіе валуны гранита и
дацита съ включеніями постороннихъ породъ. Включенія
темнаго цвѣта, отчасти плотные роговики, отчасти болѣе кру-
пнокристаллическія видоизмѣненія. Минералогическій составъ,
распознаваемый подъ микроскопомъ: кварцъ, плагіоклазъ,
біотитъ. Въ хорошо окристаллизованныхъ включеніяхъ на-
блюдается наклонность къ порфировой структурѣ, приче-
мъ вкрапленниками являются листочки біотита, а основная масса
состоитъ изъ зернышекъ кварца и плагіоклаза (отчасти
идіоморфнаго). Повидимому, большинство включеній можно
производить отъ сланцевъ путемъ перекристаллизаціи ихъ
подъ контактнмъ воздѣйствіемъ включающей ихъ интрузив-
ной массы.

Горныя породы съ ледника Дыхъ-су, сейчасъ описанныя,
даютъ намъ представленіе не только о петрографической
природѣ новаго мѣсторожденія молодой кавказской интру-

зии, но, по аналогіи съ Осетинскими и Хевсурскими выходами, и о геологическомъ его характерѣ. Мѣсторожденіе представляетъ, по всей вѣроятности, небольшой массивъ. Магма, виѣдрившаяся на нѣкоторой глубинѣ подѣ поверхностью въ пограничную зону древнихъ гранитовъ и аспидныхъ сланцевъ, образовала при своей кристаллизаціи сначала граниты; вслѣдствіе новаго притока магмы граниты были отчасти разрушены и въ видѣ обломковъ включены въ закристаллизовавшіеся изъ новаго притока дациты. Боковыя породы одѣваютъ массивчикъ контактной корою. Обломки этихъ породъ, попавшіе въ магму, вслѣдствіе низкой сравнительно температуры послѣдней не подверглись оплавленію, но они испытали сильную перекристаллизацію и даже, можетъ быть, минералогическое уподобленіе при посредствѣ H_2O выше критической температуры послѣдней.

Мѣсторожденіе Дыхъ-су не является единственнымъ для молодой интрузіи въ бассейнѣ р. Черека. Валунъ кварцеваго дацита, какъ указывается въ печатаемомъ одновременно „Опытѣ петрографической характеристики Бизингіи и Балкарии“, я находилъ въ моренѣ ледника Уллу-аузы; сюда они могли попасть изъ какого-то второго обнаженія дацитовъ, въ окрестностяхъ г. Коштанъ-тау.

Присоединяя новыя мѣсторожденія молодой третичной интрузіи къ прежнимъ, въ районѣ Архотскаго перевала и въ Горной Осетіи, получаемъ всего уже 8 мѣсторожденій ихъ на Сѣверномъ Кавказѣ:

- 1) Калько.
- 2) Въ верховьяхъ р. Чача.
- 3) Геналь-донское.
- 4) Суатиси-донъ.
- 5) Тепъ-донъ.
- 6) Въ районѣ Военно-Осетинской дороги.
- 7) Дыхъ-су.
- 8) Въ окрестностяхъ г. Коштанъ-тау.

Изъ нихъ 2-е, 6-е, 7-е и 8-е извѣстны только по валунамъ. Разстояніе между крайними мѣсторожденіями: Калько

и Дыхъ-су—Коштанъ-тау, по воздушной линіи вдоль Кавказскаго хребта свыше 100 верстъ.

Имѣются ли шансы встрѣтить обнаженія молодой интрузіи и дальше на западъ? А. П. Герасимовъ и В. В. Дубянской, съ которыми мнѣ приходилось бесѣдовать о районѣ Эльбруса, въ окрестностяхъ этой горы не наблюдали третичной интрузіи. Быть можетъ, слѣдуетъ искать петрографическихъ связей между интродациитами и неогранитами (неодіоритами), описанными мною, и между трахилипаритами и трахитами пятигорскихъ лакколитовъ?

Объясненіе таблицъ.

Фотографіи.

Фиг. 1. Ледникъ Дыхъ-су съ притокомъ его—ледникомъ Айлама.

Фиг. 2. Контакты дацита съ древнимъ гранитомъ. $\frac{1}{1}$.

Фиг. 3. Включеніе неогранита въ дацитъ. $\frac{1}{1}$.

Фиг. 4. Пятнистый контактный сланецъ. $\frac{1}{1}$.

Микрофотографіи. Поляриз. свѣтъ.

Фиг. 5. Неогранитъ.

Фиг. 6. Гранодацитъ.

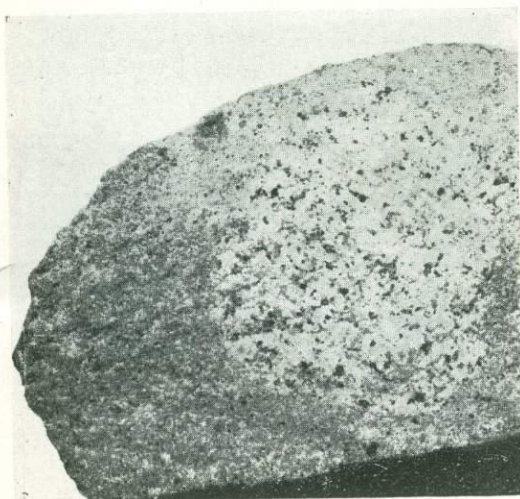
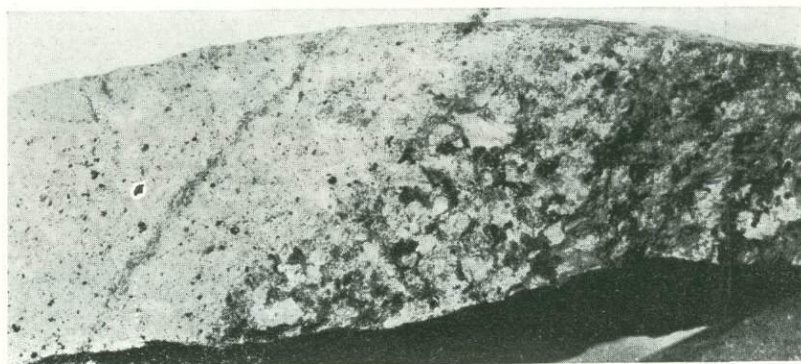
Фиг. 7. Дацитъ.

Фиг. 8. Контактный древній гранитъ: перекристаллизація полевого шпата и биотита.

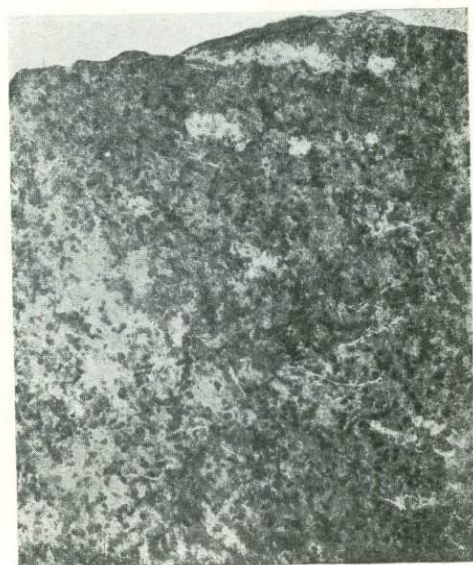
Фиг. 1



Фиг. 2.



Фиг. 3.



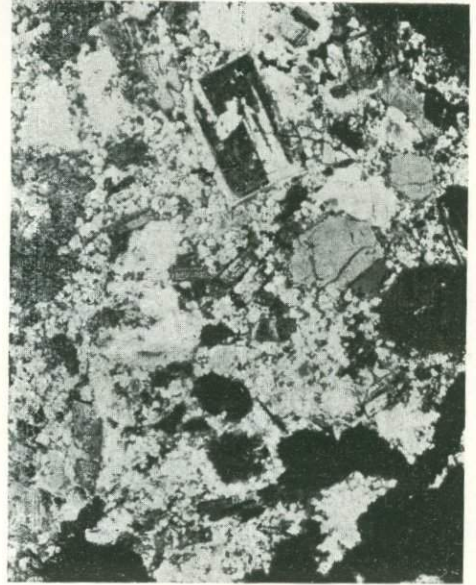
Фиг. 4.

Таблица I.
Д. ВЪЛКОВИЦЪ. Неогранити и кварцевые доциты съ ледника Дыхъ-су въ Централномъ Кавказѣ.

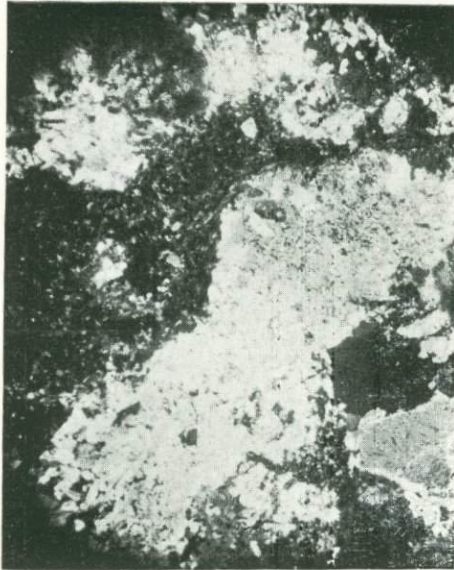
Д. Вѣлякинъ. Неограниты и кварцевые дациты съ ледника Дыхъ-су въ Центральн. Кавказѣ.



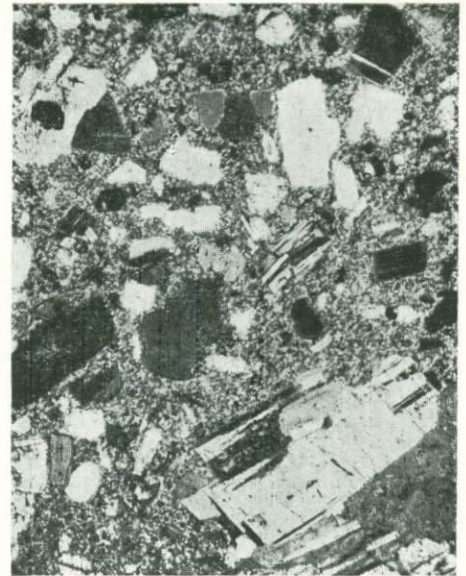
Фиг. 5.



Фиг. 6.



Фиг. 8.



Фиг. 7.

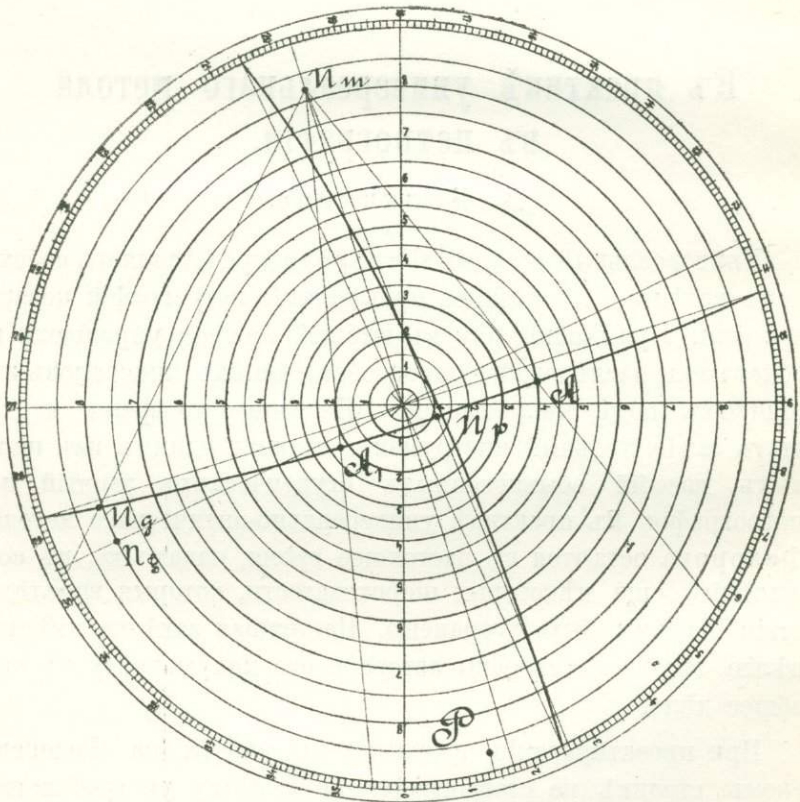
Къ практикѣ универсальнаго метода въ петрографіи.

Д. Бѣлянкина.

Универсальный столикъ Федорова представляетъ собою, какъ извѣстно, цѣннѣйшее пріобрѣтеніе петрографіи новаго времени. Примѣненіе его въ высшей степени упрощаетъ и облегчаетъ изслѣдованіе породообразующихъ минераловъ въ шлифахъ подъ микроскопомъ. Не далеко то время, когда этотъ замѣчательный инструментъ станетъ однимъ изъ первыхъ пособій обыкновенныхъ студенческихъ занятій по петрографіи. Въ практикѣ универсально-оптическаго метода Федорова остаются въ настоящее время, однако же, къ сожалѣнію, еще нѣкоторыя шероховатости, которыя впослѣдствіи должны быть устранены. Настоящая замѣтка имѣетъ цѣлю внести со стороны автора и его малую лепту въ это общее дѣло.

При проэктированіи результатовъ работы на Федоровскомъ столикѣ на стереографическую сѣтку употребляется рядъ мелкихъ вспомогательныхъ инструментовъ. Изъ нихъ наименѣе удобнымъ является такъ наз. трехножный циркуль. Главнѣйшее назначеніе этого приборчика—опредѣлять на сѣткѣ угловое разстояніе между двумя произвольно заданными точками. Задача рѣшается легко для случая не слишкомъ пологихъ дугъ и не слишкомъ большихъ разстояній между точками. Въ обратномъ случаѣ рѣшеніе, напротивъ того, часто бываетъ затруднено или даже невозможно, при чемъ и перестановка шпеньковъ циркуля мало помогаетъ дѣлу.

Употребление трехножного циркуля для измерения угловых расстояний становится излишним, если мы расчленим стереографическую сетку Федорова на ее естественные части. Фиг. 1 изображает упрощенную модификацию Федоровской сетки, на которой оставлены только те эле-

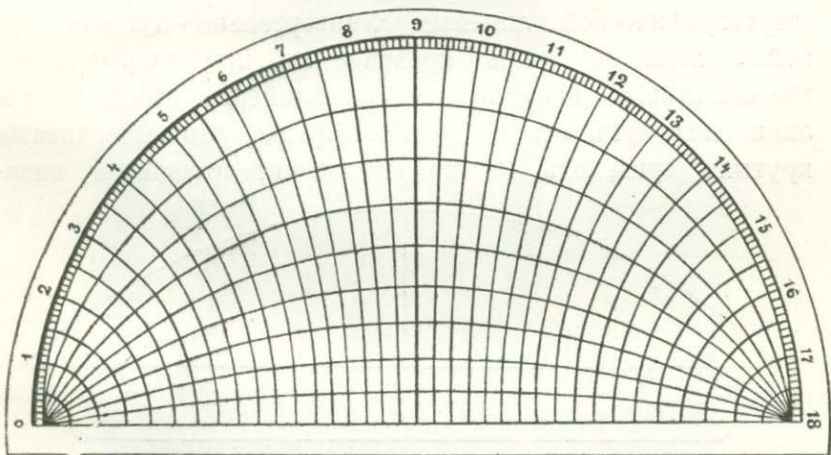


Фиг. 1. $\frac{1}{2}$

менты, которые необходимы для быстрого нахождения направлений, определяемых ρ и φ . Эта модификация отпечатана на средства Минералогической Лаборатории Петроградского Политехнического Института и начинает применяться работающими в последней ¹⁾. На фиг. 2 представлена вспомогательная накладная сетка с меридианами и параллель-

¹⁾ Упрощение необходимо потому, что нормальная Федоровская сетка лишкомъ забита кругами и линиями, что вредитъ ясности рабочего рисунка.

ными кругами, нанесенная не на бумагу, какъ первая, а на прозрачную пленку изъ целлулоида. Приготовлена она по образцу стереографическихъ транспортировъ Пенфильда П. Л. Низковскимъ. При совмѣщеніи центровъ обѣихъ сѣтокъ и при вращеніи накладной целлулоидной сѣтки послѣдняя вполне замѣняетъ трехножный циркуль, будучи лишена недостатковъ послѣдняго: громоздкости и неполной универсальности. Для устойчиваго совмѣщенія центровъ



Фиг. 2. $\frac{1}{2}$.

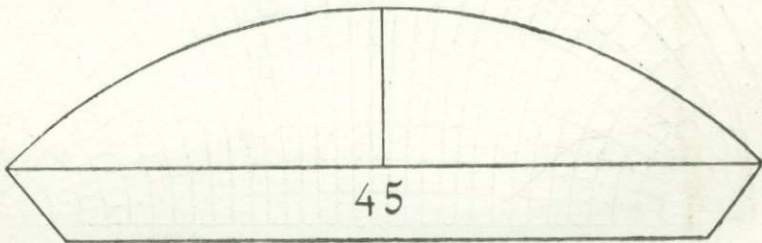
сѣтокъ въ центрѣ накладной сѣтки сдѣлано отверстіе съ металлическою оправою ¹⁾. Черезъ это отверстіе втыкается въ центръ рабочей бумажной сѣтки металлическая игла. Въ особенности цѣнна услуга, оказываемая целлулоидной сѣткой при вычерчиваніи дуги, проходящей черезъ двѣ данныя точки. При помощи ея мы сейчасъ же находимъ срединную точку дуги, необходимую и достаточную для быстрого вычерчиванія послѣдней посредствомъ описываемыхъ ниже ду-

¹⁾ Отверстіе и оправка не воспроизведены на фиг. 2. Въмѣсто целлулоидной сѣтки можно употреблять съ удобствомъ и сѣтки съ меридіанами и параллельными кругами, воспроизведенныя на прозрачной бумагѣ.

говыхъ линеекъ (для дугъ отъ 25° до 45°) или циркуля (для дугъ отъ 45° до 90°).

Примѣч. Пологія дуги—отъ 0° до 25° —вычерчиваются по двумъ точкамъ универсально-дуговой линейкой Федорова непосредственно.

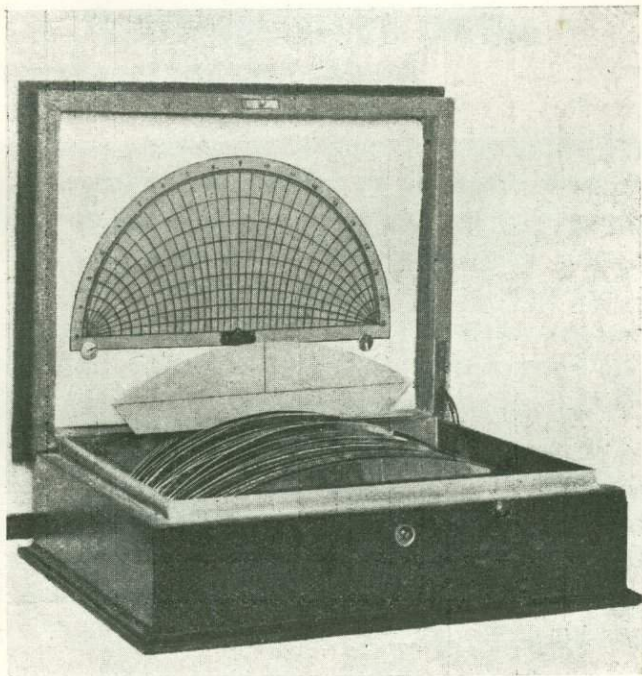
Вычерчиваніе дугъ большихъ круговъ на стереографической сѣткѣ Федорова производится съ помощью двухъ вспомогательныхъ инструментовъ (не считая циркуля): универсально - дуговой линейки, сейчасъ упомянутой, и стереографической линейки. Универсально - дуговая линейка является очень практичнымъ приборчикомъ, но, къ сожалѣнію, предѣлы ея примѣнимости очень не велики, для дугъ отъ 0° до 25° . Правда, что вычерчиваніе крутыхъ дугъ, отъ 45° до 90° , не представляетъ ника-



Фиг. 3. $1/2$.

кихъ затрудненій, такъ какъ центры этихъ дугъ находятся въ предѣлахъ сѣтки и легко разыскиваются, но у насъ остается еще рядъ дугъ, отъ 25° до 45° , центры которыхъ лежатъ за предѣлами сѣтки и проведеніе которыхъ, поэтому, представляетъ громоздкую и неприятную работу. По просьбѣ моей П. Л. Низковскимъ вырѣзаны изъ никкелевой жести для этихъ градусовъ частныя линейки: для каждого градуса своя собственная линейка. Форма частной дуговой линейки представлена на фиг. 3. Короткой линіей посредній линейки отмѣчена срединная точка дуги, та единственная точка, которая одна опредѣляетъ положеніе дуги на проэкции безъ помощи другой точки. Имѣя на проэкции срединную точку дуги, мы легко проводимъ, при посредствѣ соотвѣтственной частной линейки, и самую дугу. Линейки, изгото-

вленные П. Л. Низковскимъ, помѣщаются въ деревянной коробкѣ, на внутренней крышкѣ которой находится мѣсто и для накладной целлулоидной сѣтки (фиг. 4). При существованіи этой коробки теряетъ свое значеніе въ петрографической практикѣ не только трехножный циркуль, но и стереографическая линейка Федорова.



Фиг. 4.

Въ заключеніе не мѣшаетъ, можетъ быть, присовокупить, что изготовленіе коробки съ металлическими линейками и целлулоидной сѣткой обошлось Лабораторіи, считая и матеріалы и работу, въ 25 рублей.

О дифференціаціи магмы.

Д. Бѣлянкина.

Разнообразіе химическаго состава изверженныхъ горныхъ породъ, принимающихъ участіе въ строеніи земной коры, сводится, какъ извѣстно, въ значительной степени къ дифференціаціи той огненно-жидкой силикатной массы, или магмы, изъ которой онѣ образовались. Въ зависимости отъ того, совершается ли дифференціація магмы въ процессѣ кристаллизаціи ея или до наступленія послѣдняго процесса, различаютъ два вида дифференціаціи: кристаллизаціонную и магматическую.

Вопросъ о дифференціаціи магмы поставленъ въ петрографіи очень давно. Различнымъ факторамъ ея приписывалось и приписывается при этомъ не одинаковое значеніе. Въ настоящей замѣткѣ я пытаюсь учесть роль нѣкоторыхъ изъ этихъ факторовъ, какъ она представляется мнѣ на основаніи моего петрографическаго опыта.

1. Кристаллизаціонная дифференціація.

Изъ двухъ видовъ дифференціаціи кристаллизаціонная представляется болѣе простой и понятной съ физико-химической точки зрѣнія. Наблюдается она съ полной ясностью въ порфировыхъ, а также въ шаровыхъ и кристаллизаціонно-полосатыхъ породахъ.

Нормальныя (не порфиробластовыя) порфировыя породы состоятъ изъ двухъ структурныхъ элементовъ: порфировидныхъ вкрапленниковъ и основной массы—тонкокри-

сталлической или стекловатой. По времени своего образования вкрапленники предшествуют основной массе. По химическому составу оба структурные элемента больше или меньше резко различаются между собою: в этом и проявляется дифференциация.

В нижеслѣдующихъ строкахъ содержатся данныя о дифференциации трехъ порфировыхъ породъ: кислой, средней и основной.

1) Дацитъ Калько. Д. Бѣлянкинъ. Къ изуч. новѣйш. изверж. пор. Казбека и его окр. Изв. Петр. Пол. Инст. т. 21.

а. Валовой химическій составъ породы.

б. Химическій составъ суммы вкрапленниковъ (вычисл. на основаніи минералог. ея состава)¹⁾.

в. Химическій составъ основной массы (вычисл. изъ разности).

а'. Минералогическій составъ породы. По подсчету съ окуляромъ Гиршвальда.

б'. Минералогическій составъ вкрапленниковъ.

в'. Минералогическій составъ основной массы. По расчету на основаніи валового химическаго состава породы и минералогическаго состава вкрапленниковъ. Подробности см. въ приложеніи.

а". Магматическая формула всей породы.

б". " " " вкрапленниковъ.

в". " " " основной массы.

	а.	Мол. к.	б.	Мол. к.	в.	Мол. к.
SiO ₂ . . .	68.22 ⁰ / ₀	1.137	60.4 ⁰ / ₀	1.007	75.7 ⁰ / ₀	1.262
Al ₂ O ₃ . . .	16.29	.160	20.4	.200	13.5	.132
Fe ₂ O ₃ . . .	1.00	.006	2.1	.013	0.2	.101
FeO . . .	1.69	.023	3.1	.043	0.7	.010
MgO . . .	1.14	.028	2.7	.067	—	—
CaO . . .	2.68	.048	3.8	.068	1.8	.032

¹⁾ Содержаніе An въ плагиоклазѣ вкрапленниковъ принято при подсчетѣ, согласно оптическому опредѣленію, въ 30⁰/₀ An. Составъ биотита—какъ въ биотитовомъ андезитѣ изъ Gisshübel'я (анализъ № 9а Вейберга. Mat. къ позн. хим. состава породообразующихъ слюдъ, Варшава, 1909, стр. 71).

Na ₂ O	4.60	.074	5.4	.087	4.0	.064
K ₂ O	2.63	.028	2.1	.022	3.1	.033
Пот. 110°	0.37	—	—	—	—	—
Пот. прок.	0.82	—	—	—	—	—
	99.44 ⁰ / ₀		100.00 ⁰ / ₀		100.00 ⁰ / ₀	

	a'	б'	в'
Кварць	6.0 ⁰ / ₀	14.0 ⁰ / ₀	40.0 ⁰ / ₀
Ортоклазь	—	—	18.0
Плагіоклазь	26.0 ¹⁾	61.0 ¹⁾	42.0 ²⁾
Біотитъ	10.5	25.0	—
Основн. масса	57.5		
	100.0 ⁰ / ₀	100.0 ⁰ / ₀	100.0 ⁰ / ₀

	a''	б''	в''
RO	1.2	1.3	1.0
R ₂ O ₃	1	1	1
RO ₂	7	4.7	9.5
α	3.3	2.2	4.7
R ₂ O : RO	1.1	0.5	2.3

Дацитъ Андезито-тефритъ Липаритъ

2) Казбекскій андезитъ. Къ изученію новѣйш. изверж. пор. Образецъ № 23. а, б, в... какъ въ предыд. случаѣ ³⁾.

¹⁾ № 30.

²⁾ № 22.

³⁾ При вычисленіяхъ примѣнены химическіе анализы:

I. средній Казбекскихъ андезитовъ,

II. роговой обманки и ромбического пироксена въ вулканическомъ пелтѣ окрестностей Нальчика (Б. Г. Карпова, въ статьѣ А. П. Герасимова, Мин. сост. пелта изъ окр. Нальчика, Изв. Геол. Ком. т. 31).

III. монокл. пироксена въ діабазѣ Веша-Цхаро (оптически близкаго къ мон. пироксену андезитовъ. Д. Бѣлянкинъ. Къ петр. Архотского тоннеля. Геол. изсл. въ обл. перев. ж. д.).

Содержаніе An въ плагіоклазѣ вкрапленниковъ 60⁰/₀.

	а.	Мол. в.	б.	Мол. в.	в.	Мол. в.
SiO ₂	63.23 ⁰ / ₀	1.054	51.32 ⁰ / ₀	.855	69.52 ⁰ / ₀	1.142
TiO ₂	0.51	.006	0.47	.006	0.53	.006
Al ₂ O ₃	16.97	.166	21.64	.212	15.30	.150
Fe ₂ O ₃	2.52	.016	1.11	.007	3.10	.019
MnO	0.08	.001	0.11	.001	0.07	.001
MgO	2.51	.063	5.78	.144	1.25	.031
CaO	5.06	.090	12.52	.218	2.29	.041
Na ₂ O	3.95	.064	3.46	.056	4.18	.067
K ₂ O	1.95	.020	0.14	.002	2.68	.028
Пот. прок.	0.87	—	—	—	—	—
	100.17 ⁰ / ₀		100.00 ⁰ / ₀		100.00 ⁰ / ₀	

	а'.	б'.
Плагиоклазъ	18.0 ⁰ / ₀	64.5
Ромб. пироксенъ	2.5	9.0
Монокл. пироксенъ	4.0	14.0
Рогов. обманка	3.5	12.5
Основная масса	72.0	
	100.0 ⁰ / ₀	100.0 ⁰ / ₀

	а".	б".	в".
$\bar{R}O$	1.5	2.1	1.1
R ₂ O ₃	1	1	1
RO ₂	5.8	4	6
α	2.6	1.6	3
R ₂ O : RO	0.4	0.14	0.9
	Андезитъ.	Андезито- базальтъ.	Дацитъ.

3) Лабрадоровый норитъ съ о. Флакстадѣ. I. H. L. Vogt. Ueber Labradoritnorit mit porphyrischen Labradoritkristallen. Ein Betrag zur Kenntniss des „gabroidalen Eutektikum“. Z. f. anorg. Chemie. 71, 1911.

а, б, в... какъ раньше.

	б.	в.	Мол. к.
SiO ₂ . . .	52.99 ^{0/0}	47.75 ^{0/0}	.796
TiO ₂ . . .	—	1.74	.022
Al ₂ O ₃ . . .	29.84	18.71	.183
Fe ₂ O ₃ . . .	—	6.08	.038
FeO . . .	—	7.11	.099
MgO . . .	—	5.32	.133
CaO . . .	12.26	9.47	.169
Na ₂ O . . .	3.90	2.70	.043
K ₂ O . . .	1.01	1.20	.013
P ₂ O ₅ . . .	—	0.05	—
	100.00 ^{0/0}	100.13 ^{0/0}	—

	а'.	б'.	в'.
Плагиоклазъ . . .	23 ^{0/0}	100 ^{0/0}	61.88 ^{0/0}
Титаномагнетитъ . . .	—	—	9
Гиперстенъ . . .	—	—	13
Діаллагъ . . .	—	—	13
Біотитъ . . .	—	—	3
Апатитъ . . .	—	—	0.12
Основная масса . . .	77	—	—
	100 ^{0/0}	100 ^{0/0}	100.00 ^{0/0}

	в''.
RO	2.1
R ₂ O ₃	1
RO ₂	3.7
α	1.45
R ₂ O : RO	0.14

Габбро.

Приведенные примѣры показываютъ, что кристаллизационная дифференціація въ порфировыхъ породахъ способна создавать продукты весьма различнаго химическаго состава. Дадить Калько распался въ процессѣ кристаллизаціи на части андезито-тефритоваго и липаритоваго состава. Казбекскій андезитъ — на андезито-базальтъ и дадить. Лабрадоровый

порить Флакстаде—на лабрадоръ и габбро. Существеннѣйшая причина кристаллизационной дифференціаціи заключается въ томъ, что магма представляетъ собою смѣшанный растворъ компонентовъ, плавящихся при различныхъ температурахъ. При кристаллизациіи вслѣдствіе охлажденія такой растворъ распадается по законамъ гетерогеннаго равновѣсія. Схемы распадовъ, подробно разработанныя для различныхъ случаевъ смѣшанныхъ растворовъ въ физической химіи и металлографій, популяризованы для нуждъ петрографіи Фогтомъ. Общее направленіе процесса кристаллизационной дифференціаціи сложнаго раствора по этимъ схемамъ есть стремленіе къ образованію эвтектики съ выдѣленіемъ избыточныхъ противъ эвтектики компонентовъ въ начальной стадіи затвердѣванія раствора. При пользованіи указанными схемами необходимо, конечно, вносить существенныя поправки на переохлажденіе, способность и скорость кристаллизациіи, на минерализаторы и пр.,—факторы, усложняющіе картину затвердѣванія въ частныхъ случаяхъ и иногда совершенно извращающіе ее. Въ порфировыхъ породахъ, хотя отвердѣваніе ихъ и происходитъ часто въ нѣсколько переохлажденной средѣ, можно, все же, считать вкрапленники за избыточные компоненты, а основную массу, грубо говоря, за эвтектику.

Кристаллизационная дифференціаціа въ томъ видѣ, какъ мы наблюдали ее сейчасъ въ порфировыхъ породахъ, не есть еще породообразующій процессъ. Для того, чтобы въ результатъ ея появились новыя породы состава вкрапленниковъ и основной массы, необходимо пространственно разобщить эти структурные элементы въ самостоятельныя тѣла. Разобщеніе можетъ происходить или по удѣльному вѣсу, или путемъ диффузионныхъ процессовъ въ жидкомъ остаткѣ. Теоретически мыслимое, оно, однако, въ природѣ совершается только въ очень рѣдкихъ случаяхъ и въ маломъ масштабѣ. Причины: малая разница въ удѣльныхъ вѣсахъ вкрапленниковъ и основной массы и малая скорость диффузіи въ магмѣ. Кристаллизационная дифференціаціа въ порфировыхъ породахъ, при всей ея химической отчетливости, почти не

выходить, такимъ образомъ, за предѣлы простого структурнаго явленія.

Шаровыя структуры въ изверженныхъ горныхъ породахъ представляютъ собою видоизмѣненіе порфириоваго строенія. Простѣйшій случай шаровой структуры мы имѣемъ въ сферолитовыхъ породахъ. Искусственно сферолитовый типъ кристаллизаціи воспроизводится при разстекловываніи силикатныхъ и пр. стеколь. Появляясь въ тѣхъ случаяхъ, когда кристаллизація происходитъ въ вязкой средѣ, т. е., въ приложеніи къ магмѣ—значительно ниже эвтектической точки послѣдней, сферолитовый типъ кристаллообразованія, подобно какъ и нормальный порфириовый, можетъ производиться въ магмѣ явленія дифференціаціи. Заимствую пару примѣровъ изъ работы Ф. Ю. Левинсона-Лессинга: Сферолитовыя породы Мугоджаръ (Гр. Птр. Общ. Ест. т. 35).

	Вариолитъ Бохтыбая, № 58a.				Сферол. порода съ Шулдака, № 73.			
	Вариолит.		Осн. масса.		Сферолиты.		Межсфер. масса	
	Мол. к.		Мол. к.		Мол. к.		Мол. к.	
SiO ₂ .	58.86 ⁰ / ₀	.981	54.12 ⁰ / ₀	.902	57.87 ⁰ / ₀	.965	49.88 ⁰ / ₀	.831
Al ₂ O ₃ .	13.37	.180	15.40	.151	17.63	.173	13.17	.129
Fe ₂ O ₃ .	2.63	.016	5.47	.034	3.93	.025	7.53	.047
FeO .	3.31	.046	6.93	.096	1.87	.026	9.52	.132
MgO .	1.26	.031	4.40	.110	1.58	.039	3.73	.093
CaO .	4.77	.085	7.57	.135	4.93	.088	4.86	.087
Na ₂ O .	8.52	.137	2.20	.035	6.32	.102	1.28	.021
K ₂ O .	0.81	.009	0.70	.007	0.58	.006	0.23	.002
H ₂ O .	2.06		1.93		1.11		3.15	
	100.57 ⁰ / ₀		98.72 ⁰ / ₀		99.85 ⁰ / ₀		98.79 ⁰ / ₀	
RO .	1.6		2.1		1.3		2	
R ₂ O ₃ .	1		1		1		1	
RO ₂ .	5		4.9		4.8		4.7	
α . . .	2.1		1.9		2.2		1.9	
R ₂ O:RO	0.9		0.12		0.7		0.07	
	Андезитъ.		Андезито- базальтъ.		Андезито- тефритъ.		Андезито- базальтъ.	

Сферолитовымъ образованіямъ во многихъ горныхъ породахъ свойственна ритмическая зональность ¹⁾: построение изъ концентрическихъ зонъ переменнаго минералогическаго состава. Въ особенности рѣзко выражена эта зональность въ крупно-сферолитовыхъ породахъ, или шаровыхъ породахъ собственно. Въ шаровомъ гранитѣ изъ Кангасніеми, описанномъ Фростеру сомъ ²⁾, размѣры шаровъ равняются въ среднемъ 15—20 ст. въ діаметрѣ. Въ составѣ ихъ различаются—отъ центра шара къ краямъ его слѣдующія концентрическія зоны:

1. Внутренняя гнейсовидная часть.
2. Крупнозернистая андезиновая зона.
3. Тонкозернистая плагіоклазовая зона.
4. Микроклиновая зона.
5. Тонкозернистая плагіоклазовая зона.
- (6. Маточная порода шаровъ).

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂ . .	64.83 ⁰ / ₀	61.64 ⁰ / ₀	72.92 ⁰ / ₀	74.8 ⁰ / ₀	75.67 ⁰ / ₀	70.46 ⁰ / ₀
Al ₂ O ₃ . .	13.82	19.69	13.07	13.4	11.53	11.16
Fe ₂ O ₃ +FeO	6.82	3.68	2.73	—	1.52	4.92
MgO . .	0.31	0.53	0.23	0.3	0.20	1.23
CaO . .	4.40	6.43	5.83	1.3	2.79	2.34
Na ₂ O . .	4.90	4.88	3.20	0.9	3.67	2.88
K ₂ O . .	4.60	0.75	0.51	9.7	1.82	4.31
H ₂ O . .	0.53	0.55	0.61	0.3	0.32	0.62
	100.21 ⁰ / ₀	98.15 ⁰ / ₀	99.10 ⁰ / ₀	100.7 ⁰ / ₀	97.52 ⁰ / ₀	97.92 ⁰ / ₀

Происхождение ритмической зональности въ шаровыхъ структурахъ, бывшее долго загадкою, удовлетворительно объясняется нынѣ явленіями диффузіи при кристаллизациі въ переохлажденной („ката-эвтектической“) средѣ. При этомъ,

¹⁾ О ритмической зональности во вкрапленникахъ порфировыхъ породъ см. Д. Бѣлякинъ. Къ изученію новѣйшихъ изверженныхъ горныхъ породъ Казбека. Стр. 11.

²⁾ В. Frosterus. Ueber einen neuen Kugelgranit von Kangasniemi in Finlande. Bull. de la comm. géol. de la Finland, № 4, Helsingfors, 1896.

кстати сказать, нѣтъ никакой надобности приурочивать появленіе ритмической зональности къ пограничнымъ температурнымъ областямъ между твердымъ и жидкимъ, какъ это дѣлаетъ Фогтъ. Весь процессъ образованія шаровъ легко себѣ представить протекающимъ и исключительно въ ката-эвтектической средѣ.

По характеру кристаллизационной дифференціаціи къ шаровымъ породамъ близко стоятъ нѣкоторыя полосатыя изверженныя породы: габбро, міаскиты и пр. Полосатость въ этихъ послѣднихъ породахъ обусловлена чередованіемъ лейкократовыхъ и меланократовыхъ ихъ фацій. Естественно и къ нимъ примѣнить способъ образованія съ участіемъ въ широкихъ размѣрахъ процессовъ диффузіи въ ката-эвтектической средѣ.

Порфировыя, шаровыя и полосатыя породы даютъ намъ примѣры дифференціаціи въ маломъ масштабѣ. Что здѣсь имѣла мѣсто именно кристаллизационная дифференціація, не подлежитъ никакому сомнѣнію. Менѣе очевидно, хотя и возможно, участіе кристаллизационной дифференціаціи въ такихъ петрогеологическихъ процессахъ, какъ образованіе шпиръ, аплитовъ, рудныхъ стяженій, краевыхъ фацій и пр. небольшихъ геологическихъ тѣлъ. Не слѣдуетъ только понимать эти процессы слишкомъ элементарно и прямолинейно. На вѣроятное значеніе минерализаторовъ (H_2O) въ формированіи аплитовъ было указано въ статьѣ моей „О Дарьяльскомъ гранитѣ“. Что безъ нихъ не обошлось дѣло и въ образованіи многихъ шпиръ и краевыхъ фацій, на это указываетъ „случайность“ послѣднихъ расщепленій: полное отсутствіе ихъ въ однихъ массивахъ (жилахъ и пр.) и наличность въ другихъ независимо отъ размѣровъ массивовъ. При обсужденіи каждаго частнаго случая должны быть приняты, кромѣ того, во вниманіе и такія возможности, какъ: впавленіе и уподобленіе постороннихъ породъ, смѣшеніе различныхъ жидкихъ магмъ, магматическая дифференціація *in situ* и т. п.

Переходя отъ помянутыхъ сейчасъ мелкихъ дифференціаціи къ болѣе крупнымъ, въ результатѣ которыхъ полу-

чились тѣла, способныя къ самостоятельнымъ изверженіямъ, мы должны признать, что кристаллизаціонный характеръ послѣднихъ дифференціацій уже совсѣмъ не обнаруживается непосредственно. Преобладающія геологическія формы, въ видѣ которыхъ мы встрѣчаемъ въ природѣ разнообразнѣйшіе продукты расщепленія магмы, суть массивы, лакколиты, жилы, покровы, потоки и пр. Всѣ эти формы образовались путемъ простого отвердѣванія уже готовыхъ въ жидкомъ видѣ частныхъ магмъ. Произвести послѣднія отъ кристаллизаціонной дифференціаціи возможно, только опускаемая кристаллизацію въ недоступныя намъ глубины земной коры и считая частныя магмы или за жидкіе остатки этой гипотетической кристаллизаціи, или за переплавленное твердое. Наличие дислокацій въ земной корѣ, влияющихъ на уровень магматическихъ очаговъ, на температуру, давленіе, на содержаніе минерализаторовъ въ нихъ, позволяетъ легко представить себѣ картины глубинныхъ кристаллизаціи и переплавленій. Насколько широко, однако же, распространены подобныя картины въ дѣйствительности, на этотъ вопросъ въ настоящее время нельзя дать никакого отвѣта.

Магматическая дифференціація.

Магматическая дифференціація, по сравненію съ кристаллизаціонной, пользуется гораздо большей популярностью. Достаточно сказать, что даже Фогтъ, изъ всѣхъ петрографовъ наиболѣе потрудившійся надъ проблемой кристаллизаціонной дифференціаціи, не этой послѣдней, но магматической дифференціаціи приписываетъ истинное генетическое значеніе. Къ сожалѣнію, законы магматической дифференціаціи совсѣмъ не изучены. Принимается какъ эмпирическій фактъ, что послѣдовательность ея параллельна обычной послѣдовательности кристаллизаціи; главнѣйшими физическими факторами ея считаются удѣльный вѣсъ и температура. Этими общими принципами дѣло ограничивается и не дѣлается попытокъ количественнаго учета причинъ и слѣдствій.

Теоретическое обоснование расщеплений в жидких растворах под влиянием удельного веса дано было Гуи и Шапероном¹⁾. Принимая во внимание упругости пара, плотности раствора и растворителя и разность высот в 100 метров, они получили для 4 взятых ими случаев следующее изменение концентраций:

	Концентрация.		Разность.
	На двѣ.	На поверхности.	
Иодистый кадмій	0.166	0.153	0.013
Азотнокислый натрій	0.20	0.196	0.004
Хлористый „	0.11	0.1095	0.0005
Сахаръ	0.55	0.546	0.004

Приведенныя цифры показываютъ, что влияние удельнаго веса на составъ растворовъ значительно, если рѣчь идетъ о большой разницѣ уровней, но оно крайне мало для небольшихъ количествъ растворовъ, того, примѣрно, порядка, какъ употребляемые въ обычныхъ экспериментахъ. Въ примѣненіи къ магмѣ мы должны ожидать крупныхъ дифференціацій по удельному весу въ тѣхъ гигантскихъ магматическихъ очагахъ, которые дали начало цѣлымъ формациямъ и провинціямъ изверженныхъ горныхъ породъ. Въ то же время мы отнюдь не можемъ разсматривать какъ дифференціацію по удельному весу тѣ рѣзкія смѣны химическаго состава, какія наблюдаемъ мы на ограниченномъ пространствѣ въ нѣкоторыхъ естественныхъ горныхъ породахъ и въ искусственныхъ силикатныхъ сплавахъ.

Нѣсколько примѣровъ:

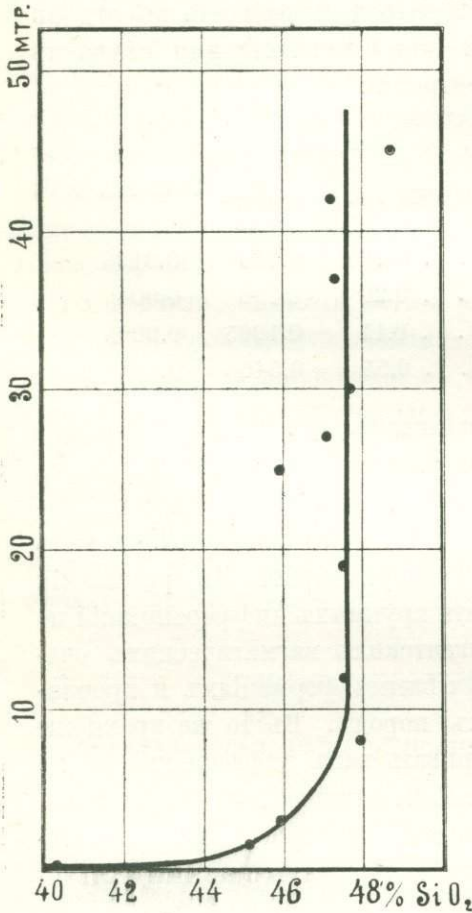
С. А. Яковлевъ²⁾, изучая влияние удельнаго веса на дифференціацію діабазовъ, изслѣдовалъ три діабазовыхъ массива изъ Рыборецкой и Другорецкой щельгъ Олонецкой губ. Массивъ Рыборецкой щельги представляетъ изъ себя

¹⁾ Gouy et G. Chaperon. Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur. Ann. de chimie et de physique. 6 série. 1888.

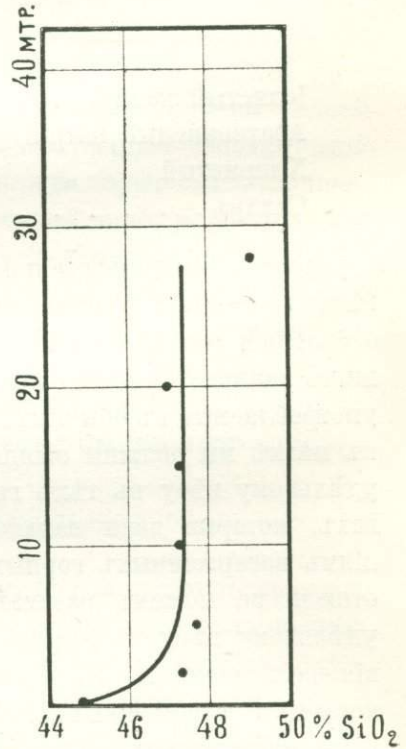
²⁾ Труды Пггр. Общ. Ест. т. 34, в. I. Стр. 12.

діабазовий покривъ мощностью 45 метривъ съ выходящимъ на дневную поверхность контактомъ подстилающаго его кварцита. Массивъ Другоревкой щельги состоитъ изъ двухъ

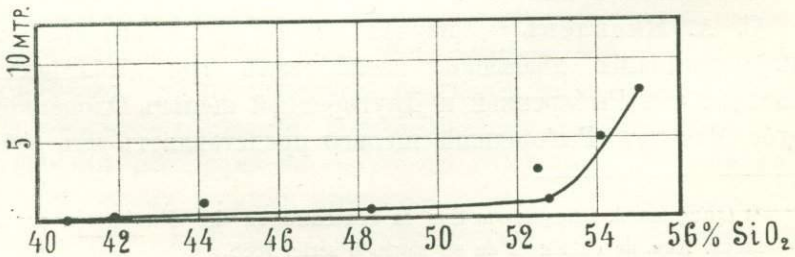
частей: верхняго покрова мощностью въ 28 метривъ и нижняго интрузивнаго пласта мощностью 8 метривъ.



Фиг. 1. Покровъ Рыборековской щельги.



Фиг. 2. Покровъ Другоревковской щельги.



Фиг. 3. Интрузивный пластъ Другоревковской щельги.

Между ними находится пластъ контактнаго кварцита мощностью въ 2 метра. Анализъ на содержаніе SiO_2 въ массивахъ далъ результаты, представленные на діаграммахъ (фиг. 1—3).

По ординатамъ на этихъ діаграммахъ отложены въ метрахъ разстоянія по вертикали анализированныхъ пробъ отъ контакта съ подстилающими кварцитами, по абсциссамъ—проценты SiO_2 въ пробахъ.

Діаграммы показываютъ, что въ покровахъ количество SiO_2 отъ основанія сначала увеличивается, но, дойдя до 47% на высотѣ 3—7 метровъ въ Рыборецкой щельгѣ и 2 метровъ въ Другорецкой щельгѣ, остается затѣмъ на этой цифрѣ до вершинъ массивовъ. Въ интрузивномъ пластѣ Другорецкой щельги SiO_2 непрерывно увеличивается отъ основанія вверхъ, за исключеніемъ случайнаго шпировиднаго образца съ высоты 150 сантиметровъ.

Отсутствіе зависимости эффекта дифференціаціи отъ мощности геологическаго тѣла, приуроченность его въ первомъ и второмъ случаяхъ къ контактной зонѣ диабазовъ съ кварцитами, постоянство химическаго состава въ Рыборецкомъ покровѣ на разстояніи почти до 40 метровъ по вертикали,— все это говоритъ за то, что, если удѣльный вѣсъ и вліялъ на распредѣленіе изверженнаго матеріала въ диабазлахъ Яковлева, то онъ не былъ, однако же, здѣсь истиннымъ факторомъ дифференціаціи въ смыслѣ принципа Гуи-Шаперона.

Явленія, похожія на дифференціацію, въ искусственныхъ сплавахъ описаны Морозевичемъ ¹⁾.

Морозевичъ плавилъ гранитъ и послѣ 5-дневнаго выдерживанія въ жидкомъ состояніи получалъ стекло, въ верхней части котораго содержались еще несплавленные зерна кварца. Несмотря на видимую однородность стекла, анализъ показалъ различный составъ въ верхней и нижней части сплава.

¹⁾ Опыты надъ образованіемъ минераловъ въ магмѣ. Варшава. 1897.

Также въ Tsch. M. P. M. 18 : Experiment. Unters. и пр.

	Верхн. ч.	Нижн. ч.	Гранитъ.
SiO ₂ . . .	73.65 ⁰ / ₀	59.20 ⁰ / ₀	68.9 ⁰ / ₀
Al ₂ O ₃ . . .	14.08	22.30	19.7
Fe ₂ O ₃ . . .	2.33	3.83	1.4
CaO . . .	1.94	3.71	1.2
MgO . . .	0.65	1.23	1.0
K ₂ O . . .	2.61	3.26	2.7
Na ₂ O . . .	3.86	5.40	4.7
	99.12 ⁰ / ₀	98.93 ⁰ / ₀	99.6 ⁰ / ₀
Удѣльн. в. . .	2.2384	2.484	2.716

Принимая во вниманіе, что кусокъ гранита, плавленный Морозевичемъ, былъ всего два фунта, очевидно, что, какъ признаеть и Морозевичъ, мы имѣемъ здѣсь не дифференціацію въ жидкой средѣ, но распредѣленіе по удѣльному вѣсу твердыхъ и жидкихъ матеріаловъ въ процессѣ плавки гранита. Интересно, что выравниванія состава не произошло, несмотря на долговременное выдерживаніе сплава въ жидкомъ состояніи, что указываетъ на крайнюю медленность процессовъ диффузіи въ сухой силикатной магмѣ.

Въ другомъ опытѣ Морозевича плавкѣ подвергались 100 фунтовъ силикатной смѣси, богатой щелочами и желѣзомъ. Сплавленная масса показывала сверху внизъ слѣдующій составъ:

Верхн. ч.: стекло, уд. в. 2.634.

Средн. ч.: стекло, уд. в. 2.773, и сферолиты, уд. в. 2.886.

Нижн. ч.: зернистая масса, состоящая изъ пироксена, стекла и магнетита, уд. в. 2.996.

Истолкованіе въ смыслѣ расщепленія по удѣльному вѣсу столь сильно расходящихся цифръ представляется сомнительнымъ и въ этомъ опытѣ. Вѣроятноже, въ согласіи съ первымъ случаемъ, распредѣленіе по уд. вѣсу твердаго и жидкаго во время плавленія примѣненныхъ матеріаловъ.

Изъ всѣхъ искусственныхъ воспроизведеній магматической дифференціаціи наименьшее возраженіе вызываетъ описанное Морозевичемъ расщепленіе въ стеклянной массѣ въ Сименсовской печи на фабрикѣ Тарговекъ. Въ нижней

части стеклянной массы, у пода, регулярно наблюдалось разстекловывание съ образованіемъ кристалловъ волластонита и діопсида. Возможно, что причиною разстекловыванія было измѣненіе химическаго состава въ нижнихъ слояхъ расплава; количественная сторона этого измѣненія, а равно температурный режимъ стеклянной массы, не были, однако, учтены Морозевичемъ.

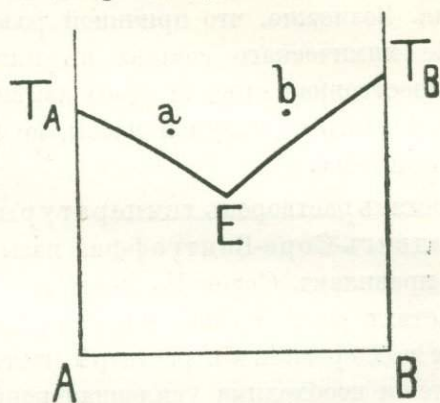
Вліяніе на составъ растворовъ температуры подчиняется законности Людвигъ-Соре-Вантгоффа, называемой обыкновенно грубо правиломъ Соре. По правилу Соре, если въ различныхъ частяхъ раствора наблюдается различная температура, то для поддержания въ растворѣ постоянного осмотическаго давленія необходима усиленная концентрація его въ холодныхъ частяхъ, обратно пропорціональная температурѣ¹⁾. О порядкѣ цифръ, которыя должны получаться при расщепленія по температурѣ, даетъ подсчетъ, приводимый Харкеромъ (*The Natural History of Igneous Rocks*, стр. 316):

Если въ охлаждающемся сверху столбѣ магмы имѣемъ въ верхней части температуру 1100° (1373°), а въ нижней — 1200° (1473°), то отношеніе концентрацій вверху и внизу при установившемся равновѣсіи будетъ: 1.07 къ 1.00.

Примѣненіе принципа Соре къ разрѣшенію вопросовъ дифференціаціи въ магмѣ затрудняется, къ сожалѣнію, тѣмъ обстоятельствомъ, что мы не знаемъ, что считать въ ней раствореннымъ и что растворителемъ. Въ петрографической литературѣ принципъ Соре формулируется часто такимъ образомъ, что концентрированію въ верхнихъ, болѣе холодныхъ частяхъ магматическихъ очаговъ должны подвергаться преимущественно тяжелые и тугоплавкіе, т. е., основные желѣзисто-магнезіальные и известковые компоненты магмы. Легко видѣть, что подобное утвержденіе, по крайней мѣрѣ, для случая „сухой“ и „холодной“ магмы, вблизи кривыхъ (поверхностей) равновѣсія между жидкимъ и твердымъ, въ

¹⁾ Простой и очень поучительный способъ воспроизводить феноменъ Людвигъ-Соре см. у R. Abegg'a въ *Z. f. phys. Ch. m.* 26, 1898 (R. Abegg. Ein einfacher Versuch zur Demonstration des Ludwigschen Phänomens).

значительной мѣрѣ произвольно. Простой и грубый примѣръ представленъ на диаграммѣ фиг. 4.



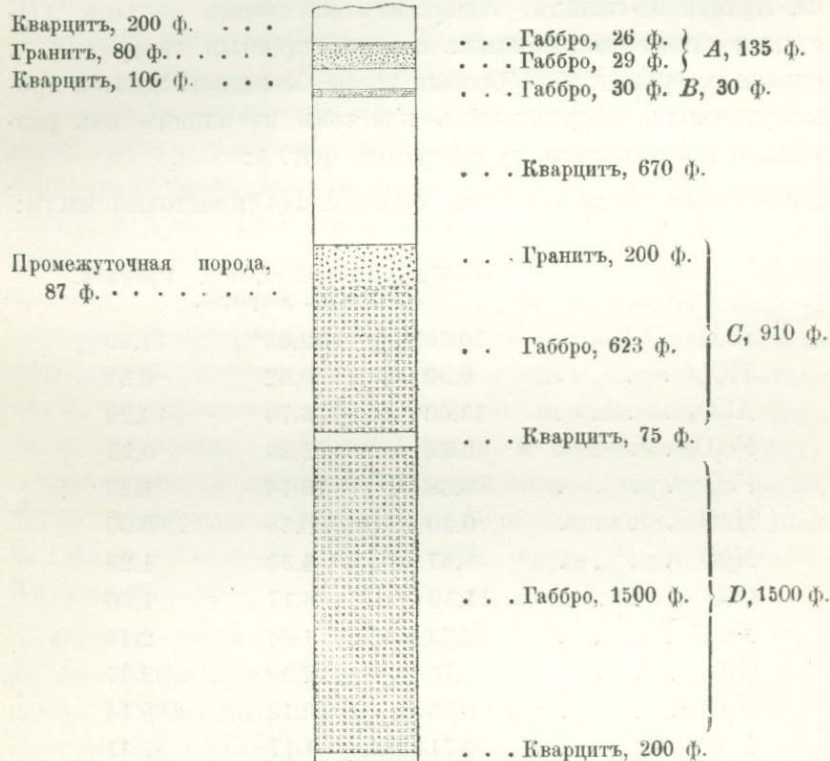
Фиг. 4.

A и B —компоненты,
 T_A и T_B —температуры ихъ плавленія,
 E —эвтектика.

Для составовъ a естественно считать растворителемъ A , для составовъ b — B . Въ томъ и другомъ случаѣ пониженіе температуры въ какой-нибудь части раствора должно измѣнить составъ его въ этой части раствора въ сторону E , т. е., эвтектики. Последняя же, по крайней мѣрѣ, въ кислыхъ и среднихъ породахъ, отнюдь не обогащена по сравненію съ первыми выдѣленіями, тяжелыми и основными частями, а, наоборотъ, обѣднена ими. Принимая во вниманіе это обстоятельство, въ верхнихъ частяхъ среднихъ и умѣренно-кислыхъ магматическихъ бассейновъ мы должны ожидать по Соре концентрированія легкихъ и кислыхъ частей, такъ же, какъ и при дифференціаціи по удѣльному вѣсу. Приведенное разсужденіе имѣетъ силу, конечно, только, какъ сказано, для области низкихъ температуръ. При высокихъ температурахъ отношенія растворимости должны быть гораздо сложнѣе.

Подобно удѣльному вѣсу температура должна сильно вліять на составъ магмы въ различныхъ участкахъ крупныхъ магматическихъ очаговъ. Что касается описываемыхъ различными авторами магматическихъ дифферен-

ціації въ маломъ масштабѣ, то эти послѣднія, конечно, отнюдь нельзя поставить засчетъ одной только температуры. Наиболѣе часто приводимые примѣры такихъ дифференціацій относятся къ краевымъ фациямъ петрогеологическихъ тѣлъ, вродѣ зальбандовъ такъ наз. смѣшанныхъ жилъ. Уже преобладающей основной характеръ зальбандовъ



Масштабъ въ футахъ.

Фиг. 5.

при кислой срединной части въ смѣшанныхъ жилахъ говорить противъ примѣненія здѣсь принципа Соре. Кромѣ того, какъ и шпирь, смѣшанныя жилы обыкновенно представляютъ изъ себя явленіе „случайное“, не зависящее отъ размѣровъ жилы и не приуроченное, такимъ образомъ, обязательно къ процессу остыванія магмы. Ограничусь въ

этомъ отношеніи однимъ примѣромъ, заимствованнымъ мною у S. I. Schofield'a изъ работы его „The origin of granite (micropegmatite) in the Purcell sills“ (Geol. Surv. Can. Mus. Bull. № 2, 1914).

Докембрійская Пёрсельская свита въ Британской Колумбіи, въ мѣстности между р. Кутней (Kootenay) на востокъ и оз. Кутней на западъ, содержитъ въ своемъ составѣ пластовыя жилы изверженныхъ породъ: простыя, габбровыя, и сложныя, гранитово-габбровыя жилы. Мощность жилъ и промежуточныхъ кварцитовыхъ пластовъ въ одномъ изъ разрѣзовъ представлена на діаграммѣ фиг. 5:

Химическій составъ породъ, слагающихъ пластовыя жилы:

	Габбро.	Промежут. пор. (Кварц. діоритъ).	Гранитъ.
SiO ₂	50.36 ⁰ / ₀	52.63 ⁰ / ₀	71.69 ⁰ / ₀
TiO ₂	0.90	0.62	0.59
Al ₂ O ₃	13.63	16.76	13.29
Fe ₂ O ₃	2.22	2.86	0.83
FeO	8.38	10.74	4.23
MnO	0.20	0.38	0.09
MgO	8.67	4.33	1.28
CaO	11.50	6.17	1.66
Na ₂ O	2.54	1.41	2.48
K ₂ O	0.75	2.29	2.37
H ₂ O +.	0.05	0.12	0.14
H ₂ O —.	0.71	1.17	1.31
P ₂ O ₅	0.07	0.33	0.07
CO ₂	—	0.10	0.13
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.98 ⁰ / ₀	99.91 ⁰ / ₀	100.16 ⁰ / ₀
Уд. вѣсъ.	2.970	2.954	2.773

Совершенно очевидно, что въ случаяхъ, подобныхъ изображеннымъ въ А и С на діаграммѣ, отнюдь не можетъ быть рѣчи о простомъ магматическомъ расщепленіи вслѣдствіе пониженія температуры.

Недостаточность физических факторовъ для объясненія магматическихъ дифференціацій въ маломъ масштабѣ имѣетъ слѣдствіемъ то, что мы должны или усомниться въ самомъ существованіи этихъ дифференціацій, или же обратиться за помощью въ истолкованіи ихъ къ химизму породъ ¹⁾. Кромѣ дифференціаціи *in situ* для объясненія мелкихъ неоднородностей въ составѣ эруптивовъ могутъ служить такія возможности, какъ: раздѣльныя послѣдовательныя изверженія, примѣръ чего мы имѣемъ въ смѣшанныхъ дайкахъ Аррана (Джеддъ ²⁾); выплавленія твердаго съ неполнымъ выравниваніемъ состава вслѣдствіе медленности диффузіи, что иллюстрировано было опытомъ Морозевича; смѣшенія частныхъ магмъ, и т. п. Какъ химическій факторъ, способствующій расщепленіямъ въ магмѣ, можно считать во многихъ случаяхъ воду. Послѣдняя, принимая участіе въ составѣ жидкой силикатной массы, неизбежно должна была давать начало нѣкоторымъ новымъ реакціямъ и новымъ формамъ равновѣсія, по сравненію съ силикатной массой ангидритнаго типа. Образованіе краевыхъ фазій и подобныхъ мелкихъ неоднородностей въ гипотетической гидросиликатной магмѣ могло происходить вслѣдствіе рода ликвиціи послѣдней на флюидно водную и силикатную части (Аррениусъ ³⁾, Ниггли ⁴⁾.

Подводя итогъ тому, что сказано о дифференціаціи магмы въ настоящей замѣткѣ, мы должны сознаться, что свѣдѣнія, которыми располагаемъ мы въ области фактическихъ и потенциальныхъ агентовъ дифференціаціи, довольно скудны. Для прогресса здѣсь необходимы тщательныя и специально

¹⁾ Остается, понятно, еще третья возможность, что законности Гуи-Шаперона и Соре не имѣютъ силы для силикатныхъ растворовъ, что расщепленія въ этихъ растворахъ идутъ иными путями... Для подобнаго наведенія мы не имѣемъ, однако, въ настоящее время никакихъ данныхъ.

²⁾ J. W. Judd. On composite dykes in Arran. Quart. Journ. of the geol. Soc. of London. 49. 1893.

³⁾ S. Arrhenius. Zur Physik des Vulkanismus. Geol. Fören Förhandl. 22. 1900.

⁴⁾ P. Niggli. Die Gase im Magma. Centr. f. Min. 1912.

поставленные наблюдения въ наиболѣе доступныхъ для детального изученія мѣсторожденій комплексныхъ дериватовъ магмы въ природѣ. Необходима, затѣмъ, дальнѣйшая физико-химическая обработка, теоретическая и экспериментальная, процессовъ расщепленія въ силикатной и гидросиликатной средахъ при высокихъ температурахъ. Быть можетъ, помогутъ намъ также аналогіи съ удобнѣйшими для эксперимента и разрабатываемыми въ физической химіи системами изъ легко плавящихся и низко кипящихъ органическихъ и неорганическихъ соединений...

О минералогическомъ составѣ сіенита изъ Плауена (Plauenscher Grund) бл. Дрездена.

Д. Бѣлянкина и студ. С. Томкѣва.

Въ „Centralbl. für Min., Geol. u. Paläont.“ за 1914 г. появилась замѣтка R. Naeken'a „Ueber die chemische Zusammensetzung des Syenits aus dem Plauenschen Grund bei Dresden“ (стр. 183—185). Поводомъ для нея послужило нѣкоторое несходство въ химическихъ данныхъ, относящихся къ этой породѣ, въ литературѣ. Плауенскій сіенитъ анализировался неоднократно. Два старые анализа: F. Zirkel'я (1864 г.) и P. A. Griffit'a (1882 г.) содержатъ цифры, мало разнящіяся между собою. Но онѣ существенно отличаются отъ цифръ болѣе новыхъ анализовъ H. S. Washington'a ¹⁾).

Въ особенности это касается щелочей:

	Zirkel.	Griffith.	W a s h i n g t o n.			
Na ₂ O . . .	2.44	2.41	4.38	4.38	4.34	4.49
K ₂ O , . .	6.57	6.50	4.65	4.35	4.33	4.93

Съ цѣлью установить средній химическій составъ Плауенскаго сіенита окончательно, Наккенъ произвелъ два новыхъ анализа, взявши для этого среднюю пробу изъ 100 разныхъ обломковъ до 50 гр. вѣсомъ каждый. Результаты анализа оказались тождественны съ Вашингтоновскими. Химическій составъ плауенскаго сіенита, какъ среднее изъ анализовъ Наккена и Вашингтона, не вызываетъ теперь никакихъ сомнѣній.

¹⁾ Amer. Journ. Sc. 22, 1906. Стр. 129—135.

		По прив. къ 100 ⁰ /о
SiO ₂	60.52 ⁰ /о	60.95
TiO ₂	0.88	0.88
P ₂ O ₅	0.29	0.29
Al ₂ O ₃	16.65	16.76
Fe ₂ O ₃	2.97	2.99
FeO	2.15	2.16
MgO	2.32	2.33
CaO	4.73	4.76
Na ₂ O	4.43	4.46
K ₂ O	4.39	4.42
H ₂ O (> 120 ⁰) . . .	0.64	100.00 ⁰ /о
H ₂ O (< 120 ⁰) . . .	0.27	
	<u>100.20⁰/о</u>	

Иначе обстоит дѣло, къ сожалѣнію, съ минералогическимъ составомъ этого сіенита. Наибольше подробно описывается онъ у Вашингтона:

- натровый ортоклазъ (не микроклинъ), съ микропертитовой структурой, 65⁰/о;
- роговая обманка, 17⁰/о;
- кварцъ, 10⁰/о;
- олигоклазъ (Ab₄An₁), 3⁰/о;
- магнетитъ, 2⁰/о;
- титанитъ, 2⁰/о;
- апатитъ, 1⁰/о.

Данныя Наккена почти не отличаются отъ Вашингтоновскихъ: 65⁰/о полевого шпата (Na — ортоклаза + олигоклаза), 15⁰/о роговой обманки, 12⁰/о кварца и 8⁰/о магнетита, титанита и апатита.

Минералогическій составъ плауенскаго сіенита въ этомъ изображеніи Вашингтона-Наккена не вполне отвѣчаетъ дѣйствительности. Нижеслѣдующія строки должны внести сюда необходимыя поправки и, такимъ образомъ, привести минералогическую сторону изученія сіенита въ соотвѣтствіе съ химической стороной. Поправки касаются исключительно полевошпатовой части породы.

Вашингтонъ утверждаетъ, что калиевый или калинатровый полевой шпатъ представленъ въ плауенскомъ сіенитѣ исключительно ортоклазомъ; основаніемъ для этого утверженія было, вѣроятно, отсутствіе характерной микроклиновой рѣшетки у этого полевого шпата. Насколько мало надежнымъ является подобный признакъ, видно изъ слѣдующихъ оптическихъ опредѣленій, произведенныхъ нами въ нѣсколькихъ зернахъ калинатроваго полевого шпата (Р—полюсь базальной спайности):

$$1) \begin{array}{l} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow n_m \quad 9^\circ \\ \text{---} n_p \quad 88^\circ \\ \searrow n_g \quad 81^\circ \end{array} ; \quad 2V = -77^\circ \end{array}$$

$$2) \begin{array}{l} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow n_m \quad 12.5^\circ \\ \text{---} n_p \quad 85^\circ \\ \searrow n_g \quad 78^\circ \end{array} ; \quad 2V = -86^\circ \end{array}$$

$$3) \begin{array}{l} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow n_m \quad 3^\circ \\ \text{---} n_p \quad 88^\circ \\ \searrow n_g \quad 88.5^\circ \end{array} ; \quad 2V = -68^\circ \end{array}$$

$$4) \begin{array}{l} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow n_m \quad 8.5^\circ \\ \text{---} n_p \quad 82^\circ \\ \searrow n_g \quad 86^\circ \end{array} ; \quad 2V = -85^\circ \end{array}$$

И по ориентировкѣ эллипсоида оптической упругости, и по $2V$ всѣ изслѣдованныя зерна, за исключеніемъ, можетъ быть, третьяго, относятся къ микроклину, а не къ ортоклазу ¹⁾.

¹⁾ Ср. данныя Уссинга для микроклина изъ Газерна близъ Мейссена Z. f. Kr. 18. 192):

$$\begin{array}{l} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow n_m \quad 12^\circ 8' \\ \text{---} n_p \quad 83^\circ 31' \\ \searrow n_g \quad 79^\circ 48' \end{array} ; \quad 2V = -86^\circ \end{array}$$

Химическій составъ микроклина изъ Газерна по Зауеру (Z. f. Kr. 18. 195).

SiO ₂	65.33%
Al ₂ O ₃	19.09
CaO	сл.
Na ₂ O	2.42 20% Ab
K ₂ O	13.50 80 > Or.

Ср. дальше анализъ Плауенскаго микроклина.

Итакъ, первая поправка, которая должна быть сдѣлана въ вышенаписанной колонкѣ Вашингтона: вмѣсто ортоклаза необходимо подставить микроклинь.

Второе, что показалось намъ сомнительнымъ въ минералогической характеристикѣ Вашингтона, это количественныя отношенія между калиевымъ полевымъ шпатомъ и плагиоклазомъ: 65⁰/о : 3⁰/о. Очевидно, что цифра плагиоклаза преуменьшена.

Къ исправленію цифръ микроклина и ортоклаза можно было итти двоякимъ путемъ: или повторить на имѣвшихся въ нашемъ распоряженіи образцахъ подсчетъ минераловъ въ шлифахъ, или попытаться произвести расчетъ на основаніи химическаго анализа.

Мы примѣнили сначала первый путь; результатъ, полученный при этомъ, провѣрили потомъ вторымъ путемъ.

Результаты подсчета минераловъ при помощи окуляра Гиршвальда въ 4 шлифахъ, изготовленныхъ: изъ 2 образцовъ плауенскаго сіенита, полученныхъ въ разное время отъ фирмы Кранца въ Боннѣ, и 1 образца, доставленнаго фирмой Фойгта въ Гёттингенѣ.—

	1	2	3	4	Среднее:	Вашингтонъ.
	%	%	%	%	%	% объемные.
Кварць . . .	8	12	8.5	5	8.5	11.50
Микроклинь . .	34.5	43	38.5	37	38	67.58
Плагиоклазъ . .	40.5	35	37	45.5	39.5	2.90
Роговая обманка + Магнетитъ	15	10	14.5	11	12.5	15.64 (14.26+1.38)
Титанитъ . . .	1.5	сл.	1.5	1	1	1.55
Апатитъ . . .	0.5	сл.	сл.	0.5	0.5	0.83
					77.5	70.48

Проценты объемные. Они близки въ общемъ къ даннымъ Вашингтона, но рѣзко отличаются отъ послѣднихъ въ полевошпатовой части: вмѣсто Вашингтоновскаго 2.90:67.58 мы получили количества микроклина и плагиоклаза 38:39.5, или на 100⁰/о полевого шпата: 4852.

Разсчетъ минераловъ по валовому химическому анализу породы затрудняется тѣмъ, что различные окислы, въ особенности K_2O и CaO , входятъ въ неопредѣленномъ отноше- нии въ нѣсколько породообразующихъ минераловъ. Необходи- мого знать, въ частности, эмпирической составъ слѣдующихъ минераловъ: роговой обманки, микроклина (микропертита), плагиоклаза.

Роговая обманка изъ плауенскаго сіенита анализирована была Hornung'омъ (Arch. sc. phys. et nat. Genève, 23. 1907. Стр. 506).

		По прил. въ 100%
SiO_2	. . . 45.06 ⁰ / ₀	44.36 ⁰ / ₀
TiO_2	. . . 1.88	1.85
Al_2O_3	. . . 6.68	6.57
Fe_2O_3	. . . 6.18	6.08
FeO	. . . 11.53	11.35
MnO	. . . 1.02	1.00
MgO	. . . 13.84	13.62
CaO	. . . 10.81	10.64
Na_2O	. . . 3.99	3.94
K_2O	. . . 0.60	0.59
	<hr/>	<hr/>
	101.49 ⁰ / ₀	100.00 ⁰ / ₀

Химическій составъ микроклинъ-пертита опредѣленъ былъ нами посредствомъ спеціальнаго анализа послѣ выдѣленія минерала изъ породы посредствомъ тяжелой жидкости Тулэ.

		По прил. въ 100%
SiO_2	. . . 61.56 ⁰ / ₀	61.80 ⁰ / ₀
Al_2O_3	. . . 21.40	21.48
CaO	. . . 1.51	1.52
Na_2O	. . . 2.39	2.40
K_2O	. . . 12.76	12.80
Пот. пр.	. . . 0.33	<hr/>
	<hr/>	100.00 ⁰ / ₀
	99.95 ⁰ / ₀	

Послѣ этой подготовки расчетъ химическаго состава на минералы осуществляется уже легко.

Апатитъ: P_2O_5	0.29
CaO	0.45
	<u>0.74%</u>

Роговая обманка, по MgO $\left(\frac{2.33}{13.62} = 17.10\%$

SiO_2	7.57
TiO_2	0.32
Al_2O_3	1.12
Fe_2O_3	1.04
FeO	1.94
MnO	0.18
MgO	2.33
CaO	1.82
Na_2O	0.67
K_2O	0.10
	<u>17.09%</u>

Титанитъ, по TiO_2 : $0.88 - 0.32 = 0.56\%$

SiO_2	0.42
TiO_2	0.56
CaO	0.39
	<u>1.37%</u>

Магнетитъ Fe_2O_3	1.95
FeO	0.22
	<u>2.17%</u>

Микроклинь пертитъ, по K_2O : $4.42 - 0.10 = 4.32\%$.

$\frac{4.32}{12.80} = 33.75\%$ микроклинь-пертита

SiO_2	20.85
Al_2O_3	7.24
CaO	0.51
Na_2O	0.80
K_2O	4.31
	<u>33.71%</u>

Плагиоклазъ, по Na_2O : $4.46 - (0.67 + 0.80) = 2.99\%$ и
по CaO : $4.76 - (0.45 + 1.82 + 0.39 +$
 $+ 0.51) = 1.59\%$.

$$\frac{2.99}{11.78} = 25.40\% \text{ альбита}; \quad \frac{1.59}{20.10} = 7.92\% \text{ анортита.}$$

Альбитъ:	SiO_2	17.45
	Al_2O_3	4.95
	Na_2O	2.99
			<hr/>
			25.39% альбита

Анортитъ:	SiO_2	3.43
	Al_2O_3	2.90
	CaO	1.59
			<hr/>
			7.92% анортита

Плагиоклазъ:	SiO_2	20.88
	Al_2O_3	7.85
	CaO	1.59
	Na_2O	2.29
			<hr/>
			33.31% плагиоклаза.

$$\text{№ 24} \left(\frac{7.92}{33.32} = 23.76\% \right)^1)$$

Кварцъ, SiO_2 : $60.95 - (7.56 + 0.42 + 20.85 + 20.88) = 11.17\%$
Избытокъ глинозема $16.65 - (1.12 + 7.24 + 7.85) = 0.44\%$

Собирая результаты химическаго разсчета, получаемъ для плауенской породы слѣдующія цифры:

1) По оптическому опредѣленію плагиоклазъ № 22:

- 1) Пог. \perp РМ отъ $+2^\circ$ въ срединѣ до -2° въ краю зерна . . . 20% Ап
- 2) Пог. \perp РМ отъ $+8^\circ$ въ срединѣ до 0° въ краю зерна . . . 24% Ап

		По прив. къ 100 ⁰ / ₀	
Кварць	11.17	11.24	
Микроклинь	33.71	33.84	} 67.29
Плагиоклазъ	33.31	33.45	
Роговая обманка	17.09	17.17	
Магнетить	2.17	2.18	
Титанить	1.37	1.38	
Апатить	0.74	0.74	
	<u>99.56⁰/₀</u>	<u>100.00⁰/₀</u>	
Избытокъ глинозема	0.44		
	<u>100.00⁰/₀</u>		

Цифры того же порядка, какъ и при минералогическомъ подсчетѣ въ шлифѣ. Отношеніе микроклина къ плагиоклазу: 50 : 50.

Намъ остается теперь внести сдѣланныя нами поправки въ минералогическую характеристику плауенскаго сіенита, и тогда окончательно минералогическій составъ этой классической горной породы въ круглыхъ цифрахъ напишется такъ:

Кварць	11%
Микроклинь	34%
Плагиоклазъ	33%
Роговая обманка	17%
Второстепенныя сост. части (Магнетить + Титанить + Апатить)	<u>5%</u>
	100%

Sur la composition minéralogique de la syénite de Plauen (Plauenscher Grund) près Dresde.

Par D. Beljankin et S. Tomkeieff.

(Résumé.)

L'étude microscopique faite par les auteurs a montré que le feldspath sodapotassique de la syénite de Plauen n'est pas, comme on le prétend, de l'orthose, mais de la microcline-perthite. Les déterminations optiques de la microcline-perthite se trouvent sur la page 3; sa composition chimique — page 6. Le calcul de la composition minéralogique de la syénite a été fait de deux manières différentes:

1) en comptant directement les minéraux dans la coupe mince de la syénite sous le microscope à l'aide de l'oculaire de Hirschwald.

2) en calculant les minéraux à l'aide des analyses: a) de la syénite faite par Nacken et Washington, b) de la hornblende, faite par Hornung, et c) de la microcline-perthite faite par nous.

Les résultats de ces calculs sont concordants entr'eux. A quel point ils se distinguent de ceux de Washington, montrent les chiffres du tableau suivant:

	Washington	Beljankin-Tomkeieff
Quartz	10 ⁰ / ₀	11 ⁰ / ₀
Orthose	65	—
Microcline	—	34
Plagioclase	3	33
Hornblende	17	17
Magnetite + Titanite + Apatite	5	5
	<hr/>	<hr/>
	100 ⁰ / ₀	100 ⁰ / ₀

О нѣкоторыхъ искусственныхъ баріевыхъ алю- мосиликатахъ.

А. С. Гинзберга.

Въ жизни земной коры барій, какъ извѣстно, играетъ сравнительно второстепенную роль. Распредѣляя различные элементы по ихъ процентному вѣсовому отношенію ко всей земной корѣ въ декады, В. И. Вернадскій помѣщаетъ барій въ IV группу (0,01—0,1% по вѣсу земн. к.) ¹⁾.

Если же выключить такіе минералы, какъ баритъ, вите-ритъ, баритокальцитъ и т. п. наиболѣе обычныя формы соединеній барія, и ограничиться только силикатами, представляющими преимущественный интересъ съ точки зрѣнія петрографа, то участіе барія въ химизмѣ горныхъ породъ будетъ еще болѣе незначительнымъ.

Тѣмъ не менѣе среди порообразующихъ минераловъ есть одна группа баріевыхъ соединеній, сравнительно очень рѣдкѣ встрѣчающаяся, но все же представляющая извѣстный теоретическій интересъ—это группа баритокаліевыхъ поле-выхъ шпатовъ. Наиболѣе детально они были изучены Strand- mark'омъ ²⁾, который на основаніи измѣренія угловъ между аналогичными гранями, а также изученіемъ удѣльных вѣ- совъ, показателей преломленія и угловъ погасанія на *M* для различныхъ гіалофановъ отъ чистаго адуляра до минерала состава Ad_2Cl_3 , пришелъ къ заключенію о полномъ изо-

¹⁾ В. И. Вернадскій. Опытъ описательной минералогіи. Томъ I, в. 1, стр. 125.

²⁾ I. E. Strandmark. Bidrag till kännedomen om Celsian ock andra barytfältspater. Geol. Fören. Förhandl., Bd. XXV, 1903 и XXVI, 1904.

морфизмъ калиеваго и баріеваго полевыхъ шпатовъ, усматривая въ нихъ аналогію съ группой плагиоклазовъ: „Ett af de viktigaste torde vara konstaterandet af den analogi, som råder mellan å ena sidan orthoklasserien Adular-Celsian och å andra sidan plagioklasserien albit-anorthit“¹⁾.

Въ виду же того, что на диаграммахъ Strandmark'a отсутствуетъ цѣлый рядъ данныхъ для минераловъ отъ Ad_2 Cels₁ до чистаго цельзіана и что его изслѣдованія производились надъ естественными минералами, не вполне чистыми, такъ какъ содержали примѣсъ натрія и кальція, то представляло извѣстный интересъ изучить соотношенія, существующія между цельзіаномъ и адуляромъ, на основаніи термическаго анализа въ связи съ оптическимъ изслѣдованіемъ надъ искусственно приготовленными барито-калиевыми полевыми шпатами.

Вторымъ интереснымъ вопросомъ является отношеніе баріеваго полевого шпата къ плагиоклазамъ. Почти полное отсутствіе барія въ составѣ плагиоклазовъ, богатыхъ альбитовой молекулой, не является особенно удивительнымъ, если припомнимъ, что барій съ калиемъ изоморфны въ полевыхъ шпатахъ; съ другой же стороны, между калиемъ и натріемъ существуетъ извѣстный антагонизмъ, хотя этотъ послѣдній, какъ слѣдуетъ изъ опытовъ Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго²⁾, зависитъ отъ опредѣленныхъ термодинамическихъ условій, и при высокой температурѣ соли K и Na легко образуютъ твердые растворы³⁾. Зато нѣсколько неожиданнымъ является отсутствіе барія въ анортитѣ и близкихъ ему плагиоклазахъ. Просматривая 80 анализовъ анортитовъ, приведенныхъ у Hintze⁴⁾, равно какъ 174 анализа лабораторитовъ и битовнитовъ⁵⁾, мы нигдѣ не находимъ указаній на присутствіе барія; предположивъ даже, что въ гро-

¹⁾ I. E. Strandmark, l. c., p. 133.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. XXXVIII, 1906 и XXXIX, 1907.

³⁾ Подробнѣе объ этомъ см. А. С. Гинзбергъ. Объ изоморфизмѣ бисиликатовъ кальція и марганца. Изв. СПб. Пол. Инст., 1908, т. IX, стр. 27—30.

⁴⁾ C. Hintze. Handbuch der Mineralogie. Bd. II, 1897, S. 1549.

⁵⁾ C. Hintze, l. c., S. 1526.

мадномъ большинствѣ случаевъ спеціальнаго опредѣленія барія не производилось, мы должны были бы искать его, такъ сказать, въ скрытомъ состояніи, въ приводимыхъ во многихъ мѣстахъ количествахъ окиси магнія, между тѣмъ послѣдней рѣдко указывается больше 1⁰/₁₀.

А. Arzruni¹⁾, размѣщая различные элементы въ изоморфные ряды, ставитъ *Ba* въ одну подгруппу вмѣстѣ съ *Pb*, *Sr* и *Ca*. И дѣйствительно, намъ извѣстны изоморфные ряды арагонита, вульфенита и др.; точно такъ же среди силикатовъ въ формулѣ брюстерита указаны въ изоморфномъ замѣщеніи *Sr*, *Ba* и *Ca*; то же самое мы видимъ у гармотома и веллесаита и въ нѣкоторыхъ другихъ болѣе рѣдкихъ барій-содержащихъ силикатахъ. Тѣмъ болѣе оснований было бы предполагать возможность изоморфнаго смѣшенія барія и кальція въ полевыхъ шпатахъ, что и химическая формула ихъ вполне аналогична. Для выясненія этого вопроса точно такъ же было интересно произвести опыты сплавленія искусственныхъ цельзіана съ анортитомъ.

Ислѣдованія производились, какъ и въ предшествовавшихъ моихъ синтетическихъ работахъ, при помощи регистрирующаго пирометра Н. С. Курнакова, любезно предоставленнаго для моего пользованія въ лабораторіи Общей Металлургии проф. А. А. Байковымъ, которому и приношу свою глубокую благодарность. Для градуировки прибора служили кривыя охлажденія *Cu* (температура плавленія 1082° С) и *Ni* (1451° С). Чувствительность прибора введеніемъ соответствующаго сопротивленія была установлена такъ, что 1 мм. шкалы отвѣчалъ 2,54—2,57° С.

Для изготовленія исходныхъ искусственныхъ сплавовъ алюмосиликатовъ служили самые чистые препараты Al_2O_3 , SiO_2 и соответствующихъ карбонатовъ отъ Kahlbaum'a.

Сплавленіе производилось въ электрическихъ криптольных печахъ; шихта засыпалась въ чистые угольные тигли фирмы Morgan.

¹⁾ А. Arzruni. Physikalische Chemie der Krystalle, 1893, S. 101.

Баріевый алюмосиликатъ, $BaAl_2Si_2O_8$.

Первыя мои попытки получить означенный минераль въ кристаллическомъ видѣ были довольно неудачны. Несмотря на высокую температуру въ печкѣ, свыше 1500° , сплавленія не произошло, а получилась полуспекшаяся масса, при нѣкоторомъ давленіи легко разсыпающаяся. Повысивъ затѣмъ температуру печки, я добился, что вся масса сдѣлалась жидкой, но благодаря большой вязкости при застываніи получилось стекло. Вслѣдствіе очень сильнаго нагрѣва печки достигнуть медленнаго охлажденія въ интервалѣ около температуры плавленія сплава почти не удавалось, и пришлось прибѣгнуть къ способу, о которомъ я уже упоминалъ при полученіи кристаллическаго нефелина ¹⁾, т. е. перегрѣть сплавъ значительно выше его точки плавленія. Въ результатѣ получилась хорошо закристаллизовавшаяся масса, напоминающая крупнозернистый сахаръ, безъ всякихъ слѣдовъ стекла. Зато опредѣлить температуру плавленія баріеваго алюмосиликата непосредственно при помощи кри-вой охлажденія не удалось. Дѣло въ томъ, что, какъ слѣдуетъ изъ вышеуказаннаго, для того, чтобы достигнуть кристалличности сплава, когда только и можно получить остановку на кривой охлажденія, необходимо сплавъ сильно перегрѣть; перегрѣвъ этотъ, при которомъ сплавъ въ тиглѣ совершенно жидокъ, настолько значителенъ, что опущенная въ жидкій сплавъ термopара, спай которой изолированъ фарфоровой трубочкой, расплавилась, причеиъ сама трубка изогнулась и частью раздѣлась. Попытки найти соотвѣтствующій нагрѣвъ, чтобы и термopара была цѣла и сплавъ закристаллизовывался, оказались неудачны, и вслѣдствіе порчи термopары пришлось отъ дальнѣйшихъ опытовъ отказаться.

Какъ мы увидимъ ниже, по діаграммѣ плавкости между кальціевымъ и баріевымъ алюмосиликатами экстраполяціей можно установить температуру плавленія для $BaAl_2Si_2O_8$.

¹⁾ А. С. Гинзбергъ. О нѣкоторыхъ искусственныхъ алюмосиликатахъ. Изв. Сиб. Пол. Инст., 1911, т. XVI, стр. 8.

приблизительно въ 1640° , но, какъ само собою ясно, при екстраполяціи поручиться за точность указанной величины совершенно нельзя; во всякомъ случаѣ трудноплавкость этого соединенія вытекаетъ и изъ предварительныхъ опытовъ его полученія.

Подъ микроскопомъ (см. т. микрофот., фиг. 1) полученный баріевый алюмосиликатъ состоитъ изъ удлинненныхъ, хорошо образованныхъ кристалловъ, нерѣдко пересѣкающихъ другъ друга подъ косымъ угломъ, въ родѣ двойниковъ прорастанія у ставролита; между удлинненными призмами видны во многихъ мѣстахъ неправильной формы участки, слабо дѣйствующіе на поляризованный свѣтъ; при ближайшемъ изслѣдованіи въ сходящемся свѣтѣ эти участки оказались разрѣзами, близкими къ \perp къ оптической оси. На удлинненныхъ зернахъ хорошо видна спайность, идущая \parallel удлинненію; никакихъ другихъ направлений спайности подмѣтить не удастся. Полисинтетическихъ двойниковъ замѣчено не было, изрѣдка попадаются простые двойники. Погасаніе относительно спайности всегда прямое. Знакъ главной зоны вездѣ отрицательный. При опредѣленіи оптическаго характера самого минерала въ сходящемся свѣтѣ на болѣе темныхъ зернахъ оказалось, что получается типичная фигура однооснаго кристалла съ ясно видимымъ крестомъ, передвигающимся \parallel главнымъ сѣченіямъ николей; знакъ минерала положительный. Чтобы устранить всякое сомнѣніе, не обусловливается ли картина нерасходящагося креста въ сходящемся свѣтѣ небольшимъ угломъ оптическихъ осей, когда бываетъ очень трудно отличить такіе двуосные кристаллы отъ одноосныхъ, было предпринято изслѣдованіе на столикѣ Федорова, причемъ поворотъ въ противоположныя стороны отъ оптической оси при вставленіи гипсовой пластинки всегда давалъ одинаковую окраску, т. е. одноосный характеръ полученнаго минерала устанавливается съ несомнѣнностью.

Такимъ образомъ, на основаніи оптическаго изслѣдованія полученнаго мною сплава можно считать, что алюмосиликатъ барія имѣетъ еще и одноосную полиморфную модификацію, отличную отъ природнаго минерала, цельзіана.

Впервые, природный бариевый полевой шпатъ былъ описанъ Sjögren'омъ ¹⁾, назвавшимъ его въ честь шведскаго ученаго Цельзіуса—цельзіаномъ; на основаніи оптическаго изслѣдованія, Sjögren отнесъ его къ триклинической системѣ. Болѣе подробное кристаллографическое и оптическое изслѣдованіе цельзіана изъ того же мѣсторожденія, предпринятое Strandmark'омъ ²⁾, даетъ основаніе отнести его къ моноклинической системѣ, но способность алюмосиликата барія давать триклиническую модификацію косвенно доказывается изъ описанія Des Cloiseaux одного образца полевого шпата, содержащаго баріи и несомнѣнно по оптическимъ даннымъ триклиническаго ³⁾. Этотъ баритовый плагиоклазъ по пересчету данныхъ анализа на молекулярныя количества даетъ формулу $Ab_{71}Or_3Ce_{14}An_{10}$ ⁴⁾. Того же взгляда придерживается Brögger ⁵⁾, высказывающій болѣе общее положеніе, что у полевыхъ шпатовъ преобладаніе калия способствуетъ образованію моноклиническихъ разностей, значительное же присутствіе натрія или кальція ведетъ къ образованію ассиметрическихъ плагиоклазовъ, причемъ это относится и къ бариевому алюмосиликату. Еще опредѣленіе высказывается Groth ⁶⁾, который считаетъ несомнѣннымъ, что въ соединеніи $BaAl_2Si_2O_8$ мы имѣемъ бариевый полевой шпатъ, изоморфный съ анортитомъ, т. е. триклиническую его разность.

Кромѣ того, какъ это слѣдуетъ изъ дальнѣйшаго, произведенные мною опыты сплавленія анортита съ цельзіаномъ дали въ нѣкоторомъ интервалѣ вполнѣ однородные триклиническіе кристаллы, очень близкіе по оптическимъ свойствамъ къ анортиту.

¹⁾ H. Sjögren. Celsian, ein dem Anorthit entsprechender Baryumfeldspath von Jakobsberg. Ref. N. J., 1899, I, S. 417.

²⁾ I. Strandmark, l. c.

³⁾ Des Cloiseaux. Note sur un nouveau feldspath barytique. Bul. Soc. Min. Fr., I, 1878, p. 84.

⁴⁾ H. Rosenbusch. Mikroskopische Physiographie, 1905, I, 2, S. 313.

⁵⁾ W. C. Brögger. Ueber die Feldspathgruppe. Z. Kr., 1885, X, S. 499.

⁶⁾ P. Groth. Tabellarische Uebersicht der Mineralien, 1898, S. 156.

Такимъ образомъ, способность баріеваго алюмосиликата давать двѣ модификаціи—моноклиническую и триклиническую, можно считать установленной; полученный же мною искусственно одноосный баріевый алюмосиликатъ представляетъ третью разновидность.

Искусственный алюмосиликатъ барія впервые былъ полученъ F. Fouqué и Michel-Lévy ¹⁾, которые отнесли его къ ромбической системѣ, хотя данныхъ вполне точно подтверждающихъ это ихъ предположеніе въ названной статьѣ не имѣется, такъ какъ мы находимъ тамъ только слѣдующее указаніе: „L'abondance extrême des pointements rectangulaires dans l'anorthite de baryte, jointe à ses extinctions, fait présumer que ce corps est orthorombique“ ²⁾; что же касается угловъ погасанія, то оно вездѣ было параллельно удлинению микролитовъ для всей серіи баріевыхъ минераловъ; указанія на изслѣдованіе въ сходящемся свѣтѣ, какъ это имѣется, напр., для стронціеваго анортита, не приводится. Остальные упоминаемые ими свойства „баріеваго анортита“, именно, отрицательное удлиненіе, параллельно которому всегда совершается погасаніе, отсутствіе полисинтетическихъ двойниковъ, хотя попадаются простые, а также склонность къ взаимному крестообразному прорастанію, вполне согласуются съ тѣми результатами, которые мнѣ удалось установить при изслѣдованіи полученнаго мною однооснаго алюмосиликата барія, такъ что я склоненъ думать, что и „баріевый анортитъ“ вышеупомянутыхъ французскихъ изслѣдователей, вѣроятно, можно отнести къ однооснымъ кристалламъ, допущеніе, которое, во всякомъ случаѣ, не противорѣчитъ тѣмъ даннымъ, которыя ими приводятся для установленія оптическаго характера этого минерала.

Что касается до болѣе точнаго установленія системы этого однооснаго алюмосиликата барія, то мнѣ представляется наиболѣе вѣроятнымъ принадлежность его къ гексагональнымъ

¹⁾ F. Fouqué et Michel-Lévy. Sur la production artificielle de feldspath à base de baryte etc. Bul. Soc. Min. Fr., 1880, III, p. 124.

²⁾ F. Fouqué et Michel-Lévy, l. c., p. 125.

кристалламъ, по аналогіи съ нефелиномъ, фацелитомъ, искусственнымъ эвкрипитомъ ¹⁾, кальціевымъ нефелиномъ и т. п.

Къ гексагональной же системѣ относятъ С. А. Вейбергъ ²⁾ полученные имъ искусственные алюмосиликаты типа $4\text{BaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ и $4\text{SrO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$, очень близко подходящія къ изслѣдуемому мною $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; хотя С. А. Вейбергъ и говоритъ, что эти алюмосиликаты отрицательны, но, судя по описанію, онъ имѣлъ въ виду характеръ главной зоны: „Длина призмочекъ и діаметръ пластинокъ (алюмосиликатовъ барія и стронція) около 0,005 м/м. Шестиугольныя пластинки оптически изотропны, призмочки обнаруживаютъ отрицательное двупреломленіе съ прямымъ угасаніемъ“ ³⁾. Принявъ эту поправку, мы видимъ, что оптическія свойства для обѣихъ группъ баріевыхъ алюмосиликатовъ, независимо отъ нѣкотораго недостатка кремнекислоты въ полученномъ С. А. Вейбергомъ минералѣ по сравненію съ нормальнымъ моносилкатомъ, оказываются тождественными. Повидимому, вообще въ разсматриваемой группѣ алюмосиликатовъ типа $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ нѣкоторый избытокъ или недостатокъ кремнекислоты по сравненію съ теоретической формулой слабо сказывается на измѣненіи оптическихъ свойствъ „типичнаго“ минерала. Такъ, теоретическій нефелинъ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и минералъ состава $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_9\text{O}_{34}$, отвѣчающій природнымъ нефелинамъ, оказались въ оптическомъ отношеніи одинаковыми ⁴⁾. Совершенно противоположнаго мнѣнія придерживается С. А. Вейбергъ, считающій гексагональную разность свойственной только алюмосиликатамъ съ отношеніемъ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ больше или меньше двухъ; относительно же нормальнаго каолината натрія имъ высказывается взглядъ, что, если даже и допустить возможность образованія имъ гексагональныхъ кристалловъ, то они будутъ не изоморфны съ природными кристаллами нефелина;

¹⁾ А. С. Гинзбергъ. Объ искусственныхъ алюмосиликатахъ. Изв. СПб. Пол. Инст., 1911, XVI, стр. 18.

²⁾ С. Вейбергъ, О баріевомъ и стронціевомъ нефелинѣ.

³⁾ С. Вейбергъ, I. с., стр. 5 и 2.

⁴⁾ А. С. Гинзбергъ, I. с., стр. 17.

послѣдній же, въ согласіи съ Тугутомъ и Морозевичемъ, онъ разсматриваетъ, какъ опредѣленное соединеніе съ цимолитовокислымъ калиемъ ¹⁾).

Способность соединенія $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ образовывать гексагональные кристаллы съ несомнѣнностью доказана, какъ въ моихъ опытахъ надъ искусственными алюмосиликатами, такъ и Bowen'омъ ²⁾, устанавливающимъ точку перехода между карнегиномъ и нефелиномъ въ 1248° . На вопросъ объ отношеніи теоретическаго нефелина къ природному подробно останавливался въ послѣднее время В. В. Карандѣевъ ³⁾, склоняющійся въ сторону признанія за нефелиномъ твердаго раствора SiO_2 въ алюмосиликатѣ $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, что вполне согласуется съ вышеупомянутыми моими опытами.

Заканчивая разсмотрѣніе свойствъ баріеваго алюмосиликата, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, дающаго, по крайней мѣрѣ, три модификаціи — триклиническую, моноклиническую и гексагональную, мнѣ бы хотѣлось указать на нѣкоторую аналогію въ свойствахъ этого вещества съ калиевымъ алюмосиликатомъ, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Моноклиническія ихъ разности настолько близки, что онѣ образуютъ рядъ твердыхъ растворовъ, группу гялофановъ. Затѣмъ и тотъ и другой минералъ даютъ триклиническія разности, баріевый плагиоклазъ и микроклинъ или аноктоклазъ. Наконецъ, въ санидинѣ мы имѣемъ такую разность, гдѣ уголъ оптическихъ осей настолько мѣняется, что достигаетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ 0° ; такъ, напр., Mülheims ⁴⁾ описываетъ санидинъ изъ Wehr'a, гдѣ наблюдалась картина однооснаго кристалла. Описанный Strandmark'омъ цельзианъ, изъ Jacobsberg'a является минераломъ контактнымъ ⁵⁾, слѣдовательно, образовавшимся

¹⁾ С. Вейбергъ. Нѣкоторые каолинаты и ихъ производныя. Тр. Геол. Муз. Ак. Н., т. V, в. 3, 1911, стр. 115.

²⁾ N. L. Bowen. The binary system: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Am. Journ. Sc., 183, 1912, p. 551.

³⁾ В. В. Карандѣевъ. Къ вопросу о химическомъ составѣ нефелина. Изв. Имп. Ак. Н., 1913.

⁴⁾ A. Mülheims. Ueber eine neue Art der Axenwinkelmessung etc. Z. Kr., 1880, XIV, S. 235.

⁵⁾ J. Strandmark, l. c., p. 294.

при сравнительно умеренной температурѣ, и отнесенъ къ моноклинической системѣ, тогда какъ получаемый искусственно баріевый алюмосиликатъ, образующійся при очень высокой температурѣ и сравнительно быстромъ охлажденіи, даетъ кристаллы гексагональной системы, т. е. высшей степени симметріи. Съ аналогичнымъ явленіемъ мы встрѣчаемся и въ калиевыхъ полевыхъ шпатахъ. Такъ, согласно Vogt¹⁾, часто наблюдаемое въ пертитахъ присутствіе микроклина объясняется переходомъ при охлажденіи и распадѣ α -смѣшанныхъ кристалловъ ортоклаза, моноклинической системы, въ β -модификацію, т. е. триклиническій микроклинъ, низшей степени симметріи.

Далѣе, какъ мы видѣли, быстрая кристаллизація ведетъ у баріеваго алюмосиликата къ образованію гексагональной разности, у калиеваго же полевого шпата, при такихъ условіяхъ образуется санидинъ (встрѣчающійся, какъ извѣстно, преимущественно въ эффузивныхъ породахъ); санидинъ же, съ мѣняющимся угломъ оптическихъ осей, доходящимъ иногда до 0° , ближе всего подходитъ къ гексагональному алюмосиликату барія. Наконецъ, во всѣхъ модификаціяхъ калиеваго полевого шпата, ортоклаза, санидина, анортоклаза и микроклина всегда сохраняется одинъ и тотъ же оптический характеръ, въ данномъ случаѣ отрицательный; ту же неизмѣняемость оптическаго знака мы находимъ и у обѣихъ извѣстныхъ модификацій чистаго баріеваго алюмосиликата, у цельзіана и „баріеваго нефелина“ знакъ минерала положительный.

Двойная система $BaAl_2Si_2O_8 + KAlSi_3O_8$.

Первый опытъ искусственнаго воспроизведенія гіалофановъ былъ предпринятъ Dittler'омъ²⁾, поставившимъ себѣ нѣсколько болѣе узкую цѣль: изслѣдовать, дѣйствуетъ ли при-

¹⁾ H. Vogt. Phys.-chem. Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen. Tscherm. Min.-Petr. Mitt., XXIV, S. 519—542.

²⁾ E. Dittler. Ueber das Verhalten des Orthoklas zu Andesin und Celsian und über seine Stabilität in künstlichen Schmelzen. T. M.-P. Mit., 1911, 30, S. 122

бавленіе цельзіана къ ортоклазу аналогично аортиту, и образуются ли зональные кристаллы въ присутствіи ортоклаза; попутно, если возможно, то прослѣдить измѣненіе оптическихъ свойствъ въ разныхъ гіалофанахъ. Имъ были изслѣдованы три смѣси въ интервалѣ отъ чистаго цельзіана до гіалофана $\text{Ca}_1 \cdot \text{Og}_1$, приче́мъ вездѣ получились удлиненные кристаллы, съ прямымъ погасаніемъ и отрицательной главной зоной. Болѣе подробныхъ указаній объ оптическихъ свойствахъ не имѣется, отмѣчено только, что кристаллизационная способность баріевыхъ полевыхъ шпатовъ вдвое слабѣе, чѣмъ у аортита, равно какъ несомнѣнно стремленіе цельзіана давать смѣшанные кристаллы съ ортоклазомъ.

Къ сожалѣнію, мои личные опыты мало что могутъ прибавить къ тѣмъ свѣдѣніямъ, которыя приводятся Dittler'омъ. Помимо чистаго алюмосиликата барія были мною приготовлены сплавы съ 15% по вѣсу ортоклаза, съ 25% и 50%; болѣе богатые калиевымъ полевымъ шпатовъ сплавы застывали въ видѣ сплошнаго стекла безъ всякихъ слѣдовъ кристаллизаціи.

Первый сплавъ, съ 15% ортоклаза, далъ подь микроскопомъ полнокристаллическую картину, чрезвычайно напоминающую то, что мы видѣли у чистаго баріеваго алюмосиликата (См. микрофот., фиг. 2): тѣ же удлиненные кристаллы, со спайностью параллельной удлинению, имѣющему отрицательный характеръ; погасаніе всегда прямое; полисинтетическихъ двойниковъ нѣтъ, зато значительно чаще, чѣмъ у цельзіана, попадаются простые двойники, въ параллельномъ срастаніи и крестообразномъ прорастаніи; почти изотропные, довольно широкіе участки между призмочками въ сходящемся свѣтѣ даютъ ясную фигуру однооснаго минерала съ положительнымъ знакомъ; провѣрка на столикѣ Федорова тоже указываетъ на одноосный характеръ этихъ образований.

Второй и третій сплавъ закристаллизовались уже гораздо хуже; среди основнаго стекловатаго фона разбросаны удлиненные призмочки со всѣми свойствами, описанными выше для гексагональнаго цельзіана. Сдѣлать какой-либо выводъ на основаніи микроскопической картины очень затруднительно. Съ одной стороны, это можетъ быть твердый растворъ

баріеваго и калиеваго полевого шпата, соотвѣтствующій предположенному теоретическому составу, причемъ часть его успѣла закристаллизоваться, часть же осталась въ видѣ стекла; съ другой стороны, можно допустить, что произошло разложеніе на застывшій въ видѣ стекла ортоклазъ, чистый или съ нѣкоторой примѣсью цельзіана, и на баріевый алюмосиликатъ, обладающій значительно большей кристаллизаціонной способностью, чѣмъ калиевый полевой шпатъ; наконецъ, не лишено вѣроятности и такое предположеніе, что эта двойная система образуетъ эвтектику твердыхъ растворовъ предѣльныхъ концентрацій, причемъ въ видѣ стекла застываетъ болѣе низко плавящаяся и болѣе вязкая эвтектика, въ видѣ же примочекъ выдѣлился избыточный предѣльный растворъ, хотя бы, напр., состава перваго сплава съ 15% вѣс. ортоклаза, кристаллизующійся еще въ гексагональной системѣ. Правдоподобность послѣдняго допущенія подтверждается еще и тѣмъ, что разъ констатированъ одноосный характеръ сплава съ 15% ортоклаза, то говорить уже о непрерывномъ рядѣ твердыхъ растворовъ, о полномъ изоморфизмѣ ортоклаза и цельзіана, по крайней мѣрѣ для искусственныхъ минераловъ, получающихся изъ огненно-жидкаго состоянія, не приходится. Кромѣ допущенія эвтектики твердыхъ растворовъ предѣльныхъ концентрацій, относимыхъ къ V типу по классификаціи Roozeboom'a, можно допустить и существованіе въ этой системѣ 2 твердыхъ растворовъ съ разрывомъ сплошности, по IV типу Roozeboom'у, отчасти аналогично тому, что мною было описано для системы $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Для того, чтобы окончательно установить характеръ взаимоотношеній между ортоклазомъ и цельзіаномъ, надо бы прибѣгнуть къ термическому анализу, но къ сожалѣнію крайне высокая температура плавленія сплавовъ близкихъ къ чистому баріевому алюмосиликату, равно какъ крайне ничтожный тепловой эффектъ смѣны агрегатныхъ состояній, еще болѣе ослабляемый тѣмъ, что значительная часть сплава застываетъ въ видѣ стекла, не даютъ возможности воспользоваться кривыми охлаждения, получаемыми обычнымъ спо-

собомъ на приборъ Курнакова. Быть можетъ, при болѣе совершенныхъ методахъ работы, если пользоваться печами сопротивленія, гдѣ легко регулировать нагрѣвъ, на подобіе того, какъ это дѣлается въ Геофизической Лабораторіи Carnegie въ Вашингтонѣ, можно будетъ прибѣгнуть къ способу закалки Bowen'a, или примѣнить дифференціальныи методъ, и тогда удастся получить вполне опредѣленный отвѣтъ на поставленную задачу.

Пока же, основываясь только на микроскопическомъ изслѣдованіи, надо признать способность калиеваго полевого шпата и баріеваго алюмосиликата давать непрерывный рядъ твердыхъ растворовъ при кристаллизаціи изъ огненно-жидкой магмы недоказанной.

Анортитъ.

Искусственно анортитъ, обладающій сравнительно хорошей кристаллизаціонной способностью, получался уже неоднократно. Литература, касающаяся даннаго вопроса, равно какъ и нѣкоторыя соображенія по поводу различныхъ температуръ плавленія, приводимыхъ разными авторами, мною уже были указаны въ своей работѣ о плавкости нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ ¹⁾. Здѣсь же приведу нѣкоторыя болѣе позднія работы и остановлюсь на своихъ послѣднихъ опытахъ надъ полученіемъ анортита.

Какъ извѣстно, въ приводимыхъ температурахъ плавленія анортита существуетъ большая разница. Одни, пользуясь преимущественно оптическимъ методомъ, даютъ низкія точки плавленія (школа Doelter'a), около 1200—1350°, другіе на основаніи термическихъ данныхъ приводятъ цифры свыше 1500°. Недавно Naeken ²⁾ для сравненія обоихъ методовъ изслѣдовалъ плавленіе естественнаго анортита съ Везувія на особомъ, сконструированномъ имъ совместно съ проф. Rinne, приборѣ и получилъ точку плавленія въ 1485° C.; принимая во вниманіе нечистоту природнаго анортита, онъ склоненъ

¹⁾ А. С. Гинзбергъ, 1. с., стр. 2—6.

²⁾ R. Naeken. Vergleich der optischen und der thermischen Methode zur Bestimmung der Schmelztemperaturen. Cbl. f. Min., 1913, S. 328.

признать правильными данныя Day'a и Sosman'a¹⁾ въ 1550° С. для искусственнаго чистаго анортита. Примѣняя методъ за-
калки при одновременномъ пользованіи микроскопомъ Bowen²⁾ получилъ такіе же результаты, т. е. $1550^{\circ} \pm 2^{\circ}$ С. Наконецъ, рядъ цифръ приводитъ Cōzu³⁾, работавшій въ
Геофизической лабораторіи, какъ для искусственнаго чистаго анортита въ 1550° , такъ и для сплава состава Ab_5An_{95} , съ интерваломъ между Solidus и Liquidus въ $1534-1542^{\circ}$; составъ этотъ болѣе или менѣе отвѣчаетъ изслѣдованнымъ имъ же природнымъ японскимъ анортитамъ изъ Miyakejima (интервалъ $1530^{\circ}-1539^{\circ}$) и изъ Tagumaé (интервалъ $1524-1553^{\circ}$).

Что касается до приводимой мною въ вышецитированной своей работѣ температуры плавленія искусственнаго анортита въ 1440° , то, будучи значительно выше данныхъ проф. Doelter'a и его учениковъ, она все же являлась слишкомъ низкой сравнительно съ температурами, приводимыми въ работахъ Геофизической лабораторіи (1550° , а по первоначальнымъ изслѣдованіямъ Day'a и Allen'a⁴⁾ 1532°). Тамъ же мнѣю указывалось, что эту разницу, вѣроятно, можно объяснить тѣмъ, что мною опредѣлялась точка затвердѣванія, когда у вязкихъ алюмосиликатовъ легко происходитъ переохлажденіе, въ Вашингтонѣ же устанавливали точку плавленія, а разница въ температурахъ между этими точками можетъ быть очень значительна. Такъ W. White⁵⁾, разбирая различныя условія для правильности наблюденій надъ опредѣленіемъ точекъ перехода агрегатныхъ состояній, говоритъ что, хотя точка затвердѣванія и легче устанавливается, чѣмъ точка плавленія, но ею нельзя пользоваться для веществъ съ ясно выраженной способностью къ переохлажденію, что

¹⁾ A. L. Day and R. B. Sosman. Am. Journ. Sc., 1910, 179, p. 93.

²⁾ N. L. Bowen. Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas-Feldspathen. Z. f. An. Ch., 1913, 82. S. 289.

³⁾ S. Cōzu. Optical, chemical and thermal properties of anorthite from three localities in Japan. Sc. Rep. of Tōhoku Univers., Sendai, Japan, 1914, ser. II, vol. II, № 1, p. 27.

⁴⁾ A. L. Day and E. T. Allen. Isomorphism and thermal Properties of Feldspars. Am. Journ. Sc. [4], 19, 1905, p. 107.

⁵⁾ W. P. White. Schmelzpunktbestimmungen. Z. An. Ch., 1911, 69, S. 32.

именно и является обычнымъ для алюмосиликатовъ. Воспользоваться кривыми нагрѣва въ криптольной печкѣ, вслѣдствіе невозможности регулировать притокъ тепла и сопротивление печи, является крайне затруднительнымъ, отчего и приходится прибѣгать къ кривымъ охлажденія, заранее учитывая возможность нѣкоторой ошибки въ сторону уменьшенія истинныхъ величинъ точекъ плавленія. Чтобы избѣжать сильнаго переохлажденія слѣдуетъ стремиться къ возможно болѣе медленному застыванію сплава, но все-таки всегда согласныхъ результатовъ при изслѣдованіи одного и того же сплава ожидать нельзя. Въ послѣднихъ опытахъ плавленія анортита, замедляя по возможности охлажденіе, мнѣ удалось получить температуру застыванія сплава въ 1490°.

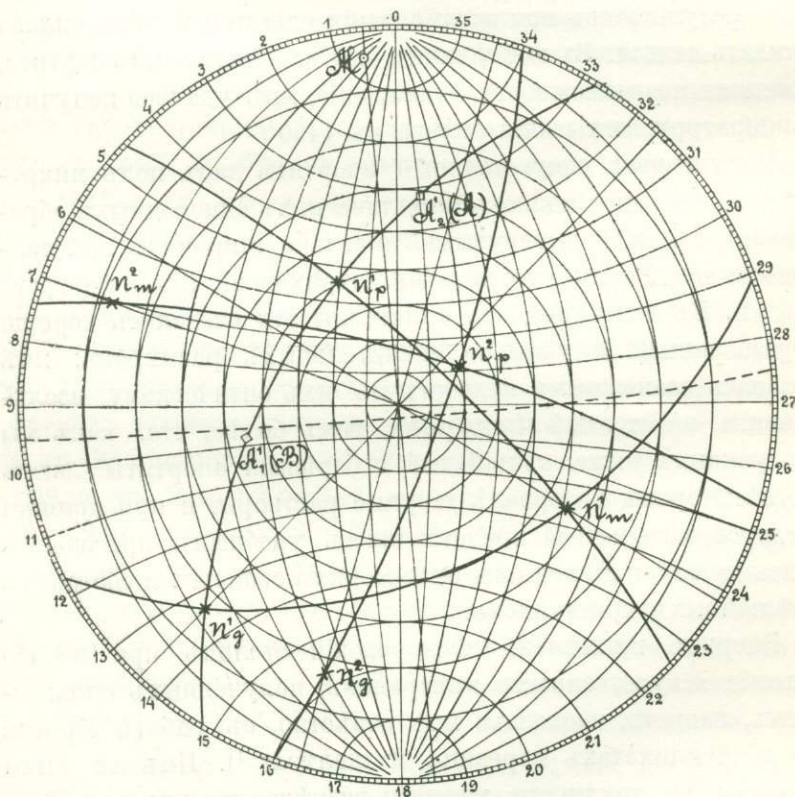
Полученный искусственный анортитъ далъ подѣ микроскопомъ картину полнокристаллическихъ однородныхъ образований, въ видѣ вытянутыхъ, довольно широкихъ кристалловъ съ ясной полисинтетической штриховкой. (См. микрофот., фиг. 3). Въ виду того, что кристаллы эти оказались хорошо образованными и довольно значительныхъ размѣровъ, мнѣ казалось возможнымъ подвергнуть ихъ оптическому изслѣдованію на столикѣ Федорова, тѣмъ болѣе, что, какъ мы это увидимъ ниже, кальціевый и баріевый анортиты даютъ въ нѣкоторомъ интервалѣ твердые растворы, и при помощи Федоровскаго метода представлялось удобнымъ прослѣдить связь между измѣненіемъ оптическихъ свойствъ и составомъ смѣшанныхъ кристалловъ.

Впервые примѣненіе Федоровскіи столикѣ при изслѣдованіи искусственныхъ минераловъ, полученныхъ сплавленіемъ, нашелъ, насколько мнѣ извѣстно, въ работѣ Усова: „О метасиликатахъ марганца и желѣза“¹⁾. Имъ же были указаны тѣ трудности, которыя встрѣчаются при примѣненіи этого метода, обусловленныя мелкой величиной зеренъ, спутанной формой кристаллизаціи продуктовъ плавки, то неправильно срастающихся, то налегающихъ другъ на друга, небольшой толщиной отдѣльныхъ пластинокъ, при вращеніи

¹⁾ М. А. Усовъ. Изв. СПб. Пол. Инст., 1913, т. XIX, в. 2, 405—456.

столика нерѣдко проектирующихся почти въ видѣ линіи; послѣднее обстоятельство особенно рѣзко сказывается въ случаѣ образования полисинтетическихъ двойниковъ, какъ это и имѣло мѣсто въ изслѣдуемыхъ сплавахъ. Тѣмъ не менѣе произведенныя наблюденія, повторенныя для цѣлаго ряда зеренъ, даютъ довольно удовлетворительные результаты, на которыхъ я и остановлюсь нѣсколько подробнѣе.

Результатъ измѣреній, произведенныхъ на одномъ изъ зеренъ, приведенъ на фиг. и табл. 1. Судя по двойниковой



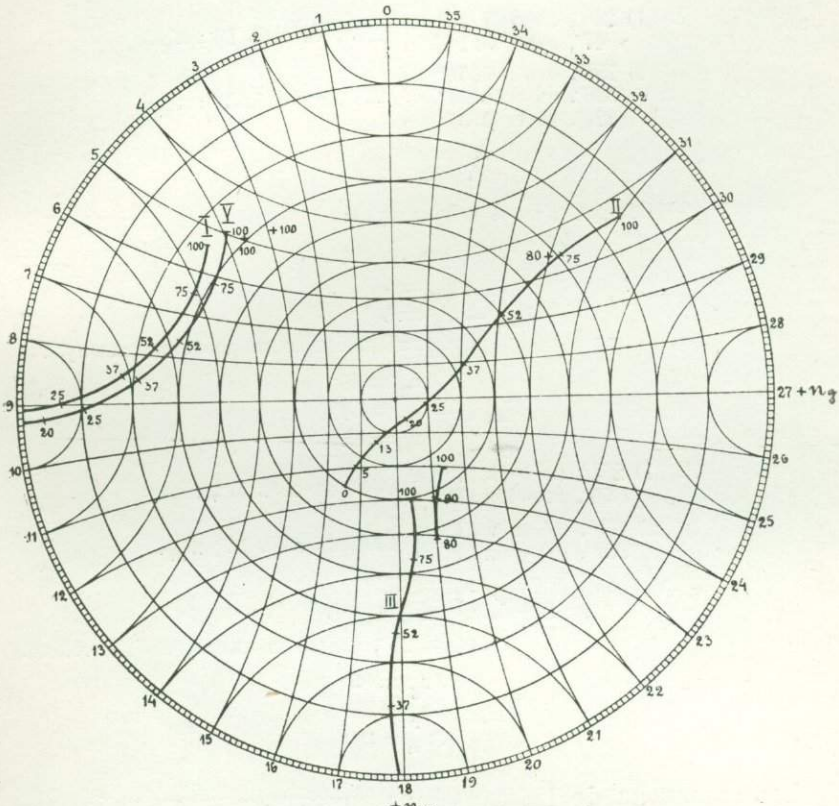
Фиг. 1.

діаграммѣ, двойники образованы по закону de l'Estherel, хотя положеніе двойниковой оси нѣсколько не совпадаетъ къ кривой, приводимой Усовымъ ¹⁾ для плагіоклазовъ и построен-

¹⁾ М. А. Усовъ. Федоровскій методъ изслѣдованія минераловъ. Изв. Томск. Техн. Инст., 1911, т. XXII, табл. X.

ной по данным Веске, а нѣсколько смѣщается отъ точки, отвѣчающей анортиту, вверхъ и вправо (см. фиг. 2, III).

На одномъ изъ индивидуумовъ изслѣдованнаго двойника замѣтны слабыя трещинки спайности, идущія почти перпендикулярно къ плоскости срастанія двойника. Принимая во вниманіе, что при законѣ de l'Esterel двойниковой осью слу-



Фиг. 2.

жить ось a , идущая параллельно плоскости бокового пинаконда M , мы и можемъ принять эти трещинки за слѣдъ спайности по M . Тогда полюсь этой спайности будетъ совпадать съ выходомъ двойниковой оси альбитоваго закона и, измѣривъ углы между полюсомъ и осями упругости, можемъ опять обратиться къ двойниковой диаграммѣ для опредѣленія характера плагіоклаза, и снова получимъ данныя, довольно

близко отвѣчающія анокрититу, только смѣщенныя слегка вверхъ и вправо (см. фиг. 2, I).

Т а б л и ц а 1.

Измѣренія надъ искусственнымъ анокрититомъ, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, на Федоровскомъ столикѣ.

- I. 1) 226° , къ себѣ 16° } 226° , къ себѣ 16° ; n'_g .
 47° , отъ себя $16,5^\circ$ }
 2) 150° , отъ себя 36° } 148° , отъ себя 35° ; n'_m .
 326° , къ себѣ 34° }
 327° , къ себѣ 35° }
 A_1' вѣво 19° .
 $2V = -80^\circ$.

Спайность въ I индивидуумѣ:

275° , отъ себя 4° .

$$M'_{\text{ан.}} \begin{cases} n'_g = 53^\circ \\ n'_p = 50^\circ \\ n'_m = 60^\circ, \text{ близко къ альбитов. закону, гдѣ} \end{cases}$$

$$B_{\text{ан. с.}} \begin{cases} n_g = 46^\circ \\ n_p = 54^\circ \\ n_m = 65^\circ. \end{cases}$$

- II. 1) 254° , къ себѣ 17° } 254° , къ себѣ 17° ; n^2_g .
 75° , отъ себя 17° }
 2) 160° , къ себѣ 13° } 160° , къ себѣ 13° ; n^2_m .
 339° , отъ себя 14° }

$$B_{\text{ан.}} \begin{cases} n_g = 76,5^\circ \\ n_p = 68^\circ \\ n_m = 25^\circ, \text{ близко къ закону de l'Esterel, гдѣ} \end{cases}$$

$$B_{\text{ан. с.}} \begin{cases} n_g = 85^\circ \\ n_p = 60^\circ \\ n_m = 30^\circ \end{cases}$$

Кромѣ закона de l'Esterel, на другихъ зернахъ наблюдались и иные двойниковые законы, напр., периклиновый съ координатами:

$$B_{\text{ан.}} \begin{cases} n_g = 62,5 \text{ (52)} \\ n_p = 45,5 \text{ (50)} \\ n_m = 58,5 \text{ (64)}. \end{cases}$$

У анокритита по даннымъ Веске получаются числа, указанные въ скобкахъ, причемъ положеніе двойниковой оси изслѣдуемаго искусственнаго анокритита опять оказывается сдви-

нутымъ вверхъ и вправо (см. фиг. 2, V); то же самое наблюда-лось для закона IX, гдѣ двойниковой осью служить \perp къ $(0\bar{2}1)$. Такимъ образомъ можно установить нѣкоторое несоответ-ствие между константами оптическаго эллипсоида, приводи-мыми Веске для природнаго анортита, и тѣми данными, кото-рыя получались при изслѣдованіи искусственнаго алюмосили-ката кальція. Уголъ оптическихъ осей, опредѣленный на 6 раз-личныхъ зернахъ, къ сожалѣнію, почти повсюду по одному выходу оси, даетъ довольно согласные результаты, именно: $-80^\circ \pm 2^\circ$. Величина эта опять-таки нѣсколько отличается отъ данныхъ Веске ¹⁾ и Klein'a ²⁾, приводимыхъ ими для природ-наго анортита съ Везувія, причемъ ими дается $2V = -76^\circ 30'$.

Въ вышеупомянутой работѣ Kôzu ³⁾ приведены резуль-таты измѣренія угловъ оптическихъ осей для 3 японскихъ анортитовъ, причемъ въ желтомъ цвѣтѣ для анортита Miya-kejima $2V = -77^\circ 9'$, для анортита Mitaki $2V = -77^\circ 7'$ и для анортита Tagumaé $2V = -78^\circ 3'$.

Если же обратиться къ искусственнымъ анортитамъ, то у E. Wright'a ⁴⁾ находимъ указаніе, что уголъ оптическихъ осей равенъ приблизительно -80° ; ту же величину даетъ H. E. Merwin ⁵⁾, именно $2V = -80^\circ \pm 3^\circ$. Такимъ образомъ, величина угла оптическихъ осей для искусственнаго чистаго анортита, опредѣленная американцами и мною разными ме-тодами приводитъ къ тождественнымъ даннымъ въ 80° .

Если теперь опредѣлить координаты оптическихъ осей B и A на основаніи построенной мною двойниковой діаграммы для искусственнаго анортита (см. фиг. 1) и взять данныя для анортита съ Везувія, то мы получимъ слѣдующія величины (см. табл. 2):

¹⁾ F. Becke. Die optischen Eigenschaften der Plagioklase. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 1906, XXV, S. 1—42.

²⁾ C. Klein. Optische Studien I. Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissen-schaften zu Berlin, 1899, I, S. 346—364.

³⁾ S. Kôzu, l. c., p. 11.

⁴⁾ E. Shepherd, G. Rankin and F. Wright. Bericht über das ternäre System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Z. An. Ch., 1911, 71, S. 61.

⁵⁾ Americ. Journ. Sc. 1912, 183, p. 564.

Т а б л и ц а 2.
Координаты оптических осей.

	А		В	
	φ	λ	φ	λ
1. Искусственный аортитъ .	-52°	+60°	+2°	+5°
2. Аортитъ съ Везувія ¹⁾ . .	-56°	+70°	0°	-6,5°
3. > >	-54°	+62,5°	0°	-6,5°
4. > >	-59°	+62,5°	+3°	-5,6°
5. > >	-62°	+57°	-1,5°	-5,6°
6. > >	-63,25°	+57,9°	-2,6°	-6,2°

Изъ этой таблицы мы видимъ, какъ непостоянно положеніе оптическихъ осей для разныхъ аортитовъ, даже одного и того и мѣсторожденія; полученные мною результаты, не могущіе претендовать на особенную точность, какъ вычисленные путемъ построенія, ближе всего подходятъ къ аортиту, помѣщенному въ таблицѣ подъ цифрой 3.

Если мы теперь обратимся къ выясненію тѣхъ причинъ, которыя обусловливаютъ наблюдаемое расхожденіе между константами искусственныхъ и природныхъ минераловъ, то первымъ факторомъ надо будетъ признать разницу въ ихъ химическомъ составѣ.

Хотя въ своихъ опытахъ плавленія по большей части мнѣ не приходится прибѣгать къ химическому анализу полученныхъ сплавовъ, удовлетворяясь тѣмъ, чтобы навѣска послѣ сплавленія отвѣчала вѣсу шихты безъ соответствующаго количества CO_2 , однако, въ виду опредѣленія въ данномъ случаѣ оптическихъ константъ и выясненія причинъ расхожденія съ данными другихъ авторовъ, я счелъ болѣе правильнымъ произвести химическій анализъ полученнаго искусственнаго аортита. Для сравненія мною приведены нѣкоторые анализы аортитовъ съ Везувія, которые служили главнымъ образомъ для установленія оптическихъ константъ Веске и Klein'a, а также послѣдніе анализы японскихъ аортитовъ Н. Washington'a, сведенные въ таблицу 3.

1) N. Rosenbusch, l. c., I, 2, S. 342.

Таблица 3.

Анализы анортитовъ.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Сумма.
1. Теоретическій анортитъ.	43,2	36,7	—	20,1	—	—	—	—	100,0
2. Искусственный анортитъ, полученный мною.	43,31	35,95	—	20,38	—	—	—	0,06	99,7
3. Анортитъ съ Везувія ¹⁾	44,98	33,84	0,33	18,07	1,56	0,88	—	—	99,66
4. > >	44,12	35,12	0,70	19,02	0,56	0,27	0,25	—	100,04
5. > >	43,79	35,49	0,57	18,93	0,34	0,68	0,54	—	100,34
6. > >	43,89	34,97	—	18,44	—	0,72	0,40	0,32	99,24
7. Среднее изъ везувіан. анортитовъ	44,2	34,85	0,53	18,61	0,82	0,54	0,40	—	99,95
8. Анортитъ Miyakejima .	44,49	36,0	0,08	19,49	0,04	0,59	0,03	—	100,72
9. > Tagamaé	44,03	35,93	0,10	18,66	сл.	1,00	0,07	—	100,24

Если перечислить теперь среднее изъ везувіанскихъ анортитовъ на молекулярныя количества и пересчитать ихъ на ортоклазъ, альбитъ и анортитъ, то получается минераль съ формулой: $Or_2Ab_5An_{93}$; точно такъ же пересчетъ японскихъ анортитовъ, произведенный Kôzu, даетъ составъ ихъ $Ab_{4,6-6,4}An_{95,4-93,6}$; между тѣмъ формула полученнаго мною искусственнаго анортита $1,03CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2,05SiO_2$ отвѣчаетъ почти вполнѣ теоретическому составу. Такимъ образомъ, уже изъ разсмотрѣнія химическихъ формулъ природныхъ и естественныхъ минераловъ можно даже заранѣе ожидать большаго или меньшаго несоотвѣтствія ихъ оптическихъ константъ, являющихся функціей химическаго состава.

Вторымъ факторомъ, могущимъ оказать вліяніе на смѣщеніе оптическихъ свойствъ, нужно считать нѣкоторыя натяженія, получающіяся въ искусственныхъ сплавахъ при быстрой кристаллизаціи, сказывающіяся иногда даже въ томъ, что отдѣльные микролиты и кристаллы являются изогнутыми.

¹⁾ С. Hintze, l. c., S. 1549.

²⁾ S. Kôzu, l. c., p. 23.

Двойная система $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Исследование этой системы, какъ уже указывалось вначалѣ, имѣло цѣлью отчасти выяснитъ вопросъ, отчего сравнительно рѣдко встрѣчаются плагиоклазы съ примѣсью *Ba*, съ другой стороны прослѣдить измѣненіе оптическихъ свойствъ въ связи съ присутствіемъ этого элемента въ случаѣ образованія твердыхъ растворовъ.

Полученные искусственные сплавы исследовались термически и оптически. Какъ мною уже говорилось выше, чистый баріевый алюмосиликатъ плавится настолько высоко, что непосредственно записать кривую его охлаждения не удалось. То же самое, къ сожалѣнію, приходится сказать и относительно сплавовъ до смѣси въ 70 вѣсовыхъ % баріеваго и 30% кальціеваго алюмосиликатовъ, которые тоже пришлось значительно перегрѣвать, чтобы добиться хорошей кристаллизациі; въ виду этого, эти сплавы исследовались только оптически.

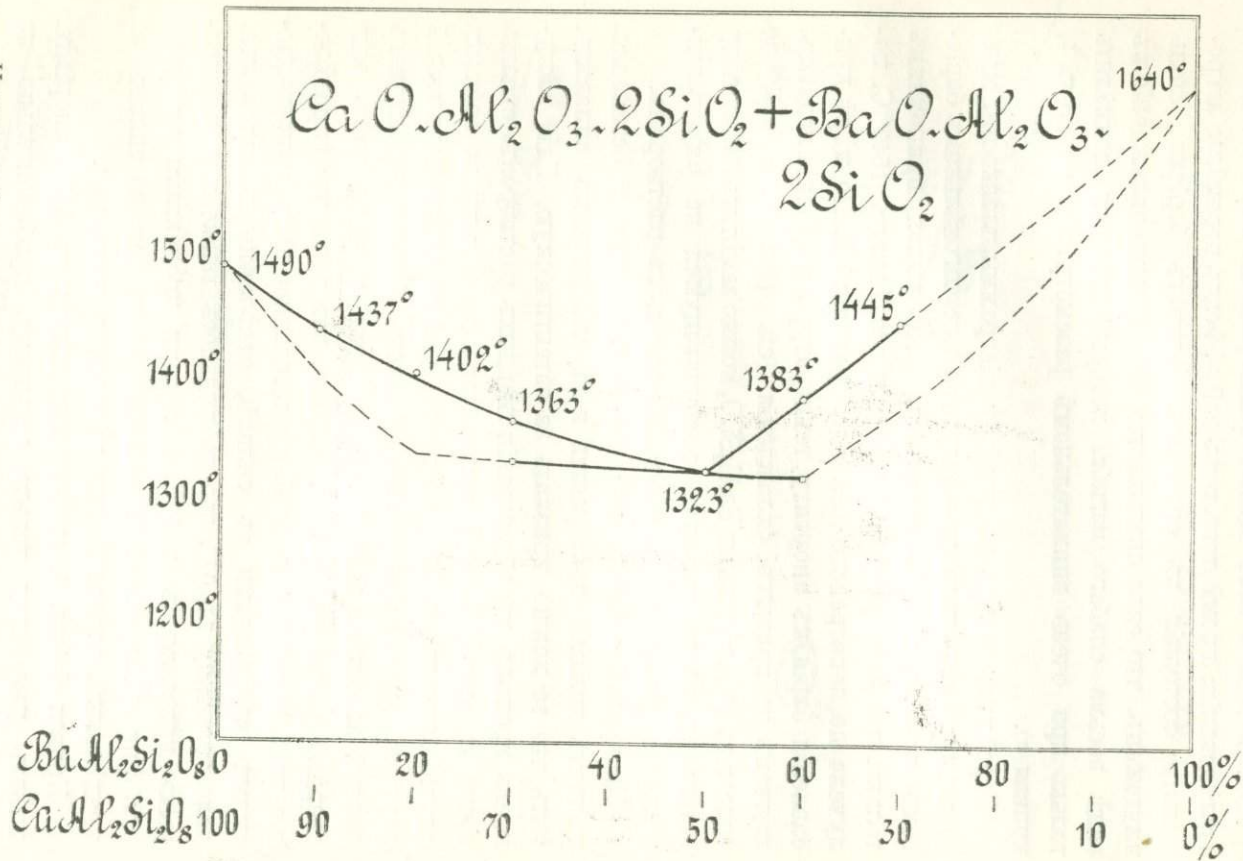
Результаты наблюденій надъ температурами плавленія пары анортитъ—цельзіанъ приведены въ таблицѣ 4, на основаніи которой построена діаграмма плавкости (см. фиг. 3).

Т а б л и ц а 4.

Температура плавленія сплавовъ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

С о с т а в ъ.		Температура начала кристал- лизациі.	Эвтектика.
Вѣсовые проценты.			
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		
100	0	1490	
90	10	1437	
80	20	1402	
70	30	1363	1327
50	50	1323	1323
40	60	1383	1320
30	70	1445	
0	100	1640	

Число наблюдаемых точек сравнительно невелико, такъ какъ взаимоотношеніе этихъ минераловъ, образующихъ эвтектику твердыхъ растворовъ предельныхъ концен-



Фиг. 3.

траціи, находитъ себѣ полное подтвержденіе въ оптическомъ изслѣдованіи; кромѣ того, тепловой эффектъ перемѣны агрегатнаго состоянія въ сплавахъ, богатыхъ баріемъ, столь ничтоженъ, что едва сказывается на кривыхъ охлажденія въ видѣ весьма слабого изгиба, который удается подмѣтить только при очень внимательномъ разсмотрѣніи (см. фиг. 4, кривая *e*).

Перейдемъ теперь къ разбору діаграммы плавкости, причемъ крайнихъ членахъ—анортитѣ и гексагональномъ баріевомъ алюмосиликатѣ—говорилось уже выше; припомнимъ только, что температура плавленія послѣдняго, 1640°C , получена не непосредственно, а экстраполяціей. По мѣрѣ прибавленія барія къ анортиту, температуры плавленія падаютъ, причемъ на кривыхъ охлажденія (см. фиг. 4, *a* и *b*) до сплава съ 30% вѣсовыми $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ можно замѣтить только одну остановку, очень плавную, совершающуюся на опредѣленномъ интервалѣ, что свойственно твердымъ растворамъ.

На кривой *e* фиг. 4 ясно намѣчаются уже 2 остановки, причемъ нижняя повторяется и на слѣдующихъ сплавахъ, такъ что ее можно признать за эвтектическую. Гдѣ наступаетъ предѣлъ въ образованіи твердыхъ растворовъ, сказать точно на основаніи имѣющихся данныхъ нельзя; во всякомъ случаѣ сплавъ съ 80% анортита, судя по микроскопической картинѣ, вполне однороденъ и очень близко напоминаетъ чистый анортитъ, такъ что несомнѣнно представляетъ еще твердый растворъ. Исходя, однако, изъ того, что опредѣленіе угла оптическихъ осей, произведенное надъ триклиническими кристаллами въ сплавѣ, отвѣчающемъ эвтектикѣ, дало величину въ 68° , что наблюдалось также и у смѣшанныхъ кристалловъ съ 80% вѣсовыми процентами анортита (см. фиг. 5), я склоненъ считать этотъ именно сплавъ за предѣльный, входящій уже въ составъ эвтектики.

Кривая *d* фиг. 4, отвѣчающая сплаву съ 50% анортита, имѣетъ уже одну только остановку, приблизительно на уровнѣ нижнихъ остановокъ другихъ кривыхъ, отчего и принимаемъ эту смѣсь за эвтектическую. Далѣе, съ увеличеніемъ содержанія барія остановки, быстро поднимаются,

94 120

40Ca + 60Ba (e)

95

50Ca + 50Ba (d)

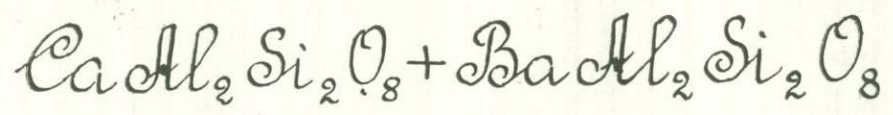
97 111

70Ca + 30Ba (e)

80Ca + 20Ba (f)

140

90Ca + 10Ba (a)



1914, июль

en /

Фиг. 4.

достигая температуръ за предѣлами опыта, причемъ на сплавѣ съ 40% анортита можно еще подмѣтить нижнюю, слабо выраженную, эвтектическую остановку (см. *e*, фиг. 4).

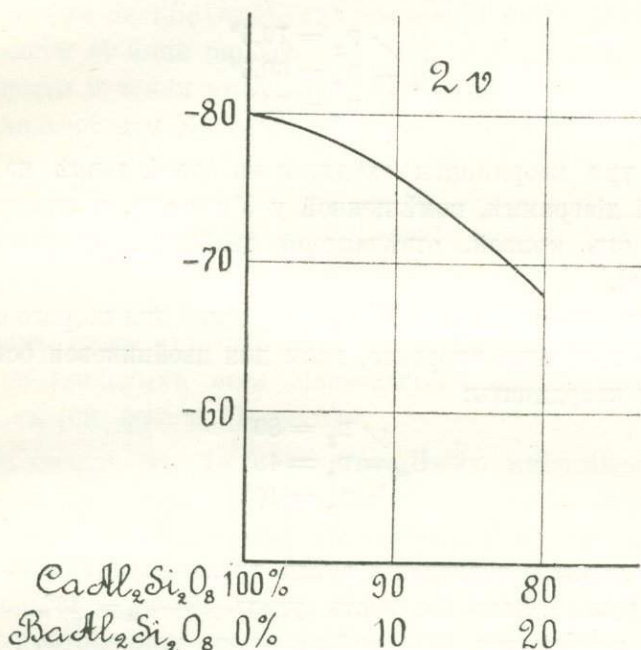
Оптическое изслѣдованіе промежуточныхъ сплавовъ, начинающаго съ 70% $BaAl_2Si_2O_8$ вплоть до чистаго баріеваго алюмосиликата, указываетъ на полную однородность образовавшихся смѣшанныхъ кристалловъ, характеризующихся, какъ это мы увидимъ ниже, полнымъ сходствомъ съ гексагональнымъ „баріевымъ нефелиномъ“.

Такимъ образомъ, на основаніи диаграммы плавкости и оптическаго изслѣдованія, мы приходимъ къ заключенію, что двойная система $CaAl_2Si_2O_8 + BaAl_2Si_2O_8$ образуетъ эвтектику твердыхъ растворовъ предѣльныхъ концентрацій, относимыхъ къ V типу классификаціи Roozeboom'a.

Въ связи съ этимъ заключеніемъ, поставленный раньше вопросъ о причинахъ отсутствія примѣсей барія въ плагиоклазахъ, не получаетъ опредѣленнаго отвѣта, такъ какъ мы видимъ, что все же, несмотря на эвтектику, твердые растворы, даже довольно значительной концентраціи (до 20 вѣсовыхъ процентовъ), могутъ образовываться, по крайней мѣрѣ, при возникновеніи изъ огненножидкой магмы. Весьма возможно, что мы и получимъ указанія на примѣсь барія къ основнымъ плагиоклазамъ, если будетъ обращено на это вниманіе, и при анализахъ полевыхъ шпатовъ будетъ спеціально опредѣляться также и барій, чего обычно не дѣлаютъ.

Вторая задача, о вліяніи примѣсей барія на измѣненіе оптическихъ свойствъ, могла быть прослѣжена, очевидно, только на сплавахъ, представляющихъ изъ себя твердые растворы, причемъ изслѣдованія опять-таки производились при помощи универсальнаго метода. Были изслѣдованы сплавы въ 90 и 80 вѣсовыхъ процентовъ анортита. Подъ микроскопомъ они представляютъ картину полнокристаллическихъ образований, безъ всякой примѣси стекла; кристаллы вполне однородные, обычно въ видѣ микролитовъ, съ ясной полисинтетической штриховкой, иногда съ трещинами спайности въ одномъ или двухъ направленіяхъ (см. т. микрофот., фиг. 4). Погасаніе вездѣ

косое. Знакъ главной зоны то положительный, то отрицательный. Уголъ оптическихъ осей для сплава съ 90% анортита опредѣленъ въ -76° , для второго же сплава получилось -68° ; отсюда слѣдуетъ, что по мѣрѣ увеличенія содержанія барія величина $2V$ замѣтно падаетъ, причемъ, если выразить это графически (см. фиг. 5), то получается слегка выпуклая кривая, т. е. измѣненіе угла оптическихъ осей идетъ не



Фиг. 5.

пропорціонально содержанію барія, а сначала медленно, потомъ быстро, вполне аналогично тому, что наблюдается у анортита съ присоединеніемъ къ нему альбитовой частицы ¹⁾, особенно, если принять уголъ $2V = -80^\circ$, какъ это получено для искусственнаго чистаго кальціеваго полевого шпата (у основныхъ плагиоклазовъ только наблюдается обратное явленіе — увеличеніе абсолютной величины угла оптическихъ осей съ уменьшеніемъ количества анортитовыхъ

¹⁾ F. Becke. Die optischen Eigenschaften der Plagioklasse. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 1906, 25, S. 20, фиг. 3.

молекулъ). Оптическій характеръ полученныхъ твердыхъ растворовъ все время остается неизмѣннымъ, именно, отрицательнымъ, опять-таки аналогично основному ряду плагіоклазовъ между анортитомъ и битовнитомъ, т. е. приблизительно въ томъ же интервалѣ 20—25⁰/₀.

Опредѣленіе положенія двойниковой оси *B* для перваго сплава даетъ слѣдующія величины:

$$B_{90} \begin{cases} n_g = 79,5^{\circ} \\ n_p = 60,5^{\circ} \\ n_m = 32^{\circ} \end{cases}$$

Всѣ три координаты сходятся въ одной точкѣ на двойниковой діаграммѣ, помѣщенной у Усова ¹⁾, и ложатся недалеко отъ кривой, отвѣчающей двойниковому закону de l'Estherel.

Такія же опредѣленія, произведенные для втораго сплава въ 80⁰/₀ вѣсовыхъ анортита, дали для двойниковой оси слѣдующія координаты:

$$B_{80} \begin{cases} n_g = 80^{\circ} \\ n_p = 48^{\circ} \\ n_m = 40^{\circ} \end{cases}$$

Для полнаго совпаденія всѣхъ трехъ величинъ въ одной точкѣ, нужно было бы взять уголь $B-n_m = 43^{\circ}$, ошибка вполне допустимая при работѣ надъ микролитами искусственныхъ алюмосиликатовъ. Точка эта опять располагается недалеко отъ кривой de l'Estherel. Если соединить теперь кривой точки выхода двойниковыхъ осей по закону de l'Estherel для чистаго анортита и этихъ двухъ сплавовъ, то получимъ геометрическое мѣсто точекъ для всего ряда твердыхъ растворовъ отъ чистаго кальціеваго полевого шпата до смѣшанныхъ съ баріемъ кристалловъ предѣльной концентраціи въ 20⁰/₀ вѣсовыхъ $BaAl_2Si_2O_8$. Кривая эта идетъ почти параллельно соотвѣтствующей кривой для плагіоклазовъ (см. фиг. 2, III), изъ чего слѣдуетъ, что вліяніе барія на

¹⁾ М. А. Усовъ, I. с., таблица X.

измѣненіе оптическихъ свойствъ сплавовъ съ апортитомъ въ этомъ интервалѣ аналогично таковому же натрія, и можно ожидать, что небольшая примѣсь барія къ плагиоклазамъ должна очень слабо отразиться на ихъ оптическихъ константахъ. Отчасти это подтверждается и тѣмъ, что на одномъ изъ зеренъ сплава въ 80% апортита, на которомъ была хорошо видна спайность, идущая параллельно двойниковому шву при законѣ de l'Estereel, слѣдовательно, отвѣчающая слѣду плоскости P , были опредѣлены углы между полюсомъ этой спайности и осями упругости, служащіе координатами для двойниковой оси Манебахскаго закона, именно:

$$P'_{so} \begin{cases} \angle n'_g = 50^\circ \\ - n'_p = 56^\circ \\ \angle n'_m = 59^\circ \end{cases}$$

причемъ точка ихъ пересѣченія легла очень близко къ кривой двойниковыхъ осей Манебахскаго закона для плагиоклазовъ (см. фиг. 2, II).

Въ сплавѣ въ 70% апортита подѣ микроскопомъ уже ясно замѣтны небольшіе микролиты, всегда съ прямымъ погасаніемъ и отрицательной главной зоной, весьма напоминающіе чистый гексагональный баріевый нефелинъ; кромѣ того, имѣются сравнительно слабо дѣйствующіе на поляризованный свѣтъ, съ косымъ погасаніемъ, кристаллы триклиническаго предѣльнаго твердаго раствора, т. е. мы уже видимъ здѣсь два компонента. Интересно отмѣтить, что при одномъ изъ опытовъ получения этого сплава, для чего были взяты чистые искусственные баріевый нефелинъ и апортитъ, не была достигнута надлежащая температура, чтобы привести сплавъ въ вполне жидкое состояніе, когда возможно полное смѣшеніе компонентовъ, и при застываніи получились 2 слоя обоихъ минераловъ. При изслѣдованіи подѣ микроскопомъ ясно замѣтно, какъ иголки баріеваго минерала проникаютъ въ массу апортита, скопляясь въ большомъ количествѣ въ пограничной зонѣ и замѣтно разсѣиваясь по мѣрѣ удаленія отъ нея; на этомъ шлифѣ мы имѣемъ, такимъ обра-

зомъ, какъ бы зафиксированными тѣ процессы диффузіи, которые совершались здѣсь при температурѣ размягченія этихъ алюмосиликатовъ, причемъ, очевидно, сила диффузіи баріеваго минерала замѣтно больше анортита, такъ какъ мы наблюдаемъ проникновеніе иглочекъ баріеваго нефелина въ анортитовую массу, обратнаго же процесса не происходитъ.

На одномъ изъ сплавовъ въ 50⁰%, застывшемъ слишкомъ быстро, можно замѣтить подъ микроскопомъ какъ бы основную полустекловидную массу, среди которой раскинуты длиннопризматическіе, сравнительно узкіе, кристаллы съ отрицательнымъ удлинениемъ, всегда съ прямымъ погасаніемъ, нерѣдко крестообразно прорастающіе другъ друга, съ спайностью параллельно длинному ребру (см. т. микрофот., фиг. 5); минералъ этотъ совершенно подобенъ чистому баріевому нефелину и его смѣшаннымъ кристалламъ съ небольшимъ содержаниемъ кальція. Основная масса мѣстами обнаруживаетъ тенденцію къ сферолитовому сложенію, мѣстами же она закристаллизовалась лучше, и въ сходящемся свѣтѣ можно обнаружить двуосность. Основную массу можно считать за второй триклиническій компонентъ эвтектики, отвѣчающей, судя по діаграммѣ плавкости, этому сплаву. И дѣйствительно, на другомъ образцѣ сплава того же состава удалось достигнуть хорошей кристаллизаціи, и тамъ на ряду съ одноосными длиннопризматическими кристаллами баріеваго нефелина имѣются двуосныя зерна, иногда въ видѣ двойниковъ, съ угломъ оптическихъ осей въ—68°, что отвѣчаетъ предѣльному твердому раствору триклиническаго ряда.

Слѣдующіе шлифы, съ 70⁰% и 80⁰% по вѣсу баріеваго минерала, представляютъ вполне однородную картину полнокристаллическихъ образованій въ видѣ призматическихъ кристалловъ, у перваго сплава болѣе вытянутыхъ и узкихъ, съ хорошей спайностью, параллельной отрицательной главной зонѣ, съ прямымъ погасаніемъ (см. т. микрофот., фиг. 6). Въ промежуткѣ между призматическими кристаллами находятся участки, слабо дѣйствующие на поляризованный свѣтъ, которые въ сходящемся свѣтѣ даютъ типичную фигуру одноосныхъ минераловъ, положительнаго знака, вполне аналогично тому,

что мы видѣли и для чистаго баріеваго нефелина. Такимъ образомъ, приходится признать, что гексагональная модификація целъзіана способна образовать твердые растворы съ кристополиморфной гексагональной же разностью анортита, кальціевымъ нефелиномъ, что еще разъ подтверждаетъ высказанныя мною въ вышецитированной своей работѣ: „Объ искусственныхъ алюмосиликатахъ и т. д.“ соображенія о возможности существованія этой модификаціи анортита.

Минералогическая Лабораторія,
февраль 1915 г.

Объясненіе таблицы микрофотографій ¹⁾.

- Фиг. 1. Баріевой алюмосиликатъ. Вытянутые кристаллы со спайностью параллельной удлинению. Направо вверху виденъ двойникъ прорастанія. Стр. 5. Поляризованный свѣтъ.
- Фиг. 2. Сплавъ алюмосиликата барія съ 15⁰/₀ по вѣсу ортоклаза. Полнокристаллическая основная масса, очень напоминающая предыдущую картину, съ такой же спайностью, только зерно значительно мельче. Стр. 11. Поляризованный свѣтъ.
- Фиг. 3. Искусственный анортитъ. Хорошо выражены полисинтетическіе двойники. Стр. 15. Поляризованный свѣтъ.
- Фиг. 4. Сплавъ кальціеваго алюмосиликата съ 20⁰/₀ баріеваго. Однородная масса изъ триклиническихъ, обычно полисинтетически сдвойникованныхъ кристалловъ. Стр. 26. Поляризованный свѣтъ.
- Фиг. 5. Сплавъ кальціеваго и баріеваго алюмосиликата въ 50⁰/₀ по вѣсу. Среди основной полустекловатой массы видны удлинненные кристаллы, очень похожіе на баріевый нефелинъ фиг. 1. Стр. 30. Простой свѣтъ.
- Фиг. 6. Сплавъ баріеваго алюмосиликата съ 30⁰/₀ кальціеваго. Полнокристаллическая однородная масса, видна спайность || удлинению, крестообразное прорастаніе, вполнѣ аналогично чистому баріевому нефелину. Стр. 30. Поляризованный свѣтъ.

¹⁾ Микрофотографіи исполнены студентами В. С. Сырогомскимъ и П. А. Волковымъ.

Explanation of the microphotographs.

- Fig. 1. The barium-alumosilicate.
Fig. 2. The mixture of barium-alumosilicate with 15% b. w. of orthoclase.
Fig. 3. The pure anorthite.
Fig. 4. The mixture of anorthite with 20% of barium-alumosilicate.
Fig. 5. The mixture of 50% Ba-Ca-alumosilicates.
Fig. 6. The mixture of barium-alumosilicate with 30% b. w. of calcium-alumosilicate.

А. С. ГИНЗБЕРГЪ.

О некоторых искусственных бариевых алюмосиликатахъ.



1 $\times 25$



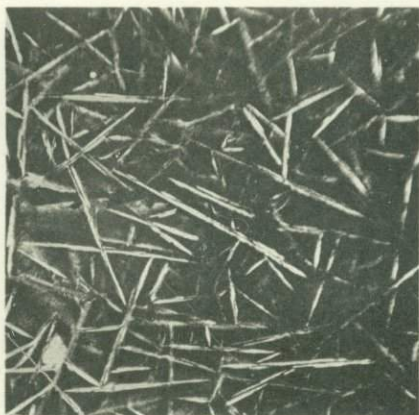
2 $\times 35$



3 $\times 28$



4 $\times 47$



5 $\times 35$



6 $\times 32$

On Some Artificial Barium-alumosilicates.

By A. S. Guinsberg.

(Resumé.)

Among the rock-forming constituents barium does not take any significant part, but there is one group of minerals, the hyalophanes, which present a theoretical interest; they form, according to works of Strandmark, an isomorphous mixture of orthoclase with pure barium-feldspar, quite analogically to the plagioclase-group. On the Strandmark's diagram there are but very few points and his investigations were produced on natural, generally impure, minerals; therefore I have undertaken some experiments in order to receive artificial Ba-K-feldspars; the relation of celsian to the plagioclases has been also studied. The mixtures were fused in cryptol-furnace. The thermal analysis was performed with the pyrometer of prof. N. S. Kurnakow, the microscopic examination — by the method of prof. E. S. Fedorow. The alumosilicate of barium, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, fuses so highly, that it was almost impossible to fix the freezing-point on the cooling-curve; by extrapolation, according to the diagram of the system: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, the melting point of the last mineral is about 1640°C . Microscopically the artificial alumosilicate of barium is composed of elongated crystals, with a negative main zone, right extinction, uniaxial and of positiv sign. Consequently, besides the monoclinic modification, the celsian, the barium-alumosilicate forms another variety, uniaxial, alike the nephelite, and, as is shown further, a triclinic one, which gives with anorthite solid solutions.

The mixtures of barium-alumosilicate with orthoclase did not give any definite results, because they crystallize poorly; nevertheless one mixture with 15% KAlSi_3O_8 gave after cooling pretty nice crystals, uniaxial, very resembling the pure barium-nephelite; there is, in consequence, no full isomorphism between the alumosilicates of barium and potassium, at least when they crystallize from a molten mass.

For the artificial anorthite the freezing-point is determined at 1490°C . The microscopical investigation on prof. Fedorow's table gave for $2V = -80^\circ$; the position of twinning-axes in relation to the axes of elasticity was a little displaced upwards and to the right comparatively with the data of prof. Becke.

The binary system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ gives an eutectic of solid solutions with limited concentration. From the side of anorthite are obtained the triclinic mixed-crystals till 20% by weight of barium-alumosilicate; the last forms with the alumosilicate of calcium solid solutions, which crystallize in the hexagonal system. The eutectic-point corresponds to 50%, the melting point is 1323°C . The optical investigation of the triclinic crystals showed that with an increase of *Ba* the angle of the optical axes is diminishing (for the mixture with 80% $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : 2V = -68^\circ$); the outlets of twinning axes give a curve, which falls very nearly to the corresponding one for the plagioclases, so that an admixture of *Ba* to the basic plagioclases has a little influence upon their optical properties.

Опытъ характеристики генетическихъ типовъ глинистыхъ образований.

И. И. Гинзбурга.

Подъ „глинистыми образованиями“ мы подразумѣваемъ тѣ породы, въ которыхъ глинистое вещество является одной изъ главныхъ составныхъ частей. Глинистымъ же веществомъ мы называемъ природныя соединенія, состоящія изъ воднаго кремнекислаго глинозема или, выражаясь терминологіей В. И. Вернадскаго, соединенія, представляющія собою свободныя „кремнеглиноземистыя“ кислоты¹⁾. Минералогическій составъ глинистаго вещества весьма разнообразенъ; сюда относятся глины типа²⁾:

каолина или накрита	$(2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	монокл. сист.
галлуазита	$(2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{aq})$	аморф.
ректорита	$(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	монокл. (?).
ньютонита	$(4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	гексагон. (?).
пирофиллита	$(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2)$	моноклинич.
монтмориллонита	$(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O})$	
фолерита	$(4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2)$	гекс. сист. (?).
цимолита	$(6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2)$	
аллофана	$(\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	

и ряда другихъ глинъ, какъ коллиритъ, шреттеритъ, индіанитъ, самоитъ и другія³⁾.

¹⁾ В. И. Вернадскій. Минералогія, стр. 325—332.

²⁾ Dana. Descriptive Mineralogy. New-York. 1901 г.

³⁾ О. Николаевскій. Обь аллофаноидахъ. Изв. Имп. Акад. Наукъ. 1912 г. стр. 715.

Глиноземъ въ этихъ глинахъ можетъ частично замѣщаться окисью желѣза, и тогда мы имѣемъ переходные типы къ желѣзистымъ глинамъ (нонтрониту, болюсу и т. п.).

Отдѣльныя минералогическія недѣлимые глины обыкновенно бываютъ весьма незначительныхъ размѣровъ и часто характеризуется плохой окристаллизованностью или даже отсутствіемъ таковой; въ послѣднемъ случаѣ онѣ представляютъ собой аморфныя или коллоидальныя тѣла. Во многихъ случаяхъ весьма вѣроятно, что мы имѣемъ дѣло даже не съ химическими соединеніями, а съ коллоидальными смѣсями гидратовъ кремнезема и глинозема (аллофановыя глины), также съ тонкими смѣсями глинъ различныхъ составовъ, кромѣ того возможно существованіе адсорбціонныхъ системъ глинъ и отдѣльныхъ окисловъ.

Сложность состава и трудность раздѣленія отдѣльныхъ глинъ другъ отъ друга сильно затрудняютъ минералогическое изслѣдованіе глинъ, которое является дѣломъ будущаго, почему намъ кажется, что у насъ въ настоящее время накопилось еще слишкомъ мало матеріала для классификаціи глинистыхъ образованій по ихъ минералогическому составу. Гораздо болѣе приняты классификаціи глинъ по признакамъ, имѣющимъ техническое значеніе (по степени огнеупорности, пластичности, отношенію къ жирамъ и т. п.¹⁾, или по морфологическому характеру (по величинѣ и количеству частицъ различныхъ диаметровъ); имѣются еще классификаціи технико-генетическаго характера²⁾, но техническая цѣль подобныхъ классификацій мѣшаетъ достаточно полному раздѣленію генетическихъ факторовъ. Изученіе глинъ со стороны генетики является также дѣломъ послѣдняго времени, отчего въ настоящее время можно лишь въ грубыхъ чертахъ намѣтить отдѣльные болѣе или менѣе характерные признаки той или иной группы глинъ, и одновременно съ развитіемъ минералогіи глинъ, сможетъ раз-

¹⁾ С. Bischoff. Die feuerfesten Tone. Leipzig. 1904 г.

²⁾ Н. Ries. Clays, their occurrence, properties, and uses. New-York. 1908 г. стр. 17—27.

A. B. Searle. The natural history of clay. Cambridge. 1912.

виваться и ихъ генетическое изученіе. Если мы, тѣмъ не менѣе, пытаемся здѣсь набросать схему генетической характеристики глинистыхъ образованій, то мы дѣлаемъ это скорѣе всего изъ желанія разобраться въ накапливающимся даннымъ и отдѣлить отъ смѣшенія въ одно общее понятіе, обозначаемое словомъ „глины“, продукты различнаго происхожденія и часто различнаго состава. Мы смотримъ на излагаемая ниже подраздѣленія разныхъ типовъ глинъ лишь какъ на опытъ привести въ систему огромное множество разнообразныхъ глинистыхъ образованій, и желали бы нашей статьей поставить рядъ вопросовъ, которые возникаютъ въ связи съ изученіемъ глинистыхъ породъ; по рѣшеніи этихъ вопросовъ можетъ быть создана болѣе или менѣе точная генетическая классификація.

Краткость статьи не позволяетъ намъ приводить отдѣльные анализы, цитировать и входить въ подробное изложеніе и разборъ тѣхъ работъ, на основаніи которыхъ у насъ сложились нижеуказываемые признаки и характерныя черты глинистыхъ образованій той или иной группы. Намъ придется лишь отсылать заинтересованнаго читателя къ главнѣйшимъ работамъ, гдѣ можно будетъ найти и соотвѣтствующіе анализы и болѣе подробную литературу вопроса; мы надѣемся, однако, впоследствии не разъ вернуться къ затронутымъ ниже темамъ.

Прежде всего слѣдуетъ отмѣтить, что при всѣхъ изслѣдованіяхъ глинистыхъ образованій мы весьма рѣдко имѣемъ дѣло съ чистыми разностями глинъ, обычно же мы имѣемъ цѣлый комплексъ минераловъ, въ составѣ которыхъ глины одного или нѣсколькихъ составовъ входятъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ; если свойство получаемого комплекса подходит къ свойствамъ чистыхъ глинъ, то на это образованіе переносятъ названіе одной изъ составныхъ частей самого комплекса и называютъ послѣдній „глиной“, хотя правильнѣе было бы называть „глинистой породой“. Какъ мы указали съ самаго начала, мы будемъ говорить здѣсь о происхожденіи глинистыхъ породъ, такъ какъ чистыя глины въ природѣ встрѣчаются довольно рѣдко (и то весьма часто,

какъ результатъ вторичной концентраціи); но несмотря на это обстоятельство есть нѣчто ихъ всѣхъ объединяющее, а именно: для всѣхъ глинистыхъ образованій весьма характерно ¹⁾: преобладаніе окисловъ Al_2O_3 надъ окислами типа RO и R_2O , причемъ въ идеалѣ глинообразование ведетъ къ полному удаленію послѣднихъ; количество SiO_2 въ большинствѣ случаевъ преобладаетъ надъ Al_2O_3 , въ случаѣ присутствія щелочей обычно K_2O бываетъ больше, чѣмъ Na_2O , содержаніе Fe_2O_3 обыкновенно очень разнообразно. Разнообразіе состава глинистыхъ породъ объясняется тѣмъ, что кромѣ глинистой составной части въ нихъ входятъ еще: кварцъ, халцедонъ, опаль, полевые шпаты, мусковитъ, серицитъ, хлоритъ, авгитъ, роговая обманка, турмалинъ, нонтронитъ, глауконитъ, вавелитъ, вивіанитъ, окислы желѣза, марганца, титана, углекислыя и сѣрнокислыя соли щелочноземельныхъ и щелочныхъ металловъ, сѣрнистыя соединенія желѣза, иногда сѣрнокислыя соли желѣза и алюминія, нерѣдко свободные гидраты кремнезема и глинозема, а также весьма часто органическія вещества и уголь.

Въ основу будущей классификаціи слѣдуетъ положить подраздѣленіе общее многимъ полезнымъ ископаемымъ, въ особенности поверхностнымъ образованіямъ, состоящимъ, какъ въ данномъ случаѣ, изъ мелкихъ и легкихъ глинистыхъ частицъ. Это подраздѣленіе основано на томъ признакѣ, являются ли тѣ или нныя глинистыя образованія образованными на мѣстѣ ихъ современнаго залеганія, т. е. находятся ли онѣ *in situ* на мѣстѣ залеганія той коренной породы, изъ которой онѣ произошли, или же мѣсто ихъ образованія пространственно отдѣлено отъ ихъ современнаго мѣстонахожденія. Въ первомъ случаѣ мы имѣемъ автохтонныя, или первичныя, глинистыя образованія, во второмъ случаѣ аллохтонныя, или вторичныя, глинистыя образованія.

¹⁾ С. Link. Ueber den Chemismus der tonigen Sedimente, стр. 294. Geologische Rundschau. Leipzig. 1913 г. В. IV. Н. 5—6.

Въ эти двѣ основныя группы:

- I) автохтонныхъ глинистыхъ породъ
 II) аллохтонныхъ „ „

и укладываются всѣ существующія глинистыя образованія.

I. Автохтонныя глинистыя образованія.

Автохтонныя глинистыя породы образуются тройкимъ образомъ:

А) путемъ разложенія породъ и выноса отдѣльныхъ растворимыхъ частей съ оставленіемъ неразложимаго при данныхъ условіяхъ остатка—остаточныя глины разложенія;

Б) путемъ выщелачиванія большей части породы и оставленія нерастворимаго остатка—остаточныя глины выщелачиванія;

В) путемъ выпаденія химическихъ осадковъ изъ водныхъ растворовъ, содержащихъ соединенія глинозема и кремнекислоты: глины-химическіе осадки.

Наиболѣе обычными типами глинъ являются остаточныя глины разложенія и выщелачиванія, глины-химическіе осадки встрѣчаются несравненно рѣже; изъ остаточныхъ глинъ глины разложенія являются наиболѣе преобладающимъ типомъ.

А. Остаточныя глины разложенія.

Остаточныя глины разложенія могутъ быть образованы агентами катогеннаго или аногеннаго происхожденія. Въ первомъ случаѣ этими агентами служатъ обычныя вадозныя воды, во второмъ случаѣ—воды ювенильнаго характера; присутствіе воды того или иного происхожденія является необходимымъ для процессовъ глинообразованія, такъ какъ эти процессы—суть процессы гидратизаціи.

1) Глины катогеннаго разложенія образуются при разложеніи алюмосиликатовъ при всевозможнаго рода процессахъ

вывѣтриванія, которые совершаются или въ самой верхней части земной поверхности, въ біосферѣ, или на нѣкоторой глубинѣ, или подъ водой; мы имѣемъ такимъ образомъ глины

а) почвеннаго, б) глубиннаго и в) подводнаго разложенія.

а) Глины почвеннаго вывѣтриванія. Глины этого типа подчиняются общимъ законамъ почвообразованія; составъ полученныхъ продуктовъ въ окончательномъ итогѣ мало зависитъ отъ исходной породы ¹⁾.

Климатическія колебанія въ сильной степени отражаются на составѣ конечныхъ продуктовъ. На сѣверѣ и въ пустынныхъ областяхъ эти образованія вовсе не получаютъ, въ областяхъ подзола они состоятъ, вѣроятно, большею частью, изъ продуктовъ аллофаноднаго характера, въ областяхъ степнаго вывѣтриванія глинистыя образованія встрѣчаются въ большемъ количествѣ и въ нихъ, вѣроятно, преобладаютъ глины каолиноваго типа; послѣдній типъ долженъ рѣже встрѣчаться среди подзолистыхъ почвъ, гдѣ онъ является менѣе устойчивымъ продуктомъ; среди красноземныхъ почвъ каолиновая часть является одной изъ главныхъ составныхъ частей, среди латеритовъ она является опять уже менѣе устойчивымъ образованіемъ, зато здѣсь по всей вѣроятности должны находиться глины въ видѣ химическихъ осадковъ, возможно типа галлуазита или аллофана ²⁾.

Въ общемъ, вывѣтриваніе породъ съ образованіемъ глинъ сказывается съ самаго начала въ потерѣ щелочныхъ земель съ одновременнымъ окисленіемъ закиси желѣза, лишь затѣмъ выносятся щелочи, при чемъ позднѣе уходитъ K_2O , точно также изъ щелочныхъ земель магnezія большою частью выносятся позднѣе, чѣмъ известь; одновременно съ уменьшеніемъ щелочныхъ земель и щелочей увеличивается содержаніе воды.

Слѣдуетъ указать, что почвенныя глины въ качествѣ таковыхъ, насколько автору извѣстно, не подверглись осо-

¹⁾ К. Д. Глинка. Почвовѣдніе, стр. 332—369. СПб. 1908 г.

²⁾ M. Bauer N. J. f. Mineralogie. Festband. 1907, стр. 86, 52, 47, 80.

бому изслѣдованію и вышеприведенныя соображенія являются выводами отчасти основанными на анализахъ валовыхъ и солянокислыхъ вытяжекъ, отчасти на теоретическихъ представленіяхъ о характерѣ почвообразовательныхъ процессовъ на той или иной широтѣ.

Здѣсь нельзя не упомянуть Ванъ-Беммелена ¹⁾, сдѣлавшаго попытку рѣшить вопросъ о томъ, что представляютъ собою почвенные продукты выѣтриванія. Разлагая послѣднія HCl и H_2SO_4 съ соответствующими позднѣйшими вытяжками ѣдкой щелочью, Ванъ-Беммеленъ получалъ два типа продуктовъ выѣтриванія: типъ А (разложимый въ HCl) и типъ В (неразложимый въ HCl , но разложимый въ H_2SO_4). Молекулярныя отношенія между Al_2O_3 и SiO_2 въ продуктѣ А (если Al_2O_3 принять за единицу) колеблются въ предѣлахъ 1:0 до 1:6, а въ продуктѣ В отъ 1:2 до 1:2,8 но въ большинствѣ случаевъ составъ силиката А колеблется въ предѣлахъ 1:6 до 1:2,7, а силикатъ В отъ 1:2 до 1:2,4, приближаясь чаще всего къ первому отношенію. Отношеніе количествъ образовавшихся продуктовъ выѣтриванія „А“ и „В“ будетъ въ разныхъ случаяхъ весьма различно, точно также какъ будутъ разны колебанія Al_2O_3 и SiO_2 въ предѣлахъ каждой группы, въ особенности въ группѣ А. Намъ лично кажется, что почвы оптимальнаго и средняго увлажненія (латериты и подзолы) могутъ характеризоваться сильнымъ преобладаніемъ группы А надъ В; въ почвахъ умѣреннаго увлажненія группы А и В должны относиться другъ къ другу иначе (но какимъ образомъ—пока неизвѣстно).

Раздѣленіе продуктовъ разложенія на эти двѣ группы есть лишь первое приближеніе къ разрѣшенію вопроса о минералогическомъ составѣ почвенныхъ глинъ; группу В—В. Беммеленъ считаетъ за каолиновыя глины, группу же А за коллоидальныя смѣси гидрогелей Al_2O_3 и SiO_2 . Къ сожалѣнію, самый методъ изслѣдованія, предложенный Ванъ-Беммеленомъ, страдаетъ крупными недостатками и колебанія въ предѣлахъ каждой группы (въ особенности группы А)

¹⁾ V. Bemmelen—Z. f. anorgan. Chemie. 1904 г. № 42 и 1910 г. № 66.

черезчуръ велики, чтобы сдѣлать какіе-либо выводы о минералогическомъ составѣ почвенныхъ глинъ. Изслѣдованіе почвенныхъ глинъ крайне необходимо въ интересахъ минералогіи и почвовѣдѣнія, такъ какъ согласно новѣйшимъ воззрѣніямъ въ нихъ долженъ быть найденъ ключъ къ объясненію ряда явленій, связанныхъ съ процессомъ поглощенія и обмѣна веществъ, совершающимся въ почвахъ.

Почвенныя глины отличаются тѣмъ, что онѣ не сохраняютъ структуры первоначальной породы. Получающаяся структура является исключительно структурой свойственной самой почвѣ; послѣ минерализаціи почвы количество глинистаго вещества въ ней въ процентномъ отношеніи должно возрасти. Если почвенныя глины сами по себѣ, за исключеніемъ отдѣльныхъ случаевъ, не даютъ мощныхъ глинистыхъ образованій (ихъ мощность ограничивается обычной мощностью почвеннаго горизонта), то все-таки не слѣдуетъ забывать, что онѣ являются наиболѣе частымъ источникомъ для образованія многихъ типовъ аллохтонныхъ глинистыхъ породъ.

При большинствѣ почвенныхъ глинъ возможно одновременное существованіе адсорбціонныхъ системъ „глинъ + основаній (солей)“.

б) Глины глубиннаго разложенія. Этотъ типъ глинъ въ отличіе отъ почвеннаго характеризуется сохраненіемъ, въ большинствѣ случаевъ, структуры первоначальной породы, при чемъ составъ послѣдней весьма часто вліяетъ и на получающійся конечный продуктъ. Иногда глубинное разложеніе составляетъ непосредственное продолженіе почвеннаго горизонта вывѣтриванія; отчасти сюда слѣдуетъ отнести то, что въ почвовѣдѣніи называется „иллювиальнымъ горизонтомъ“, но, главнымъ образомъ, продолженіе почвеннаго вывѣтриванія въ глубинное имѣетъ мѣсто въ болѣе южныхъ широтахъ, гдѣ тропическое вывѣтриваніе съ поверхности продолжается ниже на сравнительно значительную глубину. Обычно же въ нашихъ широтахъ процессы глубиннаго разложенія весьма слабо затрагиваютъ нижележащую породу, и происходитъ ли при этомъ измѣненіе

грунта и въ направленіи ли образованія глинъ—до сихъ поръ является еще вопросомъ, ожидающимъ для себя особыхъ изслѣдованій. Къ этой группѣ слѣдуетъ также отнести и тѣ глинистыя образованія, которыя являются продуктами дѣятельности водъ въ подпочвенныхъ горизонтахъ или въ водоносныхъ пластахъ. Обычно разложеніе породъ здѣсь сказывается въ дезинтеграціи, особенно сильно затрагивающей породы сланцеватыя. Насколько въ подобныхъ случаяхъ образуются глины—подлежитъ нѣкоторому сомнѣнію, и намъ кажется, что разложеніе здѣсь, вѣроятнѣе всего, ограничивается или выносомъ окисловъ желѣза и щелочноземельныхъ металловъ, пли же процессами имѣющими болѣе физическій характеръ. Во всякомъ случаѣ разложеніе породъ съ выносомъ щелочныхъ металловъ въ нихъ не очень сильно замѣтно. Лучшимъ доказательствомъ правильности этой мысли могутъ служить анализы водъ артезианскихъ колодцевъ изъ гранитовъ и гранитогнейсовъ; эти воды содержатъ весьма незначительное содержаніе щелочей при значительно большемъ содержаніи извести ¹⁾.

Несравненно болѣе важное значеніе имѣютъ тѣ глинистыя образованія глубиннаго вѣвѣтриванія, которыя связаны съ нѣкоторыми, пока еще недостаточно извѣстными климатическими условіями, существовавшими въ отдаленныя геологическія эпохи. Среди глинъ этого типа наиболѣе доминируютъ каолиновыя образованія: они имѣютъ въ Европѣ, болѣе или менѣе, широтное простираніе: между 50 — 48° Сѣв. Широты; начиная съ Франціи, появляясь затѣмъ въ Германіи и Силезіи, они переходятъ въ предѣлы Россіи и тянутся здѣсь съ С.-З. части Волыни къ востоку, вплоть до Дона, и къ югу—до Азовскаго моря. Возрастъ большинства этихъ автохтонныхъ каолиновыхъ образованій, какъ въ Западной Европѣ (въ Германіи), такъ и у насъ въ Юго-Зап. и Ю. Россіи, приуроченъ къ концу эоцена и къ началу олигоцена. Глубинное разложеніе достигаетъ до 30 и болѣе метровъ. Составъ первоначальной породы налагаетъ свой

¹⁾ И. Синцовъ. Зап. Минерал. Общ. 1905 г. № 43, стр. 111, 112, 115.

отпечатокъ на конечный продуктъ: сохраняется структура породы, кислыя породы даютъ, болѣе или менѣе, чистые каолины, въ которыхъ процентъ глинистаго вещества въ среднемъ колеблется отъ 40 до 70 и иногда болѣе; основныя породы даютъ каолинообразные продукты, богатые окислами желѣза, магnezіей, известью и водой; количество SiO_2 въ нихъ значительно меньше, чѣмъ въ каолиновыхъ образованіяхъ изъ кислыхъ породъ; кромѣ каолиновыхъ глинъ онѣ иногда содержатъ глины типа цимолита, анауксента и галлуазита, а иногда и свободные гидраты глинозема. Кромѣ изверженныхъ породъ каолинизируются также аркозовые песчаники. Образуются ли среди глинъ глубиннаго вывѣтриванія, болѣе или менѣе, чистыя разности мощныхъ глинъ не каолиноваго характера—мы не знаемъ; если теоретически мы не можемъ отрицать возможности существованія этихъ типовъ, то все-таки у насъ нѣтъ никакихъ данныхъ, которыя доказывали бы ихъ, болѣе или менѣе, интенсивное образованіе; слѣдуетъ лишь указать, что среди глинъ, происшедшихъ изъ основныхъ породъ, возможно будетъ найти искомыя глины гораздо скорѣе; хотя имѣются, напримѣръ, указанія на присутствіе и среди каолиновъ изъ кислыхъ породъ (среди гнейсовъ) глинъ типа галлуазита ¹⁾). Однако весьма часто тонкія смѣси свободныхъ гидратовъ глинозема и кремнекислоты съ каолиномъ принимаютъ за особые минералогическіе типы глинъ. Къ глинамъ каолиноваго типа авторъ относитъ и тѣ первичныя глины, которыя на ряду съ каолиномъ содержатъ серицитообразные продукты колеблющагося состава.

Приводимъ изъ имѣющихся въ нашемъ распоряженіи анализовъ каолинизированныхъ гранитовъ ¹⁾ ²⁾ предѣлы колеба-

¹⁾ Н. Ries, стр. 463, 203, *ibid* стр. 2.

²⁾ А. Stahl. Die Verbreitung der Kaolinlagerstätten in Deutschland. Berlin 1912 г., стр. 5, 9.

³⁾ И. И. Гинзбургъ. Каолинъ и его генезисъ. Изв. СПб. Политехнич. Инст. Имп. Петра Великаго. 1912 г. т. XVII, стр. 256, 257, 255, 388.

⁴⁾ С. Bischof. Gesammelte Analysen der in den Thonindustrie benutzten Mineralien. Leipzig 1901 г. стр. 16.

ній въ ихъ составѣ (въ столбцѣ I даны предѣлы колебаній 9-ти отдѣльныхъ анализовъ, а въ столбцѣ II-мъ средній составъ изъ этихъ 9-ти анализовъ + I анализъ средній изъ 7 анализовъ).

	I.		II.	
SiO ₂ обычно	62	до 73 ‰	SiO ₂	73,07 ‰
Al ₂ O ₃ „	17	„ 26 „	Al ₂ O ₃	21,56 „
Fe ₂ O ₃ „	0,3	„ 1,6	Fe ₂ O ₃	0,94 „
CaO „	0,2	„ 0,60	CaO	0,28 „
MgO „	0,1	„ 0,5	MgO	0,54 „
K ₂ O „	0,3	„ 0,5	R ₂ O	0,78 „
Na ₂ O „	0,15	„	H ₂ O	6,74 „
H ₂ O „	4	„ 8 ‰		

Количество SiO₂ иногда опускается до 50‰ въ каолинахъ изъ пегматитовыхъ жилъ и поднимается выше 70‰ въ каолинахъ изъ богатыхъ кварцемъ породъ.

Al₂O₃ спускается до 15‰ и ниже при высокомъ содержаніи SiO₂ и поднимается выше 26‰ при маломъ содержаніи SiO₂; Fe₂O₃ поднимается выше 1,6‰ въ породахъ слабо разложенныхъ, а также въ болѣе глубокихъ горизонтахъ; иногда присутствует и FeO въ видѣ FeCO₃ и рѣже въ видѣ FeO или FeS; CaO и MgO въ анализахъ не доминируютъ другъ надъ другомъ, но нѣкоторые анализы показываютъ значительное превышеніе MgO надъ CaO, отчего и въ среднемъ составѣ MgO оказывается въ два раза больше.

Количество H₂O (потери при прокаливаніи) нѣрѣдко падаетъ до 3-хъ ‰ въ породахъ богатыхъ SiO₂ и поднимается до 10‰ въ породахъ, содержащихъ много Al₂O₃. Преобладаніе K₂O надъ Na₂O въ приведенныхъ данныхъ объясняется болѣе поздней разлагаемостью ортоклаза и мусковита, а также возможно и образованіемъ промежуточныхъ серицитобразныхъ продуктовъ.

Въ каолинахъ изъ основныхъ породъ, въ особенности на опредѣленной стадіи разложенія, почти всегда больше MgO, чѣмъ CaO; K₂O въ породахъ болѣе разложенныхъ обычно бываетъ больше, чѣмъ Na₂O; въ менѣе разложенныхъ отношенія

$K_2O:Na_2O$ близки къ единицѣ, а иногда Na_2O больше, чѣмъ K_2O . Въ каолинахъ изъ діабазовъ содержаніе SiO_2 доходитъ отъ 23 до 43%; Al_2O_3 до 30—17%; Fe_2O_3 и FeO до 15%; MgO до 4% и H_2O до 33%; лабрадориты даютъ иногда каолины близкіе къ теоретическимъ отношеніямъ окисловъ въ каолинѣ, причемъ характерно, что на нѣкоторыхъ стадіяхъ разложенія происходитъ накопленіе MgO , которое затѣмъ уже уменьшается (аналогично относится и діабазы)^{1) 2)}. Въ каолинахъ изъ фонолитовъ содержаніе желѣза поднимается до 3%³⁾.

Нѣкоторыя сукновальныя глины, вѣроятно, произошли изъ основныхъ породъ. По даннымъ Ries'a⁴⁾ эти глины состоятъ изъ анауксита (до 45%) монтмориллонита (до 32%), окисловъ желѣза и свободнаго кремнезема; кромѣ того здѣсь имѣются еще: неразложенный полевой шпатъ, авгитъ, пренитъ (?) также апатитъ, кальцитъ, магнезитъ, кварцъ и цеолиты. Однако валовые анализы указываютъ на черезчуръ сильное колебаніе въ содержаніи отдѣльныхъ окисловъ: SiO_2 отъ 51,21 до 75%; Al_2O_3 отъ 10,20 до 33% и H_2O отъ 7,57 до 28%; точно также Fe_2O_3 имѣется отъ 2,07 до 10%; поэтому мы полагаемъ, что сукновальныя глины являются собирательнымъ именемъ для глинъ разнаго происхожденія и состава, обладающихъ однимъ общимъ свойствомъ—поглощать жиры (см. стр. 22).

2) Другой случай образованія каолинообразныхъ продуктевъ это процессы глубиннаго разложенія подъ обуглероживающимися горизонтами (т. е. подъ бурями и каменноугольными отложеніями). При процессѣ обуглероживанія въ числѣ другихъ продуктевъ постоянно выдѣляется и углекислота, которая вліяетъ разлагающимъ образомъ на подстилающую углестыя вещества породу. Обычно этотъ процессъ имѣетъ мѣсто подъ отложеніями бурыхъ и каменныхъ углей; получающійся конечный продуктъ по своему составу отвѣчаетъ каолину.

1) Stremme u. Gruppe. Ber. d. deut. Geolog. Ges. 1910 г., стр. 174—191.

2) И. И. Гинзбургъ стр. 261. *ibid.* стр. 10.

3) А. Stahl, стр. 41 *ibid.* стр. 10.

4) Н. Ries, стр. 516—527. *ibid.* стр. 2.

Этотъ типъ глинъ близокъ къ тѣмъ, которыя получаютъ подъ болотными водами; какъ для послѣднихъ, такъ и для нихъ весьма характерны процессы возстановленія; обычно эти глинистыя образованія являются даже продуктами, начало которымъ положило болотное вывѣтриваніе; но весьма долгая продолжительность процессовъ обуглероживанія вліяетъ въ конечномъ счетѣ на болѣе интенсивное разложеніе породъ. Процессъ обуглероживанія обычно сопровождается возстановленіемъ и выносомъ окисловъ желѣза, также образованіемъ пирита и марказита. Этими каолинами, образованными только-что описаннымъ способомъ отличаются отъ каолиновъ происшедшихъ при процессахъ обыкновеннаго глубиннаго вывѣтриванія, продукты послѣднихъ содержатъ окислы желѣза и свободны отъ включеній пирита. При процессахъ обуглероживанія, кромѣ разложенія изверженныхъ породъ, въ особенности часто имѣетъ мѣсто разложеніе породъ осадочныхъ и метаморфическихъ, почему возможны случаи, когда начавшееся разложеніе породы въ глину въ одномъ мѣстѣ продолжается или сызнова возобновляется въ другомъ мѣстѣ подъ углистыми горизонтами; при этомъ обычно выносятся окислы желѣза, и желѣзистая глина превращается въ болѣе чистую и свѣтлую разность, а аркозовые песчаники—въ суглинки или глинистые песчаники. Имѣютъ ли вліяніе выдѣляющіеся при процессахъ обуглероживанія углеводороды—сказать трудно, такъ какъ это вліяніе еще никакѣмъ не учитывалось; поднимая этотъ вопросъ мы бы хотѣли также задаться и другимъ близкимъ къ нему вопросомъ о вліяніи углеводородовъ въ нефтяхъ и въ грязевыхъ вулканахъ на разложеніе окружающихъ ихъ породъ. Къ сожалѣнію, у насъ въ данномъ случаѣ, никакихъ данныхъ нѣтъ. Замѣтимъ однако, что и въ этомъ случаѣ кромѣ углеводородовъ здѣсь находятся также углекислота и сѣроводородъ, разлагающее вліяніе которыхъ въ направленіи образованія глинъ извѣстно.

б) Глины подводнаго разложенія образуются подъ болѣе или менѣе мощнымъ слоемъ воды. Сюда слѣдуетъ

отнести глины образуемая под дѣйствіемъ: 1) морскихъ и 2) континентальныхъ водъ. Къ первымъ относятся красная глина океаническихъ глубинъ: процессъ разложенія породы съ образованіемъ глинъ протекаетъ весьма сложно; образующійся продуктъ, отличающійся весьма сложнымъ составомъ, одновременно содержитъ также окись глинозема, въ колеблющихся количествахъ (отъ 15 до 20%), но содержаніе воды настолько варьируетъ, что трудно на основаніи имѣющихся валовыхъ анализовъ сдѣлать какой-либо выводъ о характерѣ разложенія породы. Намъ думается, что въ этихъ условіяхъ скорѣе имѣетъ мѣсто образованіе продуктовъ целитообразнаго характера, чѣмъ свободныхъ алюмокремнекислотъ (образованіе филлипсита въ красныхъ глубинныхъ глинахъ)¹⁾. Средній изъ 51 анализовъ составъ красной глины (по вычитаніи растворимой въ водѣ части), какъ онъ дается Clarke'омъ²⁾, будетъ слѣдующій: SiO_2 —64,25, Al_2O_3 —11,16, Fe_2O_3 —3,78, FeO —0,81, CaO —9,94, MgO —5,96, Na_2O —2,19, K_2O —2,17.

Къ глинистымъ образованіямъ подъ континентальными водами относятся глины болотныя и озерныя. Болотный типъ вывѣтриванія, какъ доказали изслѣдованія, ведетъ къ образованію каолинообразныхъ глинъ съ одновременнымъ сильнымъ выщелачиваніемъ окисловъ желѣза; въ особенности этотъ типъ имѣетъ мѣсто среди моховыхъ болотъ³⁾. Намъ однако думается, что не всѣ болота вездѣ производятъ одинаковое дѣйствіе и, слѣдовательно, не всѣ болота дадутъ каолинообразныя глины; можетъ быть, въ нѣкоторыхъ случаяхъ здѣсь имѣютъ мѣсто процессы аналогичные тѣмъ, которые получаются при глинообразованіи въ подзолистыхъ почвахъ, отличающійся отъ послѣднихъ лишь своимъ возстановительнымъ характеромъ, а иногда органогенными мергелистыми образованіями.

¹⁾ Э. Огъ. Геологія, ч. I; см. также И. И. Гинзбургъ, стр. 363—364 *ibid* стр. 10.

²⁾ F. W. Clarke. Analyses of rocks and minerals etc. U. S. Geol. Surv. Bull. 419. 1910 г., стр. 231.

³⁾ См. И. И. Гинзбургъ, стр. 385—388 и 437—466. *ibid*. 10.

Озерныя глины наврядъ ли являются самостоятельнымъ типомъ разложенія породъ въ направленіи образованія глинистыхъ продуктовъ. Здѣсь трудно и даже невозможно порою отдѣлить составъ принесеннаго въ озеро глинистаго продукта отъ того, который образуется на днѣ озера. Сложность процессовъ увеличивается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что, кромѣ вліянія самой воды на разложеніе породы, здѣсь принимаетъ участіе и бактеріальная дѣятельность и жизнь организмовъ. Если къ этому добавить, что озерныя глины вообще еще мало изслѣдованы, въ особенности въ химико-минералогическомъ отношеніи, то станутъ понятными тѣ трудности, съ которыми сопряжена ихъ генетическая характеристика. Изъ находящихся въ нашемъ распоряженіи 13-ти анализовъ озерныхъ иловъ и 2-хъ анализовъ озерныхъ глинъ ¹⁾ выясняется, что при значительной потерѣ при прокалываніи (отъ органическихъ веществъ, отъ воды въ окислахъ желѣза, алюминія, гипса и глинахъ (болѣе 20%, а иногда и до 50%) онѣ содержатъ (если только однѣ минеральныя части считать за 100):

SiO_2 : 50—до 67%, а въ болѣе песчаныхъ разностяхъ до 92 и болѣе %.

Al_2O_3 : 10—до 15%, лишь въ одномъ случаѣ содержаніе доходило до 29%.

Fe_2O_3 : 1,0 до 15%, обычно 7—11%.

CaO : 2,0 до 27%; даже въ предѣлахъ одного озера въ зависимости отъ глубины содержаніе CaO и MgO сильно варьируетъ.

¹⁾ К. К. Гильзенъ. Мат. по изслѣд. грунта озера Бологое. Труд. Прѣсновод. Біологич. станціи. III т. Юрьевъ 1911 г.

К. К. Гильзенъ. Научные результаты Аральской экспедиціи. Извѣст. Турнегр. Отд. Русск. Геогр. Общ. вып. X. СПб. 1911 г.

К. К. Гильзенъ. Ладожское Озеро. Изв. Импер. Русск. Геогр. Общ. т. XII, вып. 4.

I. B. Шпиндлеръ. Чудское Озеро. Изв. Имп. Рус. Геогр. Общ. т. XXXII.

I. B. Шпиндлеръ. Шпанкаунское озеро. Отгисскъ.

F. Ludwig. Die Küstenseen des Rigaer Meerbusens, 1908 г. Rigaer Naturforcher Verein.

Ries, стр. 393 *ibid.* стр. 2.

MgO: сл. до 3⁰/₀ и въ одномъ случаѣ до 5⁰/₀.

K₂O: 1,0—до 6⁰/₀, обычно въ предѣлахъ 2-хъ—4-хъ ⁰/₀/₀.

Na₂O: 1,0—

Количество воды въ глинахъ довольно велико, оно превосходитъ отъ большого содержанія гидратовъ окисловъ желѣза и алюминія; K₂O преобладаетъ надъ Na₂O; содержаніе CaO больше чѣмъ MgO, количество послѣдней невелико. Что однако весьма характерно для озерныхъ глинъ, это большая растворимость въ HCl и въ Na₂CO₃ гидратовъ кремнезема и глинозема: въ 10⁰/₀ HCl въ растворъ переходитъ до 7 и болѣе ⁰/₀/₀ взятой навѣски, нерѣдко почти половина, или даже болѣе, всего Al₂O₃ въ глинѣ; еще въ большемъ количествѣ, иногда до 26⁰/₀, переходитъ въ щелочной растворъ SiO₂; послѣдній несомнѣнно находится или въ коллоидальномъ состояніи; или въ видѣ остатковъ отъ діатомей и т. п.; кромѣ того въ этихъ глинахъ весьма обычно присутствіе Mn, S, P₂O₅, SO₃ и CO₂. Образование глинъ путемъ разложенія породъ подъ озерными водами весьма сомнительно (по В. Веммельну ¹) въ силикатѣ А отношеніе Al₂O₃ къ SiO₂ въ глинѣ изъ Zeuderzee равно 4,0 а въ силикатѣ В: 2,6—2,7 отношеніе В къ А въ случаѣ легкой глины равнялось 1:0,86, тяжелой глины — 1:1,24); если процессъ образованія глинъ и имѣетъ мѣсто, то онъ, вѣроятно, весьма слабъ и связанъ съ жизнедѣятельностью микроорганизмовъ. Получающіеся глинистые продукты состоятъ изъ глинъ типа аллофаноидовъ (силикатѣ А), глины же каолиноваго типа наврядъ ли образуются, такъ какъ въ силикатѣ В отношеніе Al₂O₃ къ SiO₂—черезчуръ велико. Возможно, что каолиновый типъ является при данныхъ условіяхъ неустойчивымъ образованіемъ.

Богатство окислами желѣза, разложимыми въ соляной кислотѣ кремнекислыми соединеніями, присутствіе углекислыхъ и сѣрнокислыхъ солей, свободнаго глинозема, сульфидовъ желѣза, а также органическихъ веществъ, характеризуетъ этотъ типъ глинистыхъ образованій.

¹) V. Wemmelln, *ibid.*, стр. 7.

Глины прибрежныхъ морскихъ осадковъ близки по своему составу къ глинамъ озернаго типа, отличаясь отъ нихъ лишь другимъ органическимъ міромъ, большимъ присутвіемъ растворимыхъ въ водѣ солей гипса и углекислой извести, а также часто значительнымъ количествомъ растворимаго въ щелочахъ кремнезема. Слѣдуетъ отмѣтить, что здѣсь возможны случаи разложенія глинъ съ образованіемъ свободнаго гидрата глинозема.

Автохтонность всѣхъ подобныхъ образованій (озерныхъ и прибрежныхъ глинъ) подлежитъ большому сомнѣнію; скорѣе всего роль воды въ данномъ случаѣ болѣе метаморфизирующая, чѣмъ разлагающая, но въ общемъ учетъ глинистыхъ образованій и эти должны быть упомянуты, такъ какъ подобныя породы пользуются большимъ распространеніемъ и въ геологическомъ прошломъ сыграли значительную роль въ образованіи осадковъ озернаго и прибрежнаго типа (см. также стр. 31).

2) **Аногенныя глины разложенія.** Эти образованія мы можемъ раздѣлить на слѣдующія группы:

а) Группа глинъ являющихся спутниками многихъ сѣрнистыхъ рудъ (въ частности золото-теллуровой формаціи); при этомъ залегающія жилы весьма часто разлагаются и даютъ обычную глинистую рубашку жилы, весьма сложнаго состава.

б) Глинистыя образованія вокругъ восходящихъ источниковъ, обычно углекислыхъ; разложеніе породы въ этомъ случаѣ часто бываетъ очень интенсивнымъ, достигая значительной глубины и протягиваясь на значительное разстояніе отъ стѣнокъ источниковъ, иногда процессы разложенія идутъ даже вокругъ мельчайшихъ трещинъ на значительную толщину. Въ этихъ условіяхъ разложенія весьма часто образуются каолины; присутствіе окисловъ желѣза, сидерита, кальцита и нѣкоторыхъ другихъ минераловъ характеризуетъ эти глинистыя образованія.

в) Глины въ связи съ дѣятельностью фумаролъ, при выдѣленіи послѣдними углекислоты и сѣрнистаго водорода. Здѣсь, какъ и при образованіи глинистыхъ продуктовъ въ рудныхъ жилахъ, наряду съ каолиномъ образуются и другіе

продукты разложения, или глины другого состава. Къ процессу разложения въ данномъ случаѣ обычно примѣшивается и процессъ выпаденія изъ водныхъ растворовъ, а также образованіе серицито- и хлоритообразныхъ продуктовъ; кромѣ того приходится считаться и съ позднѣйшимъ процессомъ окисленія сѣрнистаго водорода или сѣрнистыхъ соединений, съ образованіемъ сѣрной кислоты, влѣдствіе чего ранѣе образовавшіеся глинистые продукты разлагаются съ выдѣленіемъ свободныхъ окисловъ алюминія и кремнекислоты, или же съ образованіемъ сѣрнокислаго глинозема.

г) Наконецъ, нѣкоторые изслѣдователи принимаютъ своеобразное дѣйствіе поствулканическихъ продуктовъ разложения въ верхнихъ горизонтахъ остывающихъ массивовъ, причемъ въ данномъ случаѣ могутъ дѣйствовать въ слабыхъ концентраціяхъ даже крѣпкія кислоты (плавиковая кислота). Нѣкоторымъ каолинамъ (корнваллійскимъ) приписываютъ подобное происхожденіе. Возможно, что пеликаниты и связанные съ ними каолины Юго-Западной Россіи также находятся въ связи съ поствулканическими процессами разложения.

д) Слѣдуетъ отмѣтить типъ глинъ, связанныхъ съ образованіемъ графита. Обыкновенно вокругъ графитовыхъ прослойковъ порода бываетъ сильно разложена въ каолинъ, иногда здѣсь же находятся каменный мозгъ и нонтронитъ, также роговикъ, халцедонъ и хлоритообразные продукты. Процессъ разложения въ этомъ случаѣ связывается съ выдѣленіемъ углекислоты при образованіи графита.

Б. Остаточныя глины выщелачиванія.

Остаточныя глины выщелачиванія образуются при выщелачиваніи главной массы породы и оставленіи „нерастворимаго“ въ условіяхъ выщелачиванія „остатка“. Основной породой для образованія глинъ этого типа служатъ известняки и отчасти доломиты. Вопросъ о томъ, образуются ли при выщелачиваніи извести или магнезій глинообразные продукты, или же послѣдніе существовали уже въ готовомъ

видѣ въ самой породѣ подвергшейся выщелачиванію — далеко не рѣшенъ, хотя теоретически нельзя отрицать возможности образованія глинъ при самихъ процессахъ выщелачиванія. Въ связи съ этимъ подымается вопросъ, правильно ли мы поступаемъ, помѣстивъ эту группу глинъ среди автохтонныхъ образованій. Съ одной стороны, когда въ известнякѣ количество нерастворимаго вещества достигаетъ нѣсколькихъ долей процента или даже $1-2\%$, и это незначительное количество въ результатѣ процессовъ выщелачиванія даетъ мощное отложеніе — трудно не считать послѣднее за автохтонное образованіе, съ другой же стороны, продукты, образующіеся изъ мергелей и глинистыхъ известняковъ, считать за автохтонныя образованія — невозможно. Намъ кажется, что остаточныя глины выщелачиванія слѣдуетъ помѣстить среди автохтонныхъ образованій лишь тогда, когда несомнѣнно ихъ происхожденіе изъ бѣдныхъ нерастворимой частью известняковъ, и среди промежуточныхъ или аллохтонныхъ глинъ, когда онѣ образуются изъ породъ богатыхъ „нерастворимымъ остаткомъ“.

То обстоятельство, что на ряду съ процессами выщелачиванія извести и образованія „остатка“ здѣсь могутъ участвовать и процессы разложенія нерастворимаго остатка, также можетъ быть доводомъ помѣщенія этихъ образованій среди автохтонныхъ глинъ. Выдѣливъ остаточныя глины выщелачиванія въ отдѣльную группу, мы хотимъ подчеркнуть наиболѣе характерное въ образованіи глинъ этого типа, а именно: процессъ освобожденія законсервированнаго въ посторонней средѣ уже готоваго глинистаго вещества, или же того матеріала, изъ котораго это вещество должно образоваться. Минералогическій составъ получающихся при выщелачиваніи продуктовъ по всѣмъ видимостямъ весьма разнообразенъ: на ряду съ случаями образованія бокситообразныхъ продуктовъ мы имѣемъ случаи образованія довольно чистыхъ каолиновыхъ глинъ, а также глинъ разнообразнаго состава: индіанита, бентонита, фолерита, ньютона, аллофана.

Изъ имѣющихся въ нашемъ распоряженіи 10 анализовъ

приводимъ составъ остаточныхъ глинъ выщелачиванія известняковъ ¹⁾.

SiO ₂	отъ 49	вплоть до	77%
Al ₂ O ₃	„ 12,5	„ „	26 „
Fe ₂ O ₃ и FeO	„ 5,5	„ „	17,5 „
CaO и MgO	„ 0,5	„ „	4 „
R ₂ O	„ 1,8	„ „	5 „
H ₂ O	„ 5	„ „	12 „

Для этого рода глинъ весьма характерно сильное колебаніе въ содержаніи SiO₂; при чемъ интересно, что въ нижнихъ горизонтахъ содержаніе послѣдняго иногда значительно уменьшается, но не столько на счетъ увеличенія RO, сколько на счетъ увеличенія Fe₂O₃; отсюда ясно, что въ верхнихъ горизонтахъ господствуютъ процессы восстановления; это обстоятельство важно въ томъ отношеніи, что оно проливаетъ свѣтъ на многія эллювіальныя бѣлыя глины, связанныя съ известняками. Несмотря на процессы восстановления въ верхнихъ горизонтахъ, все таки содержаніе окисловъ желѣза бываетъ здѣсь постоянно высокимъ и не падаетъ ниже 5,5%; закиси желѣза больше 1% не бываетъ. Что касается щелочныхъ земель, то чаще всего MgO нѣсколько больше чѣмъ CaO, при чемъ поразительно, что % содержаніе RO весьма мало, даже значительно ниже чѣмъ въ глинахъ аллювіальнаго и ледниковаго характера; это послѣднее обстоятельство доказываетъ, что въ послѣднихъ преобладаютъ процессы осажденія извести, здѣсь же процессы выщелачиванія, хотя въ томъ и въ другомъ случаѣ дѣйствуетъ вода. О слабомъ разложеніи минераловъ, входящихъ въ составъ остатка при процессахъ выщелачиванія, свидѣтельствуетъ довольно высокое содержаніе щелочей, при чемъ, какъ во многихъ другихъ случаяхъ, K₂O почти всегда преобладаетъ надъ Na₂O; весьма характерно, что высокимъ содержаніемъ щелочей эти глины весьма близко подходятъ къ ледниковымъ глинамъ и рѣзко

¹⁾ Ries, стр. 13, 502, 383, *ibid.*

Clarke Data of Geochemistry. Washington. 1911 г., стр. 484.

отличаются от аллювиальных. Значительное содержание воды находится в связи с высоким содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 . По сравнению с глинами глубинного выветривания, глины выщелачивания отличаются весьма характерным высоким содержанием щелочей при одновременном большом содержании Al_2O_3 ; последнего оксида в глинах глубинного выветривания содержится обыкновенно несколько больше, но зато содержание R_2O в среднем доходит лишь до 1%; точно также в последних значительно меньше содержится Fe_2O_3 , CaO и MgO . Что касается SiO_2 — то весьма вероятно, что не все его количество находится всегда в связанном виде, возможно, что часть его находится в виде песка или свободного гидрата. Глины из доломитов по своему составу весьма близки к глинам из известняков, только содержание MgO в них несколько больше (от 1,5% до 3%).

Подчеркнутое выше обстоятельство, большое содержание Al_2O_3 при значительном содержании щелочей и железа, должно повидимому указать на то, что Al_2O_3 соединенъ здѣсь съ SiO_2 не всегда в виде каолина, но также в виде другихъ соединений, съ сравнительно большимъ содержанием Al_2O_3 . Возможно также существованіе свободного гидрата Al_2O_3 ; указанія на это обстоятельство мы находимъ въ составѣ terra rossa и при изслѣдованіи нерастворимаго остатка известняковъ¹⁾. Къ сожалѣнію, специальное изслѣдованіе этихъ глинъ производилось рѣдко, но большинство глинъ, извѣстныхъ въ ряду группы аллофанитовъ, вероятно, слѣдовало бы отнести сюда. Однако нужно сказать, что степень индивидуализации всѣхъ глинъ этого типа подлежитъ большому сомнѣнію: мы имѣемъ здѣсь часто рядъ коллоидальныхъ смѣсей гидратовъ SiO_2 и Al_2O_3 или же отдѣльные минералогическіе индивидуы въ смѣси съ этими гидратами, точно также и продукты адсорбции.

И при выветриваніи известняковъ, какъ намъ кажется, замѣчается нѣкоторая, хотя и болѣе слабая зависимость отъ климатическихъ факторовъ; при почвенномъ выветриваніи

¹⁾ Tusch. Neues Jahrbuch f. Min. etc. V.B. XXXIV.

этотъ фактъ теперь, болѣе или менѣе, признанъ (подзолы, рендзины, terra rossa на известняковыхъ почвахъ), но намъ лично кажется, что въ образованіи тѣхъ или иныхъ глинъ изъ известняковъ и при глубинномъ вывѣтриваніи климатическій факторъ долженъ играть также немаловажную роль. Слѣдуетъ отмѣтить, что очень важно, въ какихъ условіяхъ совершаются процессы выщелачиванія: въ присутствіи ли гумусовыхъ веществъ (рендзины¹⁾), или же въ отсутствіи ихъ (terra rossa). Въ частности несомнѣнно, что болотный режимъ въ среднихъ широтахъ долженъ содѣйствовать выщелачиванію окисловъ желѣза и полученію продукта, обогащеннаго глинистымъ веществомъ; точно также въ зависимости отъ степени содержанія въ грунтовыхъ водахъ кремниевой кислоты должно происходить выпаденіе послѣдней съ образованіемъ вмѣстѣ съ частями въ „нерастворимомъ остаткѣ“ гидратами глинозема коллоидальныхъ смѣсей и адсорбционныхъ системъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже въ стехіометрическихъ отношеніяхъ. Глины, происшедшія изъ доломитовъ²⁾, вѣроятно, по минералогическому составу должны нѣсколько отличаться отъ глинъ образовавшихся изъ известняковъ, въ нихъ возможно еще существованіе магнезійныхъ силикатовъ,—послѣдній типъ даетъ начало жирнымъ, сукновальнымъ глинамъ.

В. Глины—химическіе осадки.

Обычно глины этого типа образуются путемъ выпаденія изъ водныхъ растворовъ, содержащихъ растворимые гидраты Al_2O_3 и SiO_2 ³⁾; возможны случаи встрѣчи двухъ взаимно осаждающихъ растворовъ. Этотъ типъ глинъ въ природѣ встрѣчается значительно чаще, чѣмъ обычно принято думать. Въ первую очередь здѣсь нужно поставить рядъ коллоидальныхъ смѣсей гидратовъ Al_2O_3 и SiO_2 переменнаго

¹⁾ К. Д. Глинка. Почвовѣдѣніе, стр. 515, 541.

²⁾ Ries, стр. 13 *ibid*, стр. 2.

Link № 36 *ibid*, стр. 4.

³⁾ H. Stremme. CB. für Miner. 1908 г. S. 622—632 и 661—639, также Ber. d. d. Geol. Ges. 1910 г. S. 122—129.

состава, а затѣмъ и отдѣльные минералогическіе индивиды. Къ первымъ слѣдуетъ отнести тѣ коллоидальныя глины, которыя образуютъ составную часть почвъ, характеризующуюся сильно развитой абсорбціонной способностью; эту часть почвы иногда называютъ „цеолитной“ частью; далѣ орштейновый горизонтъ, вѣроятно, также долженъ содержать этотъ типъ коллоидальныхъ глинъ—химическихъ осадковъ; послѣдній встрѣчается и среди почвъ латеритнаго характера ¹⁾, въ особенности онъ часть среди глинистыхъ образованій, происшедшихъ при выщелачиваніи известняковъ. Кромѣ почвенныхъ горизонтовъ глины—химическіе осадки встрѣчаются и въ зонѣ катогенеза: растворы содержащіе SiO_2 и Al_2O_3 при совместной ихъ встрѣчѣ или въ присутствіи осаждающихъ факторовъ (известняковъ, доломитовъ) выдѣляютъ эти окислы ²⁾, которые осаждаются въ трещинахъ известняковъ и доломитовъ, или же въ желѣзной шляпѣ жильныхъ мѣсторожденій. Иногда осадки выпадаютъ въ стехіометрическомъ отношеніи и могутъ съ теченіемъ времени превратиться въ кристоллическія разности. Можно ли къ этимъ образованіямъ отнести тѣ кристаллическія разности каолинита, которыя иногда встрѣчаются въ трещинахъ каменноугольныхъ сланцевъ—мы не знаемъ, такъ какъ образованіе послѣднихъ недостаточно ясно. Въ отличіе отъ перечисленныхъ типовъ осажденія водныхъ алюмосиликатовъ катогенными водами, образованіе подобнаго рода глинъ можетъ идти аногеннымъ путемъ, помощью термальныхъ водъ; къ глинистымъ образованіямъ послѣдняго типа иногда относятся разности хорошо окристаллизованныхъ каолинита и пирофиллита. Къ группѣ глинъ „химическихъ осадковъ“ относятся, вѣроятно, глины типа: аллофана, монтмориллонита, самоита, шреттерита, индіанита, ньютонита, ректорита и нѣк. друг., также иногда каолинитъ и пирофиллитъ. Обычныя загрязненія этихъ глинъ выражаются въ адсорбціонномъ поглощеніи Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , NiO , CuO и нѣкоторыхъ солей и

¹⁾ М. Вагер, *ibid.*, стр. 7.

²⁾ Я. Самойловъ и Н. Червяковъ. Объ аллофанѣ изъ д. Барановки Рязан. губ. Изв. Имп. Ак. Наукъ 1915 г. стр. 197.

сульфидовъ. Распознавать эти глины весьма трудно, такъ какъ онѣ представляютъ собою аморфныя или кристаллическія разности, легко разлагаемыя кислотами и рѣдко выдѣляющіяся среди общей массы остальныхъ глинъ и окисловъ, вмѣстѣ съ которыми онѣ встрѣчаются. Выдѣленіе этого типа глинъ въ отдѣльную группу преслѣдуетъ скорѣе теоретическую задачу классификаціи, чѣмъ практическое значеніе, такъ какъ процессы образованія глинъ „химическихъ осадковъ“ обычно сопутствуютъ процессамъ образованія глинъ путемъ разложенія и выщелачиванія, самостоятельное же значеніе онѣ имѣютъ лишь въ исключительныхъ случаяхъ, болышею частью, приуроченныхъ къ термальнымъ растворамъ или же къ зонѣ катогенеза; но въ этихъ случаяхъ онѣ имѣютъ только минералогическое значеніе.

II. Аллохтонныя глинистыя образованія.

Къ этой группѣ глинистыхъ образованій относятся тѣ изъ нихъ, которыя покоятся не на той коренной породѣ, изъ которой онѣ образовались. Образованіе этихъ глинъ и ихъ отложеніе отдѣлены опредѣленнымъ промежуткомъ времени, мѣсто образованія ихъ и мѣсто отложенія—опредѣленнымъ разстояніемъ. Между автохтонными и аллохтонными глинистыми образованіями, несмотря на ихъ принципиальное различіе, все-таки существуютъ нѣкоторые переходы. Къ такимъ переходнымъ типамъ могутъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ принадлежать тѣ изъ этихъ глинъ, которыя образовались изъ глинистыхъ известняковъ, переходные типы составляютъ и ледниковыя глины, мѣсто образованія которыхъ не можетъ быть точно указано, такъ какъ оно совершается въ теченіе всего времени странствованія матеріала и на всемъ разстояніи по пути ледника; нерѣдки также случаи перемыванія глинистаго матеріала на мѣстѣ его образованія, при чемъ верхніе горизонты обычно бѣднѣютъ глинистой частью. Образующійся автохронный глинистый матеріалъ можетъ быть размываемъ водными потоками и отложенъ или недалеко отъ коренного мѣсторожденія глины на ближайшихъ склонахъ или пониженныхъ частяхъ; или же онъ можетъ уноситься

рѣками на болѣе или менѣе далекое разстояніе; въ первомъ случаѣ мы имѣемъ делювіальныя глины, во второмъ случаѣ аллювіальныя глины. Въ случаѣ отложенія глинистаго матеріала въ озерахъ или моряхъ мы имѣемъ озерныя и морскія глины. Наконецъ, возможенъ переносъ и отложеніе глинистыхъ частей вѣтрами — нѣкоторые виды лесса. Тѣмъ или инымъ путемъ полученныя глинистыя образованія могутъ оставаться на мѣстѣ своего отложенія въ теченіе долгихъ геологическихъ эпохъ безъ всякихъ измѣненій своего физическаго характера, минералогическаго и химическаго состава или же подвергнуться болѣе или менѣе значительному измѣненію въ физическомъ, минералогическомъ и химическомъ отношеніи. Въ первомъ случаѣ мы имѣемъ: А) аллохтонныя осадочныя глинистыя образованія, во второмъ случаѣ В) измѣненныя или метаморфическія глинистыя образованія. Въ предѣлахъ первой группы мы можемъ по характеру отложенія глинъ намѣтить слѣдующія подгруппы:

А. Осадочныя глинистыя образованія.

- 1) ледниковыя глинистыя образованія.
- 2) делювіальныя " "
- 3) аллювіальныя " "
- 4) озерныя " "
- 5) морскія " "
- 6) лессовидныя " "

1. Ледниковыя глинистыя образованія.

Въ образованіи глинъ этого типа на ряду съ процессами чисто механическаго характера, принимаютъ участіе и химическіе процессы. Первые выражаются въ измельченіи породы на мельчайшія части и отмучиваніи болѣе мелкихъ частицъ, вторые — въ разложеніи предварительно измельченныхъ аллюмосиликатовъ, причемъ процессы измельченія и разложенія идутъ совмѣстно или чередуются; эти обстоятельства должны повести къ болѣе интенсивному разложенію силикатовъ, чѣмъ при обычныхъ условіяхъ разложенія ихъ одной водой.

Глинистыя ледниковыя образования пользуются большим распространениемъ, но типичныя чистыя глины среди нихъ встрѣчаются очень рѣдко, большинство—обычныя суглинки съ весьма незначительнымъ содержаніемъ глинистаго вещества (до 12—14%) и съ большимъ количествомъ кварца и неразложившихся частей различныхъ минераловъ и породъ, а также окисловъ желѣза и нерѣдко углекислыхъ соединений. Что касается самого характера глинистаго вещества, т. е. будетъ ли послѣднее каолиномъ или инымъ типомъ воднаго кремнекислаго соединения, или же смѣсью нѣсколькихъ глинъ,—особыхъ изслѣдованій, насколько намъ извѣстно, не производилось. Какъ намъ лично кажется, минералогическій составъ глинистой части ледниковыхъ глинъ долженъ быть довольно разнообразенъ, кое-какіе намеки на это мы имѣемъ въ составѣ солянокислыхъ вытяжекъ изъ ледниковыхъ суглинковъ (содержаніе Al_2O_3), а также изъ нѣкоторыхъ экспериментальныхъ данныхъ (при дѣйствіи воды на полевои шпатъ, при растираніи его, Добрэ получилъ въ водномъ растворѣ небольшое содержаніе Al_2O_3). Изъ имѣющихся въ нашемъ распоряженіи 24 анализовъ ледниковыхъ глинъ видно, что составъ послѣднихъ колеблется въ слѣдующихъ предѣлахъ ¹⁾:

SiO_2	65	— 84 %
Al_2O_3	7,5	— 14,4%
CaO и MgO	2	— 6,5%
Fe_2O_3	0,18—	5,5
R_2O	1,5	— 5,0,

R_2O бываетъ иногда ниже 1%. По отношенію къ количеству SiO_2 въ ледниковыхъ глинахъ намѣчается 3 типа глинъ: одинъ

¹⁾ Н. Ries, стр. 475, 393, 511, *ibid.* стр. 2.

Link № 12, 50, *ibid.* стр. 4.

Чирвинскій. Матеріалы къ познанію химическаго и петрографическаго состава ледниковыхъ отложеній Ю.-З. Россіи. Зап. Кіев. Общ. Естеств. т. XXIV, вып. 2—3, стр. 96.

Clarke стр. 463 и 470 *ibid.* стр. 20.

съ большимъ содержаніемъ SiO_2 —выше 80% вплоть до 85% (ледниковыя супеси) и съ сравнительно небольшимъ содержаніемъ RO ; другой типъ, наиболѣе частый, отъ 70 до 80% SiO_2 (ледник. суглинки) съ большимъ содержаніемъ этихъ окисловъ и третій, гдѣ SiO_2 доходитъ даже до $42-44\%$ съ содержаніемъ CaCO_3 и MgCO_3 до 26% . Весьма характерно, что во веѣхъ анализахъ замѣтно преобладаніе K_2O надъ Na_2O . Содержаніе Al_2O_3 не находится въ связи съ содержаніемъ SiO_2 , такъ какъ колебанія послѣдняго вызываються большею частью различнымъ содержаніемъ CaCO_3 и MgCO_3 ; по сравненію съ аллювіальными глинами этотъ типъ характеризуется болѣе высокимъ содержаніемъ SiO_2 и относительно болѣе узкими и меньшими предѣлами для содержанія Fe_2O_3 , CaO и MgO , зато обычнс количество R_2O бываетъ здѣсь выше; очень важно то обстоятельство, что въ ледниковыхъ глинахъ присутствуетъ также закисъ желѣза, иногда до 7% ; весьма характерно, что южнорусскіе ледниковыя суглинки отличаются значительно высокимъ содержаніемъ SiO_2 и малымъ содержаніемъ Al_2O_3 .

Процессамъ, аналогичнымъ ледниковому образованію глинъ, подвергаются также аллювіальныя глины, и здѣсь одновременно съ нѣкоторымъ растираніемъ вещества совершается также и разложеніе его, но эти процессы самостоятельнаго значенія не имѣютъ, а играютъ лишь подсобную роль, усложняя составъ переносимаго глинистаго матеріала.

2. Делювіальныя глинистыя образованія.

Обычный наиболѣе распространенный типъ этихъ образованій заключаются въ сносъ глинистаго матеріала съ болѣе высокихъ мѣстъ и отложеніи его въ мѣста болѣе низкія, гдѣ онъ задерживается въ мѣстныхъ углубленіяхъ.

Получающійся въ послѣднихъ матеріаль является б. ч. слабо слоистымъ, кромѣ глинистой части въ немъ находится кварцъ и остатки неразложенныхъ частей породъ, окатанности крупныхъ частей не замѣчается, иногда возможно чередованіе болѣе глинистыхъ съ болѣе песчаными прослойками, въ послѣднемъ случаѣ нерѣдко встрѣчаются и

пропластки угля. Въ подобнаго рода образованіяхъ встрѣчаются каолины, большею частью на Ю.-З. и Ю. Россіи; они находятся въ углубленіяхъ гранитогнейсоваго, иногда (на сѣв. Уралѣ) и известняковаго ложа. Отличить эти делювіальные каолины отъ автохтонныхъ довольно трудно, лишь отсутствіе структуры первоначальной породы даетъ возможность въ подобныхъ случаяхъ предполагать, что мы имѣемъ дѣло съ аллохтоннымъ каолиномъ. Иногда подъ такого рода аллохтонной каолиновой глиной лежитъ автохтонная. Но еще труднѣе, а подчасъ совершенно невозможно отличить этотъ родъ каолиновыхъ глинъ отъ тѣхъ автохтонныхъ образованій, которыя произошли при разложеніи въ каолинъ аркозистыхъ песчаниковъ, въ данномъ случаѣ можетъ помочь лишь стратиграфическая ориентировка. Кромѣ каолиновыхъ глинъ въ подобнаго рода заполненныхъ углубленіяхъ (карманахъ, воронкахъ и т. п.) находятся обыкновенно и глинистыя образованія типа terra ross'ы. Но болѣе распространенный типъ делювіальныхъ глинистыхъ образованій представляютъ собою глины склоновъ и террасъ, которыя при благоприятныхъ условіяхъ могутъ значительно обогатиться глинистой составной частью, но обычно онѣ бѣдны ею, такъ какъ она уносится далѣе рѣчными потоками. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ почвенными процессами образуются изъ делювіальныхъ глинъ лессовые суглинки и глины. Весьма характерно, что въ то время, когда въ автохтонныхъ каолинахъ мы имѣемъ большею частью преобладаніе K_2O надъ Na_2O , въ делювіальныхъ каолинахъ этого постоянства не наблюдается; интересно, что аналогичный результатъ даетъ и обычное отмучиваніе каолина на фабрикахъ ¹⁾, весьма характерно, что содержаніе MgO при этомъ процессѣ иногда даже повышается.

¹⁾ Bischoff, *ibid.* стр. 10.

Гр. Вейнбергъ. Матеріалы къ описанію южно-русскихъ глинъ. Керамическое обозрѣніе №№ 14. 1903—1904 г.

H. Ries, *ibid.*, стр. 2.

И. И. Гинзбургъ. Пеликаниты и каолины Ю.-З. и Ю. Россіи. Изв. Петроград. Полт. Инст. 1914 г. стр. 634.

3. Аллювіальныя глинистыя образованія.

Этотъ типъ глинистыхъ образованій пользуется весьма большимъ распространеніемъ и является наиболѣе обычнымъ и распространеннымъ типомъ глинъ. Сюда слѣдуетъ отнести иль дельтъ и эстуарій, также грязи лимановъ, затѣмъ глины стариць и глубокихъ омутей, также и береговой иль. Исходнымъ матеріаломъ для всѣхъ этихъ глинистыхъ образованій служатъ автохтонныя глины различныхъ составовъ и происхожденія; несомнѣнно, что это обстоятельство должно отложить свой отпечатокъ на химическій и минералогическій составъ аллювіальныхъ глинъ, но, возможно также, что вторичные процессы, совершающіеся въ послѣднихъ, во время ихъ переноса и по ихъ отложеніи, а также и разнообразіе сносимаго большими рѣками матеріала отчасти сглаживаютъ различіе ихъ первоначальнаго состава и придаютъ въ конечномъ итогѣ нѣкоторую большую однородность ихъ глинистымъ частямъ. Аллювіальныя глины имѣютъ составъ колеблющійся въ слѣдующихъ предѣлахъ (мы располагаемъ 5 анализами—глинъ аллювіальныхъ и 7 анализами современныхъ рѣчныхъ отложеній¹⁾):

SiO ₂	45	— 71
Al ₂ O ₃	4,8	— 30,3
Fe ₂ O ₃	20,22	— 1,84
CaO	0,23	— 15
MgO	0,32	— 4,8
K ₂ O	0,47	— 2,29
Na ₂ O	0,39	— 1,5
H ₂ O		— 10

Весьма характерно, что малое содержаніе SiO₂ объясняется присутствіемъ большого количества CaCO₃, или же большимъ количествомъ Fe₂O₃. Большое, сильно варіи-

¹⁾ Clarke стр. 481, *ibid.* стр. 20.

Ries, стр. 355 и 505, *ibid.*, стр. 2.

Мушкетовъ. Физическая геологія, СПБ. 1905, т. II, стр. 456.

рующее количество желѣза въ формѣ окиси, преобладаніе CaCO_3 надъ MgCO_3 , сильное колебаніе въ содержаніи Al_2O_3 , преобладаніе K_2O надъ Na_2O —характерны для этого рода глинъ; слѣдуетъ еще добавить, что современные рѣчныя аллювіальныя отложенія отличаются отъ болѣе древнихъ сравнительно меньшимъ содержаніемъ Al_2O_3 и большимъ содержаніемъ карбонатовъ, что находится въ связи съ позднѣйшимъ выщелачиваніемъ послѣднихъ и разложеніемъ органическихъ остатковъ; весьма характерно также, что закиси желѣза въ этихъ отложеніяхъ или вовсе нѣтъ, или весьма мало. Количество глинистаго вещества въ большинствѣ этихъ глинъ не велико; близость дельты, половодье, протяженіе самой рѣки, а также характеръ ея береговъ—сильно вліяютъ на содержаніе глины въ аллювіальныхъ отложеніяхъ; намъ кажется, что кромѣ вышеупомянутыхъ условій—большое значеніе имѣетъ близость къ рѣчному потоку глинистыхъ массивовъ: выходовъ глинистыхъ сланцевъ, каолиновыхъ песчаниковъ, каолинизированныхъ породъ, ледниковыхъ глинъ и т. п.; при этомъ наиболѣе чистыя, свободныя отъ примѣсей глины будутъ скопляться на сравнительно недалекомъ разстояніи отъ выходовъ глинистаго массива въ мѣстахъ, гдѣ теченіе сильно ослаблено, на болѣе далекомъ разстояніи примѣси окисловъ желѣза и глинъ разныхъ составовъ съ полуразложенными продуктами будутъ постепенно все увеличиваться. Аллювіальныя глинистыя образованія имѣютъ характеръ: платовъ и штоквъ (въ случаѣ ихъ осажденія въ омутахъ рѣкъ), или узкихъ вытянутыхъ линзъ (при осажденіи въ старицахъ) съ сильно варьирующей мощностью.

Глинистыя отложенія дельтъ и эстуарій также отличаются узкой удлиненной формой, количество глинистаго вещества въ нихъ можетъ быть нѣсколько больше, но минералогическій составъ ихъ остается въ общемъ одинаковымъ, за исключеніемъ того обстоятельства, что здѣсь могутъ начаться процессы возстановленія окиси желѣза въ закись. Глинистыя образованія въ лиманахъ и въ старицахъ отчасти по своему составу могутъ подходить къ озернымъ глинамъ.

4. Озерныя глинистыя образованія.

Этотъ типъ глинъ имѣеть неправильную форму залеганія или въ видѣ гнѣздъ, или же въ видѣ удлиненныхъ линзъ; черная и сѣрая грязь или илъ современныхъ озеръ представляетъ собою обычное глинистое образованіе; она отличается отъ болѣе древнихъ тѣмъ, что въ послѣднихъ совершилась болѣе или менѣе полная минерализація грязи; обычный составъ озерныхъ иловъ весьма разнообразенъ: онъ характеризуется сильнымъ колебаніемъ въ содержаніи Al_2O_3 и SiO_2 ; но въ общемъ количество глинистыхъ частей въ нихъ не велико, особенно незначительно содержаніе каолина, если только, конечно, не имѣются налицо исключительно благопріятныя обстоятельства приноса послѣдняго въ озеро; здѣсь возможно также существованіе кромѣ каолина глинъ иного типа; въ озерахъ мы имѣемъ, пока въ неизвѣстной еще степени, процессы разложенія глинъ, возможно, вслѣдствіе жизнедѣятельности бактерій или низшихъ организмовъ. Одновременно мы имѣемъ значительное содержаніе сѣрнокислыхъ и углекислыхъ солей щелочныхъ земель, а также окисныя и сѣрнистыя соединенія желѣза; при большомъ содержаніи углекислой извести мы получаемъ прѣсноводные мергеля. Присутствіе большого количества органическаго вещества само собою понятно. Въ древнихъ озерныхъ образованіяхъ глинистыя отложенія подвергаются нѣкоторымъ процессамъ метаморфизаціи: органическое вещество постепенно исчезаетъ, но остатки его вліяютъ на глину, придавая ей большую пластичность, сѣрнистое желѣзо окисляется и переходитъ въ гидраты окиси желѣза; гипсъ и известь образуютъ—стяженія. Въ присутствіи органическихъ веществъ возможны и обратные процессы возстановленія и выноса окисловъ желѣза съ образованіемъ синеватыхъ, сѣрыхъ и даже бѣлыхъ глинъ. Большинству обычныхъ горшечныхъ, лѣпныхъ и пестрыхъ глинъ приписываютъ озерное происхожденіе. Въ юго-западной и юго-восточной Россіи подобныя глины приурочены къ верхнетретичнымъ или послѣтретичнымъ доледниковымъ отложеніямъ.

Намъ лично кажется, что здѣсь имѣется нѣкоторое расхождение съ аналитическими данными для озерныхъ иловъ. Составъ пестрыхъ глинъ колеблется въ слѣдующихъ предѣлахъ (изъ данныхъ 7 анализовъ)¹⁾:

SiO ₂	60	—67
Al ₂ O ₃	14	—23
Fe ₂ O ₃	1,5	— 7
CaO	0,4	— 7
MgO	0,16—	0,6
K ₂ O \	0,2	— 1,0
Na ₂ Oj		
H ₂ O прокал.	7	—11,5
H ₂ O гигр.	2	— 6

Большее содержаніе Al₂O₃ и меньшее содержаніе щелочей по сравненію съ озерными илами, какъ намъ кажется, объясняется тѣмъ, что глинистый матеріалъ здѣсь былъ принесенъ извнѣ или образовался изъ нижележащихъ каолиновыхъ песчаниковъ полтавскаго яруса.

5. Морскія глинистыя образования.

Этотъ типъ глинистыхъ образований главнымъ образомъ образуетъ прибрежные осадки континентальной зоны иловъ. Понятно, что характеръ залеганія ихъ будетъ пластовый. Углекислая известь является ихъ обычной составной частью, значительное содержаніе послѣдняго ведетъ къ образованію мергелей, а при преобладаніи извести получаютъ глинистые известняки, и обратно, при значительномъ содержаніи глинистаго вещества образуются глины морского происхожденія; когда же въ этихъ глинахъ повышается содержаніе кремнекислоты — мы получаемъ или песчанья глины или же инфузорныя земли. Обычно морскія глины или входятъ въ составъ „песчаноглинистой толщи“ морскихъ

¹⁾ П. А. Земятченскій. Каолинитовыя образования Ю. Россіи, стр. 180—190.

П. Армашевскій. Общ. Геолог. Карта Россіи, листъ 46. Тр. Геолог. Ком. т. XV, № 1, стр. 207—213.

отложеній, какъ одинъ изъ членовъ этой толщи, или же онъ бываетъ включенъ среди известняковъ. Примѣсь глауконита для глинъ, входящихъ въ серію песчаноглинистыхъ отложеній, весьма характерна, а обычные остатки морской фауны выдають ихъ происхождение. Присутствіе CaCO_3 , MgCO_3 , свободной кремнекислоты, гипса, а иногда пирита весьма обычно въ этого рода образованійхъ. Приводимъ по Clarke'у ¹⁾ средній изъ 52 анализовъ составъ терригеновой глины:

SiO_2	65,99
Al_2O_3	11,70
Fe_2O_3	2,20
FeO	2,21
MgO	3,75
CaO	10,32
Na_2O	1,18
K_2O	1,66

При сравненіи съ среднимъ анализомъ красной глубоководной глины (см. стр. 14) нельзя не замѣтить здѣсь меньшаго содержанія щелочей и въ частности K_2O , зато содержаніе FeO здѣсь больше; намъ кажется, что красная глина представляетъ собою значительно менѣе разложенный и менѣе глинистый матеріалъ, чѣмъ терригеновыя образованія. По сравненію съ аллювіальными глинами терригеновыя отличаются присутствіемъ закиси желѣза, что въ аллювіальныхъ глинахъ весьма рѣдко встрѣтить, также значительно большимъ содержаніемъ окисловъ RO и R_2O и подчасъ SiO_2 . Большее содержаніе FeO , SiO_2 и окисловъ CaO объясняются самими особенностями образованія терригеновыхъ глинъ, т. е. жизнедѣятельностью организмовъ, а также коагуляціей глинистымъ веществомъ CaCO_3 и MgCO_3 . Гораздо непонятнѣе большее содержаніе щелочей; не находится ли это въ связи съ процессами глауконитизаціи или адсорбціи K_2O глинистымъ веществомъ? Характерно однако, что и въ красной глубинной глинѣ мы имѣемъ также значительное содержаніе щелочей и почти

¹⁾ F. W. Clarke. *ibid*, стр. 14 цит. по Link'у № 1, *ibid*, стр. 4.

равныя отношенія $K_2O:Na_2O$. Глинистое вещество, понятно, приносится изъ континентальныхъ массивовъ: въ виду разнообразія приносимаго матеріала, и составъ получающихся морскихъ глинъ долженъ быть сильно разнообразенъ; подвергается ли въ морскомъ бассейнѣ глинистое вещество измѣненіямъ и въ какомъ направленіи эти измѣненія совершаются—сказать опредѣленно трудно, имѣющіяся же данныя указываютъ на восстановление части окисловъ желѣза въ закись, а также на образованіе изъ глинъ силикатовъ типа глауконита; кромѣ того, существуютъ указанія на возможное разложеніе глинъ съ образованіемъ свободнаго гидрата Al_2O_3 . Одновременно однако имѣются весьма вѣскія доказательства, что эти измѣненія не могутъ быть велики, такъ какъ мы нерѣдко среди известняковъ или глауконитовыхъ песковъ встрѣчаемъ пропласты прекраснаго каолина, что доказываетъ или полное отсутствіе вышеупомянутыхъ процессовъ, или ихъ не повсемѣстное или неодинаково интенсивное развитіе. Весьма характерно, что въ морскомъ бассейнѣ условія выпаденія глинистаго вещества иныя, чѣмъ въ прѣсной водѣ; въ виду вліянія солей происходитъ болѣе быстрое выпаденіе глинистыхъ частицъ, при чемъ ихъ отдѣленіе отъ тонко песчанистыхъ частицъ происходитъ въ менѣе совершенной степени, чѣмъ въ прѣсноводныхъ бассейнахъ; одновременно съ коагуляціей глинистыхъ частицъ происходитъ также абсорбція растворенныхъ въ водѣ солей, процессы дальнѣйшаго выщелачиванія щелочей и щелочныхъ земель изъ неразложеннаго матеріала въ виду быстрого выпаденія мелкихъ частицъ также должны въ сильной степени ослабѣть. Особый интересъ представляютъ собою морскія глины каолиноваго типа. Приводимъ въ качествѣ примѣра средній составъ (анализы Вейнберга) юрскихъ каолиновыхъ глинъ окр. Часовъ-Яра, Дружковки и д. Грузской на границѣ Харьковской и Екатеринославской губ. (12 анализовъ):

SiO_2	48	—56	%
Al_2O_3	24,4	—34,8	„
CaO	0,50	— 3,70	„

MgO	0,17— 0,72 ⁰ / ₀
Fe ₂ O ₃	0,80— 2,50 „
K ₂ O	0,43— 3,10 „
Na ₂ O	0,14— 1,25 „
потеря при прокалив. .	7,05—12,50 „
песку въ SiO ₂ входитъ до	18,88 „

Лучшія разности глинъ содержатъ весьма мало щелочей, въ нѣкоторыхъ случаяхъ замѣчается преобладаніе Na₂O надъ K₂O; въ одномъ и томъ же мѣсторожденіи, но въ разныхъ горизонтахъ можно видѣть глины различнаго состава, то съ преобладаніемъ K₂O, то Na₂O¹⁾. Въ Европ. Россіи можно найти эти образованія начиная съ юрскихъ отложеній вплоть до конца третичнаго періода. Въ южной и юго-западной Россіи происхожденіе подобныхъ глинъ изъ мѣстныхъ же каолинизированныхъ породъ нерѣдко возможно даже непосредственно прослѣдить; случаи перемыванія и размыванія каолинизированныхъ массивовъ водами третичнаго моря — довольно распространены; здѣсь довольно часты случаи находенія прекрасныхъ каолиновъ среди песковъ полтавскаго яруса. Въ Центральной же Россіи происхожденіе каолиновыхъ глинъ среди подстилающихъ ихъ нижнекаменноугольныхъ отложеній представляется довольно загадочнымъ. Намъ хотѣлось бы лишь отмѣтить, что образованіе каолиновыхъ глинъ можетъ быть вовсе не обязано первоначальной каолинизациі опредѣленнаго изверженнаго массива, каолинизациі могутъ подвергнуться и осадочныя породы, аркозистые песчаники, сланцы, слабо разложеныя глинистыя породы и т. п. Этотъ процессъ въ особенности долженъ интенсивно сказываться въ опредѣленныхъ геологическихъ эпохахъ, когда ему благоприятствуютъ подходящія климатическія условія: большое присутствіе CO₂ и влажности въ воздухѣ съ одновременнымъ присутствіемъ органическихъ веществъ (при образованіи угля) даетъ возможность развиваться процессамъ возстановленія, почему болѣе древнія осадочныя

¹⁾ И. И. Гинзбургъ. Пеликаниты и каолины Ю.-З. и Ю. Россіи. Изв. СПб. Политехническаго Института. 1914 г., стр. 634, т. XXII.

породы, въ томъ числѣ и глины, могутъ превратиться въ чистыя разности огнеупорныхъ глинъ и каолиновъ; для этого процесса должны быть благопріятны известняковое плато, которое, благодаря частымъ въ немъ многочисленнымъ углубленіямъ (карманамъ, воронкамъ, котламъ и т. п.) способствуетъ улавливанію и отстаиванію глинистаго матеріала, а въ среднихъ широтахъ кромѣ того и скопленію органическаго вещества и процессамъ возстановленія.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ прибрежныя ила, служившіе почвой для каменноугольныхъ отложеній, даютъ безъ или въ связи съ послѣдующими процессами обуглероживанія хорошія огнеупорныя глины.

Слѣдуетъ еще указать на вторичную концентрацію известковыхъ глинъ; послѣдняя происходитъ при выщелачиваніи извести этихъ глинъ обычными процессами вывѣтриванія; такимъ образомъ, изъ глинистыхъ известняковъ и мергелей получаютъ болѣе богатая глинистой частью образованія. Мы имѣемъ въ данномъ случаѣ возможность полученія элювіальныхъ глинъ отъ аллохтонныхъ; эти процессы обычно весьма сильно распространены во время отступанія моря, между двумя трансгрессіями, и подобнаго рода глинистыя образованія можно встрѣтить, какъ скрытыми подъ болѣе молодыми отложеніями, такъ и непосредственно на поверхности.

Лѣссовидныя глинистыя образованія.

Не останавливаясь здѣсь на вопросѣ о происхожденіи лѣссовидныхъ глинъ и суглинковъ и на ихъ довольно общеизвѣстную морфологическую характеристику, отмѣтимъ лишь, что въ отличіе отъ глинъ аллювіальныхъ, делювіальныхъ и ледниковыхъ—лѣссовыя глины интересны тѣмъ, что въ нихъ незамѣтно того преобладанія K_2O надъ Na_2O , которое является столь характернымъ для вышеупомянутыхъ глинъ; изъ 24 анализовъ приводимыхъ Линкомъ ровно половина характеризуется преобладаніемъ Na_2O надъ K_2O , причемъ содержаніе Na_2O достигаетъ отъ 5,3 до 7,7, если сумму щелочей считать за 10. Содержаніе Al_2O_3 невысоко: отъ 4,5 до 11%, и только у

Ries'a приводится лёссъ съ 23—30⁰/₀; содержаніе щелочей между 2-мя и 4-мя⁰/₀. Въ виду того, что разные авторы подь лёссомъ понимаютъ различныя образованія и кромѣ того лёссовыя глины, какъ наиболѣе поверхностныя породы подвержены почвеннымъ процессамъ, измѣняющимъ ихъ первоначальный составъ—трудно въ краткой характеристикѣ выяснитъ тѣ причины, почему эти глины по отношенію къ щелочамъ такъ рѣзко отличаются отъ другихъ. Намъ лично кажется, что при учетѣ причинъ вліяющихъ на составъ лёсса слѣдуетъ считаться съ:

- 1) способомъ происхожденія лёссовидныхъ образованій,
- 2) съ характеромъ первоначальной коренной породы
- и 3) съ позднѣйшимъ вывѣтриваніемъ отложеннаго лёсса.

О минералогическомъ типѣ глинъ, входящихъ въ лёссовидныя образованія—ничего опредѣленнаго сказать невозможно, можно лишь предположить, что въ лёссахъ разнаго происхожденія онъ будетъ различнымъ. Въ нѣкоторыхъ лёссахъ констатировано существованіе силиката вывѣтриванія А (см. стр. 7) съ отношеніемъ $Al_2O_3:SiO = 1:3,4$ до 1:5 и В съ сложнымъ отношеніемъ оснований, глинозема кремнекислоты и воды = 1:2,5:2:1¹⁾.

Б. Метаморфическія глинистыя образованія.

Процессамъ метаморфизаціи глинистыхъ образованій обычно подвержены аллохтонныя глины. Метаморфизуются ли автохтонныя глины—неизвѣстно и, хотя теоретически это вполне допустимо, такъ какъ извѣстны многочисленныя случаи, когда первичныя глинистыя образованія покрыты древними отложениями—но почему-то подобные случаи метаморфизаціи первичныхъ глинъ не описаны; вотъ почему мы и отнесли эту группу глинъ только къ аллювіальнымъ образованіямъ. Процессы метаморфизаціи внѣшнимъ образомъ сказываются въ измѣненіи глинами своего цвѣта, въ ихъ затвердѣваніи или размягченіи, въ образованіи среди глинъ

¹⁾ Shering. Chemische Untersuchungen über Löss und Lehm. Ing. Diss. Freiburg 1909.

конкреціозныхъ массъ, въ полученіи сланцеватаго сложенія. Химически эти измѣненія выражаются въ процессахъ выщелачиванія, окремнѣнія, вторичныхъ концентрацій, въ возстановленіи окисловъ желѣза, поглощеніи оснований и, наконецъ, въ дегидратизаціи и перекристаллизаціи составныхъ частей, иногда съ образованіемъ новыхъ соединеній. Всѣ эти процессы совершаются въ зонѣ катогенеза, діагенеза и цементаци.

Процессы выщелачиванія выражаются, главнымъ образомъ, въ раствореніи грунтовыми водами углекислой извести и въ выносѣ послѣдней за предѣлы глинистаго отложенія; дѣйствіемъ грунтовыхъ же водъ слѣдуетъ объяснить и явленіе образованія конкреціозныхъ массъ, которыя получаютъ вслѣдствіе вторичной концентраціи, находящихся въ самихъ глинистыхъ массахъ, или извнѣ принесенныхъ, окисловъ желѣза, марганца и извести. Обычно продукты концентраціи приурочены или къ опредѣленному уровню грунтовыхъ водъ, или же къ опредѣленнымъ водоноснымъ горизонтамъ. Въ связи съ этими факторами стоятъ и явленія возстановленія окисловъ желѣза, которое совершается, благодаря присутствію въ глинахъ или привносу къ нимъ извнѣ органическихъ веществъ. Въ этой же зонѣ имѣетъ мѣсто и явленіе разложенія глауконита и окисленіе пирита въ сѣрнокислое желѣзо. Погребенныя подъ водой глинистыя аллохтонныя образованія по мѣрѣ освобожденія отъ воды и приближенія къ поверхности (въ зонѣ катогенеза) начинаютъ измѣнять свой составъ: органическія вещества окисляются, желѣзо изъ закисной формы переходитъ въ окисную, или же вмѣстѣ съ углекислой известью и гипсомъ выносятся, образованные подъ морской водой глаукониты и фосфорныя соединенія разрушаются, адсорбціонныя системы, существовавшія на глубинѣ (глины съ K, Na, Ca, Mg, Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , CO_2) перегруппировываются въ болѣе устойчивыя при перемѣнившихся условіяхъ системы, или выносятся; кремнистыя остатки планктонныхъ организмовъ растворяются въ водѣ и выносятся, или же остаются, распредѣлившись б. или м. равномерно по всей массѣ отложенія въ видѣ аморфнаго

кремнезема и вызвавъ такимъ путемъ окремнѣніе глинистаго вещества. Въ этой же зонѣ совершаются новыя обмѣнные реакціи и образуются новыя адсорбціонныя системы: свободныя гидраты глинозема, ранѣе существовавшіе здѣсь или принесенные съ болѣе верхнихъ горизонтовъ, образуютъ съ аморфнымъ кремнезомъ коллоидальныя глины аллофановаго типа, магнезія при нѣкоторыхъ условіяхъ образуетъ палыгорскитовыя пленки ¹⁾).

Въ зонѣ діагенеза процессы метаморфізаціи носятъ нѣсколько иной характеръ. Очувившись подъ водой въ отсутствіи воздуха глинистыя образованія въ условіяхъ подводнаго морского режима обогащаются углекислыми и сѣрнокислыми солями извести и образуютъ адсорбціонныя системы съ щелочами, постепенно переходящія въ химическія соединенія. Вотъ почему обычно терригенныя и глубоководныя отложенія сравнительно болѣе богаты щелочами, въ частности Na_2O , въ нихъ нѣтъ того преобладанія K_2O , который обыченъ въ отложеніяхъ, образованныхъ континентальными водами. Одновременно, отчасти благодаря органическимъ веществамъ, отчасти благодаря бактеріальнымъ процессамъ — начинаютъ господствовать процессы возстановленія, усиливаются въ количествѣ закисныя соединенія желѣза и благодаря анаэробнымъ бактеріямъ и присутствію органическихъ веществъ появляется и сѣрнистое желѣзо; точно также усиливается содержаніе MnO , вѣроятно, также благодаря той же бактеріальной дѣятельности.

Наконецъ, въ зонѣ діагенеза (и отчасти въ зонѣ катогенеза) коллоиды старѣютъ, при этомъ отчасти дегитратизируются также, и постепенно превращаются въ скрыто или явно кристаллическіе агрегаты; это обстоятельство очень важно для глинъ, такъ какъ послѣднія будучи поверхностными образованіями обычно находятся въ коллоидальномъ состояніи и ихъ переходъ въ кристаллическое состояніе связанъ съ болѣе глубокими зонами катогенеза и діагенеза.

¹⁾ А. Е. Ферманъ. Ислѣдованія въ области магнезіальныхъ силикатовъ. Зап. Имп. Академіи Наукъ. 1913 г.

Здѣсь имѣеть еще большое значеніе присутствіе „защитныхъ коллоидовъ“ (Schutzkolloide), удерживающихъ глинистое вещество въ коллоидальномъ состояніи; въ качествѣ защитныхъ коллоидовъ, какъ намъ кажется, служатъ: органическія вещества, гидрогели окиси желѣза и кремнекислоты. Фоссилизация органическихъ веществъ, дегидратизация окисловъ желѣза и кремнекислоты съ переходомъ послѣднихъ въ кристаллическое состояніе создаютъ болѣе благоприятныя условія для кристаллизаціи глинообразныхъ продуктовъ, которая совершается, все-таки, туго и медленно. Вышеупомянутымъ процессамъ способствуетъ давленіе и нѣкоторая повышенная температура. Результатъ старѣнія и перекристаллизаціи веществъ, входящихъ въ глинистыя образованія, внѣшнимъ образомъ проявляется въ формѣ затвердѣванія глины; нерѣдко это затвердѣваніе связано съ процессами цементации глинистыхъ частицъ кремнекислотой, углекислой известью, окислами желѣза и силикатами окисловъ желѣза. Слѣдуетъ указать на частный случай дегидратизации въ связи съ подземными пожарами отъ окисленія обычнаго въ глинахъ морского происхожденія сѣрнаго колчедана и остатковъ углистыхъ веществъ.

Въ глубинныхъ зонахъ анаморфизма нѣкоторые начавшіеся въ зонѣ діагенеза и катогенеза процессы усиливаются: дегидратизация заходитъ такъ далеко, что глины распадаются съ выдѣленіемъ конститущіонной воды и съ образованіемъ силлиманита, андалузита и кіанита; глины съ продуктами адсорбціи щелочей превращаются въ этой зонѣ въ слюдистые минералы, въ этой же зонѣ глины получаютъ сланцеватость и превращаются въ глинистые сланцы и, наконецъ, въ филлиты. Горообразование можетъ и внѣ процессовъ глубиннаго анаморфизма привести къ образованію сланцеватыхъ глинъ.

Резюмируя все вышесказанное, мы можемъ намѣтить слѣдующіе характерные признаки для отдѣльныхъ группъ глинистыхъ образованій.

Автохтонныя глины характеризуются значительнымъ содержаніемъ Al_2O_3 , которое находится или въ формѣ со-

единения неразлагаемого слабой HCl (каолинъ), или же въ формѣ соединения, легко разлагаемаго; въ послѣднемъ случаѣ часто присутствуютъ свободные гидраты Al_2O_3 ; глины первого типа содержатъ меньше щелочей и Fe_2O_3 , чѣмъ глины второго типа; K_2O въ большинствѣ случаевъ преобладаетъ надъ Na_2O ; окисловъ RO мало; содержаніе SiO_2 сильно варьируетъ.

Глины делювія и лёсса отражаютъ на себѣ составъ исходной глинистой породы, однако содержаніе RO и R_2O въ нихъ увеличивается (въ особенности въ лёссѣ), отношеніе $K_2O : Na_2O$ колеблется.

Глины аллювіальныя и ледниковыя при уменьшенномъ (въ особенности въ послѣднемъ типѣ) содержаніи Al_2O_3 имѣютъ увеличенное количество SiO_2 , RO, Fe_2O_3 и R_2O , причѣмъ K_2O преобладаетъ надъ Na_2O .

Въ глинахъ подъ стоячими водами (за исключеніемъ болотъ) увеличивается содержаніе RO, закиси желѣза, появляется пиритъ, содержаніе R_2O велико, рѣзкаго преобладанія K_2O надъ Na_2O незамѣтно, количество Al_2O_3 въ большинствѣ случаевъ уменьшается.

Отдѣльные болѣе характерные признаки каждой группы даются въ нижеприложенной таблицѣ.

Мы бы хотѣли лишь отмѣтить здѣсь, что при обиліи матеріала и слабой изслѣдованности затронутыхъ вопросовъ въ предлагаемомъ „опытѣ характеристики глинистыхъ образований“ неизбежны были отдѣльные пропуски, или общія мѣста; но если этотъ опытъ сможетъ послужить поводомъ къ болѣе внимательному химико-минералогическому изслѣдованію глинистыхъ породъ, то мы будемъ считать задачу этой замѣтки исполненной.

Опытъ характеристики генетическихъ типовъ глинистыхъ образованій.

I. Автохтонныя глинистыя образованія.

A. Остаточныя глинистыя образованія.

1. Разложене катогенными растворами.

а) Поверхностное разложене	Почвенное	подзолистаго типа . . .	Глины типа аллофанондовъ, химическихъ осадковъ; абсорбціонныя системы и свобод. окислы Fe_2O_3 , SiO_2 , гумусов. веществъ.	
		черноземнаго > . . .	Глины каолиноваго типа, иногда аллофанойды, адсорб. системы съ CaO , MgO , R_2O и гум. вещ.	
		красноземнаго » . . .	Глины каолиноваго типа, абсорб. системы съ Fe_2O_3 , небольшая примѣсь глинъ другихъ типовъ, также свобод. Al_2O_3 .	
		латеритнаго > . . .	Глины аллофанойды—химич. осадки, каолины и друг. типы; абсорб. системы и свобод. окислы Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 .	
б) Глубинное разложене	Подпочвенное	иллювиальные горизонты подзолистыхъ почвъ. . .	Глины ортштейновыя (неизвѣстнаго состава), свободные окислы Al_2O_3 , абсорб. сист. съ Fe_2O_3 , Al_2O_3 .	
		нижніе горизонты латеритныхъ почвъ. . .	Глины каолиноваго, серицитоваго и друг. типовъ, абсорб. сист. съ Fe_2O_3 .	
		нижніе горизонты остальныхъ почвъ	Глины неизвѣстныхъ типовъ.	
в) Подпочвенное разложене	древнее	современное подпочвенное и подъ грунтовыми водами:	Слабое разложене породъ.	
		морскими водами	Подпочвенное и подъ грунтовыми водами на поверхности и подъ третичными и болѣе древними отложеніями .	Каолины { кислыхъ породъ—примѣси свобод. SiO_2 ; большое сод. Al_2O_3 , малое сод. R_2O и RO , разное сод. Fe_2O_3 . основныхъ породъ—примѣси свобод. Al_2O_3 , Fe_2O_3 и Mg -сидикатовъ; иногда присутствіе глинъ типа анауксита, монтмориллонита и друг. изъ { осадочныхъ породъ, иногда примѣси глинъ друг. типовъ.
			Подъ обуглероживающимися горизонтами подъ бурыми камен. углями	Каолины и огнеупорныя глины, примѣси закиси желѣза и пирита, также $CaSO_4$, иногда неб. сод. Al_2O_3 связаннаго съ SO_4 , встрѣчаются глины не каолиноваго типа.
		континентальными водами	въ глубинной зонѣ . . .	Красная глина, цеолитообразные продукты; отношеніе $K_2O : Na_2O = 1$.
> прибрежныхъ мѣстахъ	Глины близко подходятъ къ озерному типу (см. I, A, 1, в), K_2O немного преобладаетъ надъ Na_2O .			
в) Подпочвенное разложене	континентальными водами	подъ болотными водами.	Каолины, иногда примѣсь глинъ подзолистаго типа, примѣсь пирита, закиси желѣза, гумуса.	
		> озерными водами .	Глины, легко разлагаемыя въ HCl , свободные гидраты Al_2O_3 , абсорб. системы съ Al_2O_3 и SiO_2 , также съ Fe_2O_3 , глины сложн. системъ, рѣдко каолины, присутствіе MnO , P_2O_5 , SO_3 , CO_2 , FeS , а также значительное содержаніе RO и много R_2O вмѣстѣ съ SO_4 и CO_2 ; K_2O больше Na_2O .	

2. Разложение аногенными растворами.

въ связи съ сульфидными жилами . . .	Каолины, пирофиллиты, серициты и др.
» » » термальными источниками . . .	» , примѣсь Fe_2O_3 , сидерита, кальцита, флюорита.
» » » дѣятельностью фумаролль . . .	» , глины сложн. состава, примѣси свободн. SiO_2 , Al_2O_3 , пирита квасцовъ, иногда цеолитовъ.
» » » другими поствулканиче-скими процесами . . .	» , смѣси каолиновъ съ SiO_2 (пеликаниты), примѣсь флюорита, турмалина, прожилки опала и жилы роговика.
» » » мѣсторожденіями графита . . .	» каменный мозгъ, хлоропаль, нонтронитъ, роговикъ.

Б. Остаточныя глины выщелачиванія.

1) Выщелачиваніе поверхностными водами	{	образованіе перегнойнокарбонатныхъ почвъ	Рендзины.
		terra rossa	Глины не каолиноваго типа, свободные гидраты Al_2O_3 , SiO_2 , абсорбцион- ная системы Al_2O_3 , SiO_2 ; также Fe_2O_3 .
	{	» каолиновыхъ глинъ	Глины известняковъ и доломитовъ, большое содержаніе Al_2O_3 , R_2O , Fe_2O_3 и значительное содержаніе воды, нерѣдко присутствіе глинъ типа аллофановъ, монтмориллонита, индіанита и проч.; глины химическіе осадки, абсорб. сист. съ Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и Fe_2O_3 .
		» глинъ иныхъ типовъ	
2) Выщелачиваніе подземными водами			Глинистые продукты совершенно не изслѣдованы.

В. Глины—химическіе осадки.

1) Изъ аноген- ныхъ водъ	{	въ почвахъ	См. I A 1 a.
		» нерастворимомъ остаткѣ при выще- лачиваніи известняковъ	См. I B 1.
		» трещинахъ карбонатныхъ хпородъ	Аллофанюды
		» каменноугольныхъ сланцаъ	Каолинъ.
		» желѣзной шляпъ жильныхъ рудныхъ мѣсторожденій	Аллофанюды
2) Изъ аногенныхъ водъ		въ жильныхъ мѣсторожденіяхъ	Каолиниты, пирофиллиты.

II. Аллохтонныя глинистыя образования.

А. Осадочныя глинистыя образования.

1) Ледниковыя	Глины неизвѣстнаго типа; малое содержаніе Al_2O_3 и сравнительно значительное сод. SiO_2 , Fe_2O_3 , RO и R_2O ; колебаніе въ SiO_2 отъ карбонатовъ и Fe_2O_3 ; преобладаніе K_2O надъ Na_2O ; слабое разложеніе породы.
2) Делювіальныя	» каолиноваго типа въ гранито-гнейсовомъ, также въ известняковомъ массивѣ, иногда въ послѣднемъ встрѣчаются глины типа аллофаноидовъ; значительныя колебанія въ содержаніи SiO_2 , Al_2O_3 и R_2O , колебаніе въ отношеніи $K_2O : Na_2O$ и $CaO : MgO$.
3) Аллювіальныя	» всевозможныхъ типовъ; значительное содержаніе Fe_2O_3 . FeO почти нѣтъ, сильное колебаніе Al_2O_3 ; преобладаніе K_2O надъ Na_2O , зависимость въ содержаніи SiO_2 отъ Fe_2O_3 и карбонатовъ.
4) Озерныя	» типа см. I, А. 1. в; древнія отложенія содержатъ много SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , мало RO и R_2O ; вѣрѣдко находится гипсъ и кальцитъ.
5) Морскія среди известняковъ и среди песчаноглинистыхъ отложеній	» каолиноваго и рѣже другихъ типовъ; въ терригеновыхъ глинахъ малое содержаніе Al_2O_3 ; значительное содержаніе Fe_2O_3 , FeO , RO и R_2O ; K_2O немного выше Na_2O ; переходы въ глинистые известняки, мергеля, суглинки, пески и инфузорныя земли; встрѣчаются прекрасныя каолины; позднѣйшее разложеніе и выщелачиваніе глинъ; вѣрѣдко присутствіе небольшого количества свободнаго Al_2O_3 и большого количества растворимой въ содѣ SiO_2 .
6) Лѣссовидныя	» разныхъ типовъ; незначительное содерж. Al_2O_3 , значит. присутствіе карбонатовъ, отношеніе K_2O къ Na_2O разное.

Б. Метаморфизованныя глинистыя образования.

выщелоченныя	Превращеніе мерзлей и глинистыхъ сланцевъ въ глины.
обогащенныя окислами желѣза	Концентрація грунтовыми водами.
затвердѣвшія	Сцементированныя окислами желѣза, извести и кремнеземомъ, дегитратпзированныя, уплотненныя отъ давленія, перекристаллизованныя.
онременныя	Путемъ растворенія SiO_2 отъ остатковъ діатомей и т. п., также путемъ прониканія SiO_2 сверху.
сланцеватыя	Глинистые сланцы и сланцеватыя глины.
серицитизированныя	Серицитовые и иные слюдястые сланцы.

Титрованіе іона хлора по Мору въ растворахъ хлористаго цинка.

Ф. Дрейера.

По имѣющимся въ литературѣ отрывочнымъ свѣдѣніямъ іонъ хлора въ растворахъ хлористаго цинка титруется вполне нормально. Моръ ¹⁾ говоритъ, что хлористый цинкъ можетъ быть прямо титрованъ растворомъ азотно-серебряной соли, „такъ какъ онъ съ хромовой кислотой не даетъ осадка въ разбавленныхъ растворахъ“. Альтъ ²⁾ рекомендуетъ пользоваться для установки титра раствора AgNO_3 кристаллическимъ хлористымъ баріемъ. Такъ какъ барій вступаетъ въ реакцію съ прибавляемымъ въ качествѣ индикатора K_2CrO_4 , то Альтъ осаждаетъ барій избыткомъ сѣрноцинковой соли. Частичное образованіе ZnCrO_4 не оказываетъ вліянія на титрованіе, конецъ реакціи наступаетъ очень рѣзко. Такъ какъ упомянутые авторы не указываютъ ближайшихъ условій титрованія растворовъ ZnCl_2 , то можно было бы предположить, что титрованіе протекаетъ безъ всякихъ осложненій въ точно тѣхъ же условіяхъ, какъ титрованіе хлористыхъ щелочей; мною однако подмѣчена нѣкоторая аномалія, рѣзко отличающая титрованіе растворовъ ZnCl_2 отъ титрованія по Мору растворовъ хлористыхъ щелочей. Аномалія заключается въ томъ, что слегка перетитрованный

¹⁾ F. Mohrs Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode, VI Auf. Braunschweig 1896, стр. 428; A. Classen, Theorie und Praxis der Massanalyse. Leipzig 1912, стр. 646.

²⁾ H. Alt, Chem. Zeitung 13, 1376 (1889).

растворъ при продолжительномъ стояніи замѣтно окрашивался въ болѣе густой цвѣтъ и осадокъ мало-по-малу принималъ интенсивную кирпично-красную окраску. Такъ какъ окрашенный осадокъ послѣ прибавленія значительнаго избытка $ZnCl_2$ довольно долго не обезцвѣчивался — при обратномъ титрованіи хлористыхъ щелочей хромовосеребряная соль превращается въ хлористое серебро почти моментально — то зародилось сомнѣніе, отвѣчаетъ ли при титрованіи $ZnCl_2$ кажущійся конецъ реакціи въ точности дѣйствительному осажденію всего количества іона хлора. Съ цѣлью выясненія этого вопроса путемъ вѣсового анализа мной провѣрены результаты титрованія по Морю іона хлора въ растворахъ $ZnCl_2$; попутно подвергнуты изслѣдованію условія, въ которыхъ получается описанная аномалія и сдѣлана попытка выяснить характеръ выпавшаго кирпично-краснаго осадка.

Примѣнявшіеся растворы изслѣдованы методами качественного анализа. Растворъ $ZnCl_2$, приготовленный смѣшеніемъ эквивалентныхъ количествъ растворовъ $ZnSO_4$ и $BaCl_2$ и декантацией отъ осѣвшаго $BaSO_4$, не содержалъ свободныхъ кислотъ и ZnO (при разведеніи растворъ не мутнѣлъ); кромѣ слѣдовъ іона SO_4^{2-} онъ не содержалъ другихъ примѣсей. $AgNO_3$ было совершенно нейтрально по отношенію къ конго. Кристаллы K_2CrO_4 , влѣдствіе включеній маточнаго раствора, были не совсѣмъ прозрачны; при нагрѣваніи соль теряла 4,49% влаги. Примѣси Cl^- , SO_4^{2-} , а равно другихъ постороннихъ веществъ K_2CrO_4 не содержала.

Для опредѣленія концентраціи Cl^- въ растворахъ $ZnCl_2$ были произведены вѣсовые опредѣленія хлора въ видѣ $AgCl$. Примѣнялся тигель Гуча и опредѣленіе велось въ условіяхъ, рекомендуемыхъ Тредвеллемъ ¹⁾. 24.95 к. с. раствора дали 0,3614 гр. $AgCl$ и 0,3613 гр. $AgCl$, что въ среднемъ отвѣчаетъ 0,0893 ($\pm 0,0001$) гр. Cl^- , иначе говоря растворъ былъ 0,1008 норм. по отношенію къ Cl^- .

¹⁾ Тредвелль. Количественный анализъ, пер. А. С. Комаровскаго, Одесса 1906, стр. 199—201.

Титрованіе велось въ широкогорлыхъ колбочкахъ; бюретка съ краномъ была калибрована взвѣшиваніемъ выпускаемыхъ изъ нея и отсчитываемыхъ по дѣленіямъ бюретки объемовъ воды и не давала при 18° превышающихъ 0,02 к. с. ошибокъ. Пипетка въ „25“ к. с. на самомъ дѣлѣ имѣла меньшую емкость, именно 24.95 ± 0.01 к. с. при 18°. Въ служившемъ для установки титра KCl при качественномъ испытаніи не обнаружено примѣсей. Концомъ реакціи считалось появленіе первыхъ буро-красныхъ крупинокъ Ag_2CrO_4 среди грязно-бѣлаго осадка AgCl.

Служившій для установки титра раствора $AgNO_3$ растворъ KCl приготовленъ раствореніемъ 1,8661 гр. просушеннаго KCl въ 250 к. с. воды; 24.95 к. с. его требовали послѣ прибавленія 0.3 к. с. индикатора 25.05; 25.07; 25.08; 25.04 к. с. $AgNO_3$, въ среднемъ 25.06 ± 0.02 к. с.; такимъ образомъ растворъ $AgNO_3$ былъ 0.0996 норм. Результаты титрованія приведены въ табл. 1 и 4.

Т а б л и ц а 1.

№ опыта.	Количество (въ к. см.).			Скорость (въ мин.)	
				появленія	исчезновенія
	ZnCl ₂	10 ⁰ / ₀ K ₂ CrO ₄	AgNO ₃	кирпично-краснаго осадка	
			при прямомъ титрованіи.	при обратномъ титрованіи.	
1	24.95	0.03	25.39	80	} > 180
2	»	0.06	25.35	20	
3	»	0.1	25.24	10	
4	»	0.2	25.24	5	
5	»	0.3	25.24	4	
6	»	0.5	25.24	3	
7	»	0.8	25.23	2	
8	»	»	25.34	1	

При титрованіи израсходовано на 24.95 к. с. раствора ZnCl₂ $25,25 \pm 0,01$ к. с. 0.0996 н. $AgNO_3$ (среднее изъ опытовъ

№ 3—7 и № I—VI, табл. 1 и 4), что отвѣчаетъ 0,2715 гр. Ag или 0,0892 ($\pm 0,0002$) гр. Cl; совпадающая въ предѣлахъ точности опытовъ величина получена при вѣсовомъ опредѣленіи.

Для выясненія вліянія количества индикатора на скорость образованія и устойчивость кирпично-краснаго осадка произведены титраціи одинаковыхъ количествъ $ZnCl_2$, содержавшихъ разныя количества индикатора.

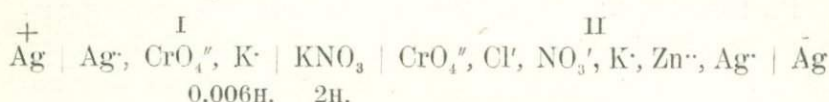
Избытокъ $AgNO_3$ въ приведенныхъ подь №№ 1—7 опытахъ не превышалъ 0,02 к. с. При увеличеніи избытка $AgNO_3$ осадокъ кирпичнаго цвѣта появляется нѣсколько скорѣе (см. опытъ № 8). По прошествіи 4 часовъ съ конца титраціи къ растворамъ № 1 по 8 прибавлено по 5 к. с. 0,1 норм. $ZnCl_2$, и при повторномъ взбалтываніи отмѣчено время исчезновенія окраски послѣднихъ кирпично-красныхъ крупинокъ (см. послѣдній столбецъ табл. 1). Эти данныя показываютъ, что обратное титрованіе послѣ образованія кирпично-краснаго осадка требуетъ продолжительной обработки значительнымъ избыткомъ хлорида, между тѣмъ какъ въ случаѣ хлористыхъ щелочей достаточно прибавить очень небольшой избытокъ хлорида, чтобы осадокъ обезцвѣтился въ нѣсколько секундъ.

Для выясненія причинъ появленія интенсивно окрашеннаго осадка были поставлены опыты замѣны поочередно одного изъ имѣющихся въ системѣ кромѣ Ag^+ и CrO_4^{2-} простыхъ іоновъ: NO_3^- , Cl^- , Zn^{2+} и K^+ другими іонами. Титрованіе $ZnCl_2$ 0,0336 норм. растворомъ Ag_2SO_4 дало ту же картину аномалии; расходъ Ag^+ мало отличался отъ расхода Ag^+ при титрованіи 0,0996 норм. $AgNO_3$. Введеніе вмѣсто іона Zn^{2+} другихъ катионовъ: Cd , Mn , Mg , Ca не давало совсѣмъ усиленія со временемъ красноватой окраски осадка. Если же къ раствору хлористой щелочи прибавлялось столько $ZnSO_4$, чтобы растворъ по отношенію къ ней былъ 0,02 норм., то явленіе получалось весьма рѣзко. При замѣнѣ іона Cl^- іономъ J^- не замѣчено описанной перемѣны окраски (при суточномъ стояніи перетитрованнаго раствора поверхъ осадка AgJ вы-

дѣлилась только тоненькая пленочка рыжаго осадка); титрование $ZnBr_2$ даетъ усиливающуюся со временемъ окраску осадка, менѣе интенсивную, чѣмъ при титрованіи $ZnCl_2$. Что же наконецъ касается іона K^+ , то онъ существенной роли въ образованіи описаннаго осадка не играетъ, такъ какъ описанный осадокъ получается и при пользованіи въ качествѣ индикатора $ZnCrO_4$.

Такимъ образомъ для образованія описаннаго осадка необходимо присутствіе Ag^+ , Zn^{++} , $Cl^-(Br^-)$ и CrO_4^{--} . Что касается интенсивности окраски, то она въ значительной степени зависитъ отъ концентраціи CrO_4^{--} въ растворѣ, становясь съ увеличеніемъ концентраціи CrO_4^{--} сильнѣе. Попытка составить шкалу интенсивностей не дала сходящихся результатовъ и поэтому пришлось прибѣгнуть къ другимъ методамъ изученія скорости того процесса, который обуславливаетъ появленіе кирпично-краснаго осадка. Наиболѣе показательные результаты далъ методъ электрометрическаго титрованія.

Впервые методъ электрометрическаго титрованія системъ, содержащихъ малорастворимыя соли серебра, примѣненъ Берендомъ ¹⁾ при титрованіи растворовъ азотосеребряной соли растворами хлористыхъ и бромистыхъ щелочей. Мною опытъ велся въ обратномъ направленіи: въ элементѣ



приливаніемъ $AgNO_3$ во II полуэлементѣ Cl^- переводился въ малоіонизированное состояніе и конецъ этой реакціи, сопровождающійся легкимъ окрашиваніемъ осадка отъ высѣдающаго Ag_2CrO_4 , сказывался въ измѣненіи направленія тока, какъ только появлялись въ бѣльшемъ количествѣ іоны Ag^+ .

Въ I полуэлементѣ концентрація K_2CrO_4 отвѣчаетъ концентраціи этого индикатора, обычно примѣняемой при титрованіи по Морю (0,3 к. с. 10⁰/о раствора K_2CrO_4 на 25 к. с. титру-

¹⁾ ZS. physik. Ch. 11, 486 (1893).

емаго раствора). Во II полуэлементѣ количества индикатора мѣнялись; опытно найдено, что въ концентраціонныхъ цѣпяхъ, составленныхъ изъ полуэлемента съ насыщеннымъ растворомъ Ag_2CrO_4 въ хромовокаліевой соли переменнѣйшей концентраціи n и примѣнявшимся мною хромовосеребрянымъ электродомъ наблюдаются слѣдующія ЭВС.

Т а б л и ц а 2.

n	0·0007	·002	·004	·006	·01	·016	·04
E	+·022	+·013	+·006	·000	—·006	—·013	—·027

Пренебрегая жидкостными цѣпями мы можемъ считать, что и въ нашей системѣ измѣненіе концентраціи индикатора вызоветъ такое же измѣненіе ЭВС, т. е. что концу реакціи титрованія отвѣчаютъ ЭВС, указанные въ таблицѣ 1.

Служившій электродомъ во II элементѣ дискъ изъ толстой серебряной проволоки находился во время опыта въ быстромъ вращеніи (около 400 оборотовъ въ минуту); постоянная ЭВС устанавливалась въ этихъ условіяхъ менѣе, чѣмъ въ минуту; исключеніе въ этомъ отношеніи составляли лишь исходные растворы ZnCl_2 до приливанія AgNO_3 .

Въ качествѣ примѣра привожу данныя электрометрическаго титрованія 24.95 к. с. испытуемаго раствора ZnCl_2 , къ которому было прибавлено 0,5 к. с. индикатора; c — количество израсходованнаго 0,0996 н. AgNO_3 въ куб. сант., E — ЭВС въ вольтахъ, температура 17° .

Т а б л и ц а 3.

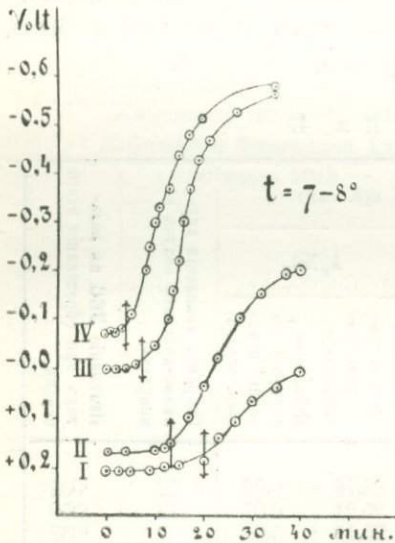
c	0·00	9·51	19·64	22·36	23·34
E	—·220	—·206	—·181	—·166	—·156
c	24·26	24·78	24·98	25·11	25·22
E	—·136	—·113	—·095	—·066	+·010

Концу титрованія для 0,5 к. с. индикатора, т. е. для $n = 0.01$, по таблицѣ 2 отвѣчаетъ $E = - . 006$; на электро-

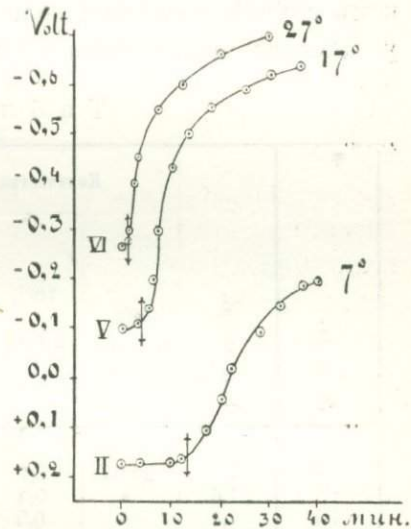
метрическую титрацию такимъ образомъ требовалось 25,21 к. с. AgNO_3 .

Результаты нѣкоторыхъ другихъ электрометрическихъ титрованій приводятся ниже въ таблицѣ 4.

Скорость образования интересующаго насъ кирпично-краснаго осадка изучалась электрометрическимъ способомъ главнымъ образомъ при 7° — 8° ; при болѣе высокой температурѣ явленіе протекаетъ настолько быстро, въ особенности въ присутствіи большого количества индикатора, что даже приближенное измѣреніе этой скорости было весьма затруднительно. Для сравненія поставлено еще нѣсколько опытовъ при 17° и 27° .



Фиг. 1.



Фиг. 2.

На черт. 1 изображено измѣненіе во времени ЭВС слегка перетитрованныхъ растворовъ—римскія цифры при кривыхъ отвѣчаютъ приведеннымъ въ таблицѣ 4 опытнымъ даннымъ.

Стрѣлками обозначены моменты перегиба, за которыми идетъ крутой подъемъ кривыхъ; перегибы по времени запаздывали не болѣе минуты противъ замѣтнаго на глазъ появленія первыхъ количествъ кирпично-краснаго осадка.

Измѣненіе скорости реакціи съ температурой изображено на чертежѣ 2. Реакція протекаетъ въ сторону уменьшенія ЭВС, иначе говоря идетъ за счетъ пониженія концентрации іоновъ Ag^+ въ титрованной смѣси. Приблизительный подсчетъ показываетъ, что растворимость въ 10 разъ меньше растворимости Ag_2CrO_4 въ 0.006 н. K_2CrO_4 ; при 7.4° по моимъ электрометрическимъ опредѣленіямъ растворимость Ag_2CrO_4 въ 0.006 н. K_2CrO_4 составляетъ $2,1 \cdot 10^{-5}$, а слѣдовательно растворимость кирпично-краснаго осадка въ разбавленныхъ растворахъ K_2CrO_4 около $2 \cdot 10^{-6}$ гр.—экв. въ литрѣ.

Изъ нижеслѣдующей таблицы слѣдуетъ, что электрометрическіе опыты даютъ меньшій расходъ $AgNO_3$, чѣмъ обычная титрація; правильными конечно являются въ данномъ случаѣ послѣднія величины, такъ какъ титръ былъ установленъ обыкновенной титраціей.

Т а б л и ц а 4.

№ опыта.	Температура.	Количество въ куб. сант.				Скорость появленія кирпично-краснаго осадка въ минутахъ.	Измѣненіе ЭВС въ voltaхъ при образованіи этого осадка.
		$ZnCl_2$	10% K_2CrO_4	$AgNO_3$			
				Потребнаго на электрометрическое титрованіе.	Избыточно расходов. до краснаго окрашенія осадка.		
I	7°	24,95	0,1	25,19	0,06	22	·032
II	7,6	»	0,3	25,21	0,07	13	·050
III	7,4	»	0,5	25,19	0,06	7	·057
IV	7,8	»	0,8	25,21	0,08	4	·059
V	17	»	0,3	25,19	0,06	4	·064
VI	27	»	0,3	25,15	0,10	1	·072
				25,19			
				25,26 \pm 0,02.			

Настоящее изслѣдованіе дало слѣдующіе главные результаты.

1. Въ системѣ, содержащей іоны Zn^{++} , CrO_4^{--} , Cl^- или Br^- , NO_3^- или SO_4^{--} и малый, по отношенію къ концентраціи га-

лоида, избытокъ іоновъ Ag^+ , при стояніи выпадаетъ кирпично-красный осадокъ, образующійся отчасти за счетъ находящихся въ растворѣ свободныхъ іоновъ Ag^+ .

2. Указанная реакція идетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ выше температура и чѣмъ больше концентрація индикатора K_2CrO_4 .

3. На точность прямого титрованія $ZnCl_2$ растворомъ $AgNO_3$ по Мору эта реакція не вліяетъ; обратное титрованіе требуетъ нѣкоторыхъ предосторожностей, такъ какъ послѣ образованія кирпично-краснаго осадка на его обезцвѣчиваніе приходится затрачивать значительно больше времени, чѣмъ въ случаѣ растворовъ другихъ хлоридовъ.

Изслѣдованіе произведено въ лабораторіи проф. В. А. Кистяковского, которому считаю долгомъ высказать благодарность.

Петроградскій Политехническій Институтъ
Императора Петра Великаго
Лабораторія Физической Химіи.
30 марта 1915.

Кристаллизация и структура органических твердых растворов¹⁾.

Н. Н. Ефремова.

Содержание: Введение; метод работы; определение температур плавления; микроструктура. Опытный материал: диаграммы плавкости бинарных систем камфары с камфеном, пиненхлоргидратом и борнеолом; камфена с пиненхлоргидратом и борнеолом и пиненхлоргидрата с борнеолом. Явления при кристаллизации камфена и камфары; дендритовидная и зернистая структуры. Общія соображенія. Главные выводы.

Введение.

За последнее время область применения термического анализа значительно расширилась. Прилагавшийся раньше, главным образом къ изучению металлических сплавов, термический анализъ получаетъ право гражданства и въ другихъ областяхъ химіи, становится вполне самостоятельнымъ и надежнымъ методомъ изслѣдованія. Изученіе силикатовъ и соляныхъ системъ въ настоящее время производится главнымъ образомъ по методу плавкости въ связи съ микроскопическими наблюденіями. И наконецъ въ области органической химіи термический анализъ съ каждымъ днемъ приноситъ обильные плоды и разъясняетъ часто сущность и теченіе весьма сложныхъ химическихъ реакцій²⁾.

¹⁾ Доложено Р. Химическому Обществу въ засѣданіи 5 декабря 1913 г. подъ заглавіемъ: «Изоморфныя смѣси нѣкоторыхъ веществъ камфарной группы».

²⁾ Больше подробно съ указаніемъ литературы изложено въ статьѣ Н. Н. Ефремова: «О строеніи органической эвтектики». Извѣстія Импер. Академіи Наукъ 1915 г.

Не останавливаясь на этомъ подробнѣе, укажу напримѣръ, на то, что такіе общіе синтезы какъ Фриделя и Крафтса, процессы образованія сложныхъ эфировъ, амидовъ кислотъ, сѣрнистыхъ соединений и многія другія реакціи органической химіи получили полное объясненіе, благодаря главнымъ образомъ уединенію промежуточныхъ продуктовъ (присоединенія) реакціи и изученію ихъ свойствъ и состава. Но кромѣ такого, такъ сказать, самостоятельнаго значенія термического анализа для органической химіи, перенесеніе его въ эту область, несомнѣнно дастъ весьма важные результаты общаго характера и выяснитъ общіе для всѣхъ другихъ областей химіи вопросы, главнымъ образомъ, кристаллизаціи и структуры. Яимѣю въ виду параллельное изученіе диаграммъ плавкости и микроструктуры бинарныхъ и болѣе сложныхъ органическихъ системъ. Въ этомъ случаѣ микрофотографіи дополняютъ и помогаютъ правильно трактовать самыя сложныя діаграммы плавкости; и при громадномъ разнообразіи органическихъ соединений получается т. о. возможность изучить самыя разнообразныя случаи химического равновѣсія.

Но что еще болѣе важно, на органическихъ, именно, веществахъ можно съ удобствомъ выяснитъ всѣ основныя вопросы роста кристалловъ, ихъ превращеній и т. п. Въдѣ законы кристаллизаціи одни и тѣ же и для металловъ, и для солей, и для силикатовъ, и для любого органическаго вещества.

Такіе факторы, какъ скорость самопроизвольнаго зародженія центровъ кристаллизаціи, линейная скорость кристаллизаціи, измѣненія первоначальныхъ формъ кристалловъ, переходъ одного вида структуры въ другой—все это можетъ быть съ удобствомъ изучено именно на органическихъ веществахъ. По самымъ своимъ свойствамъ они представляютъ много преимуществъ передъ всѣми другими. Сюда нужно отнести, главнымъ образомъ, сравнительно низкія температуры плавленія, высокую степень чистоты и прозрачность. Все эти особенности даютъ возможность изучать структуру въ проходящемъ свѣтѣ и опредѣлять иногда форму и ориен-

тировку кристалловъ и ихъ оптическія свойства; а примѣненіе кромѣ того поляризованнаго свѣта способствуетъ получению болѣе отчетливой и детальной структурной картины. Но насколько мнѣ извѣстно къ органическимъ бинарнымъ сплавамъ методъ систематическаго изученія микроструктуры не примѣнялся. Цѣлью настоящей работы и является параллельное изученіе диаграммъ плавкости и типической микроструктуры органическихъ веществъ для простѣйшихъ случаевъ взаимоотношенія компонентовъ.

Согласно тремъ типическимъ случаямъ растворимости — именно 1) нормальной растворимости, 2) случаю изоморфной смѣси и 3) образованію химическаго соединенія изъ двухъ компонентовъ, вся работа раздѣляется на три отдѣльныя части. Въ настоящей статьѣ разбирается 2-й случай.

2. Методъ работы.

А. Опредѣленіе температуръ плавленія.

Опредѣленіе температуръ плавленія производилось на регистрирующемъ пирометрѣ проф. Н. С. Курнакова. Самый способъ работы описывался неоднократно ¹⁾, а потому я позволю себѣ на описаніи его не останавливаться. Укажу лишь на тѣ предосторожности, которыя приходилось примѣнять при работѣ съ камфарой и особенно борнеоломъ. Дѣло касается условій, въ которыхъ нужно вести расплавленіе, чтобы избѣжать возгона замѣтныхъ количествъ камфары или борнеола, что сильно бы измѣнило составъ взятой смѣси. Близость температуръ кипѣнія и плавленія не позволяетъ сколько-нибудь перегрѣвать вещества. Тѣмъ не менѣе медленное и постепенное нагрѣваніе также оказы-

¹⁾ Н. Н. Нагорновъ. Изоморфныя смѣси дигаллоидныхъ производныхъ бензола. Изв. Пгг. Политехн. Инст. т. 13, 429, 1910 г.; Z. ph. Ch. 75, 589, 1911 г.

С. Курнаковъ и Н. Н. Ефремовъ. Лекціонныя опыты образованія двойныхъ жидкихъ эвтектикъ. Изв. Пгг. Политехн. Инст. т. 18, 105, 1912 г.

Ефремовъ. Камфара и финоды. Изв. Пгг. Политехн. Инст. т. 18, 391, 1912 г.

вается совершенно непримѣнимымъ, такъ какъ сублимация происходитъ много ниже температуры плавленія. Наилучшій способъ такой: большой стаканъ съ касторовымъ масломъ нагрѣваютъ градусъ на 3—4° выше температуры плавленія смѣси и затѣмъ въ него сразу погружаютъ холодную пробирку съ веществомъ; все содержимое быстро расплавляется, перемѣшивается подогрѣтой платиновой проволокой, затѣмъ вводится также предварительно подогрѣтая термопара. Стаканъ съ касторовымъ масломъ убирается, одѣвается воздушная оболочка и начинается фотографическая запись кривой охлажденія.

Кривыя охлажденія въ такихъ условіяхъ получаются очень отчетливыми, составъ смѣси не нарушается и лишь на верхнихъ частяхъ стеклянной трубки, въ которую помещена термопара, замѣчается легкій возгонъ. Беря навѣску около 10 граммовъ и повторяя нѣсколько разъ опытъ съ одной и той же смѣсью, пришлось убѣдиться, что ошибки въ опредѣленіи температуръ плавленія отъ измѣненія состава не превышаютъ 0,2—0,3°.

В. Микроструктура.

Приготовленіе микроскопическихъ препаратовъ и общіе приемы работы также уже описывались ¹⁾, поэтому я на нихъ не останавливаюсь. Для моментальныхъ снимковъ растущихъ кристалловъ и полиморфныхъ превращеній приходилось пользоваться электрическимъ нагрѣвательнымъ столикомъ къ микроскопу системы И. С. Глускина ²⁾. Именно такимъ образомъ былъ установленъ диморфизмъ камфары и сфотографированъ самый моментъ ея превращенія, а также прослѣжены подобныя превращенія, не сопровождающіяся тепловымъ эффектомъ, и во всѣхъ другихъ смѣсяхъ, гдѣ они имѣли мѣсто и опредѣлена ихъ температура.

¹⁾ Н. Ефремовъ. О строеніи органической эвтектики. Изв. Имп. Академіи Наукъ 1915 г.

²⁾ И. Глускінъ. Новый электрическій нагрѣвательный столикъ къ микроскопу. Изв. Пгт. Политехн. Инст. т. 19, 457, 1913 г.

Въ частности для системъ, въ которыя входилъ борнеолъ, по причинѣ его летучести, не легко получить хорошій, а главное достаточно тонкій, микроскопическій препаратъ. Въ другихъ же системахъ затрудненій не встрѣчалось.

3. Опытный матеріалъ.

Чтобы не останавливаться на этомъ ниже, я позволю себѣ сразу описать физическія свойства тѣхъ веществъ, съ которыми производилась настоящая работа. Именно:

1. *d.* Камфенъ. Въ литературѣ встрѣчаются весьма разнорѣчивыя указанія относительно температуры плавленія и оптической дѣятельности камфена. Можно сказать, что почти не встрѣчается двухъ совершенно одинаковыхъ препаратовъ камфена, при чемъ рѣшающимъ вліяніемъ на его свойства оказывается его происхождение.

Вагнеръ ¹⁾ для камфена полученнаго изъ хлористаго борилла даетъ $t_{пл.}$ 45—46°, а для камфена изъ изоборнеола 48,5—50,5°.

Валлахъ ²⁾ для камфена изъ борнилхлорида даетъ $t_{пл.}$ 49°, а для камфена изъ борниламина $t_{пл.}$ 50° и $\alpha_D = +103,9$.

Голубевъ ³⁾ приводитъ для камфена изъ масла сибирской пихты число 50⁰⁰.

Чугаевъ ⁴⁾ указываетъ на то, что при всѣхъ способахъ полученія камфена всегда рядомъ съ нимъ получаютъ борниленъ, камфанъ и борниланъ; борниленъ (*l*) плавится при 103°, камфанъ 60—61° и борниланъ 150—155°; т. о. присутствіе большихъ или меньшихъ ихъ количествъ въ камфенѣ различно можетъ вліять на его температуру плавленія и вращеніе.

Изъ приведенныхъ литературныхъ указаній слѣдуетъ, что камфенъ въ совершенно чистомъ состояніи имѣть не возможно.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. т. 28, 56, 1896 г.

²⁾ Lieb. Ann. 357, 79, 1907 г. и Terpenen und Campher, стр. 517.

³⁾ Ж. Р. Х. О. т. 41, 1004.

⁴⁾ Ж. Р. Х. О. т. 36, 103.

Тѣмъ не менѣ первыя же микроскопическія наблюденія показали, что камфень, несмотря на нѣкоторую нечистоту, вполне заслуживаетъ болѣе детальнаго изученія. Замѣчательныя явленія при его кристаллизаціи изъ расплавленнаго состоянія, и структурныя превращенія въ твердомъ видѣ, характерный переходъ прерывчатой дендритообразной кристаллизаціи въ зернистую и отчетливую съ которой онъ совершается, побудили меня включить его въ кругъ изучаемыхъ веществъ, тѣмъ болѣе, что въ моемъ распоряженіи имѣлось 8 различныхъ препаратовъ камфена и я могъ выбрать изъ нихъ наиболѣе чистый.

Кривыя охлажденія всѣхъ 8 препаратовъ сразу обнаружили, какой изъ нихъ нужно считать наиболѣе чистымъ. Камфень Шухардта, напимѣръ, плавится при 47° и кристаллизуется въ интервалѣ около $5,5^{\circ}$ — 6° ; такъ называемый „техническій камфень“ плавится при $38,5^{\circ}$ и интервалъ его кристаллизаціи больше 10° . Я остановился на препаратѣ Кальбаума. Онъ плавится при $49,3^{\circ}$ и нацѣло застываетъ въ $0,4^{\circ}$; его удѣльное вращеніе въ спиртовомъ растворѣ $\alpha_D = +57,39$.

2. d. Камфара. Въ литературѣ приводятся въ общемъ согласныя числа для температуры плавленія камфары (отъ 177 — 179°).

Продажная японская камфора послѣ двукратной перекристаллизаціи изъ петролейнаго эфира плавится при $178,0^{\circ}$; правое вращеніе въ бензольномъ растворѣ $\alpha_D = +41,33^{\circ}$. Послѣдующія перекристаллизаціи температуру плавленія не повысили.

3. d. Борнеолъ. Значительныя разногласія существуютъ также относительно точки плавленія дѣятельныхъ борнеоловъ.

Кахлеръ ¹⁾ даетъ для *d* и *l* борнеоловъ одинаковыя *t* пл.— 198° .

Бекманнъ ²⁾ для праваго даетъ число 203° (для лѣваго 204°).

¹⁾ Kachler. Lieb. Ann. 197, 86, 1879 г.

²⁾ Beckmann. Lieb. Ann. 240, 322.

Галлеръ ¹⁾—208°; Бертранъ и Вальбаумъ ²⁾ считаютъ борнеоль съ t-рой пл. въ 207° содержащимъ примѣсь „высокоплавкаго“ (?) изоборнеола; Пановъ ³⁾... 204° и наконецъ по Чугаеву ⁴⁾ правый борнеоль (изъ правой камфары) плавится при 208° и даетъ въ толуолѣ $\alpha_D = +38,39$.

У меня правый борнеоль плавился при 207°, кипѣлъ при 212° (756,3 mm.) и вращалъ плоскость поляризации на уголъ $\alpha_D = +37,88$ (въ толуолѣ).

Перехожу теперь къ описанію результатовъ опытовъ.

1. Камфенъ—пиненхлоргидратъ.

Температура плавленія камфена 49,3°, пиненхлоргидрата 123,0°. Всѣ кривыя охлажденія этой системы имѣютъ по одной остановкѣ; характеръ ихъ указываетъ на то, что затвердѣваніе совершается въ извѣстномъ интервалѣ температуръ. Диаграмма плавкости представляется непрерывной кривой, соединяющей точки плавленія чистыхъ компонентовъ; она указываетъ на образованіе непрерывной изоморфной смѣси по 1-му типу классификаціи Роозебума.

Камфенъ и пиненхлоргидратъ кристаллизуются въ правильной системѣ и существуютъ лишь въ одной модификаціи, почему въ твердомъ состояніи никакого распаденія смѣшанныхъ кристалловъ не происходитъ.

Микроскопическія наблюденія вполне согласуются съ результатами термическаго анализа.

Особаго вниманія заслуживаетъ процессъ кристаллизаціи чистаго камфена. Изъ расплавленнаго состоянія онъ кристаллизуется въ видѣ быстро растущихъ дендритовъ. Видъ ихъ представленъ на микрофотографіи № 1. Самая скорость кристаллизаціи довольно значительна, но примѣняя электрическій нагрѣвательный столикъ къ микроскопу, удается нѣсколько замедлить ростъ кристалловъ такъ, что оказывается возможнымъ ихъ сфотографировать. Уже черезъ нѣсколько

¹⁾ Galler. An. de ch. et ph. 6, 27, 392.

²⁾ Пользуюсь ссылкой въ статьѣ Л. А. Чугаева.

³⁾ Ж. Р. Х. О. т. 35, 93.

⁴⁾ loco citato.

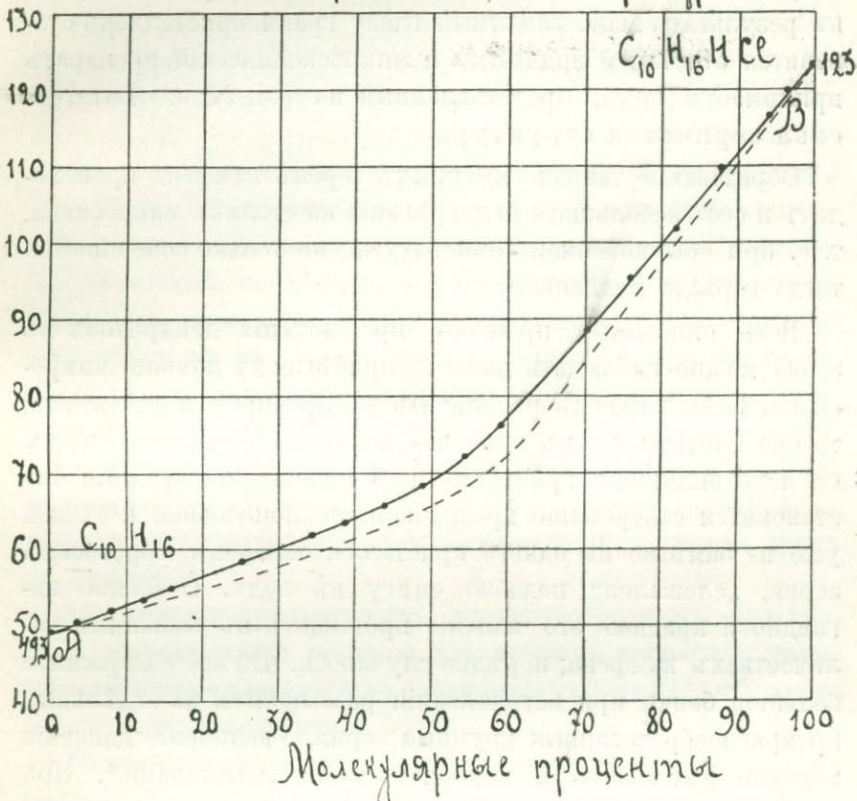
I. Камфенъ—пиненхлоргидратъ.

Навѣска 7.000 гр.

№	Содержаніе пиненхлоргидрата въ %		Температура начала кри- сталлизаціи.	Конецъ кри- сталлизаціи.	Интервалъ кристалли- заціи.
	Вѣсовые %	Молекулярн. %			
1	0	0	49.3	—	—
2	3.0	2.32	49.7	48.7	1.0
3	5.0	4.00	50.5	49.4	1.1
4	10.0	8.07	51.7	50.4	1.3
5	15.0	12.24	53.0	51.5	1.5
6	20.0	16.50	55.0	52.6	2.4
7	25.0	20.86	56.6	53.9	2.7
8	30.0	25.31	58.4	55.0	3.4
9	40.0	34.52	61.5	58.5	3.0
10	45.0	39.28	63.3	60.0	3.3
11	50.0	44.15	65.8	62.0	3.8
12	55.0	49.15	68.6	64.4	4.2
13	60.0	54.26	72.0	68.0	4.0
14	65.0	59.48	76.0	72.1	4.0
15	70.0	64.85	82.5	78.6	4.0
16	75.0	70.00	88.6	84.6	4.0
17	80.0	75.98	95.1	91.6	3.5
18	85.0	81.76	101.8	99.3	2.5
19	90.0	87.68	109.5	107.3	2.2
20	92.5	90.00	111.6	109.7	1.9
21	95.0	93.76	116.8	115.5	1.3
22	97.0	96.08	120.0	119.0	1.0
23	100	100	123.0	—	—

секундъ послѣ образованія, вѣрнѣе въ тотъ моментъ когда кристаллизація уже заканчивается и послѣднія капельки расплавленнаго камфена начинаютъ кристаллизоваться, отдѣльные дендриты приходятъ въ соприкосновеніе другъ съ другомъ (фот. № 5), начинается процессъ сливанія „спаиванія“, значительно измѣняющій ихъ первоначальный видъ: рѣзко очерченныя границы кристалловъ постепенно исчезаютъ; одновременно, вслѣдствіе измѣненія объема подъ покровное стеклышко начинаетъ вгоняться давленіемъ атмосферы воздухъ. Пузырьки его пронизываютъ массу камфена по нѣсколькимъ направленіямъ отъ периферіи къ центру; кри-

Камфенъ + пиненхлоридратъ



Фиг. 1.

сталлы продолжают сливаться и получается картина представленная на фотографии № 2. Весь процесс от № 1 до № 2 протекает не болѣе какъ въ 1—2 минуты. Вслѣдъ затѣмъ окончательно слившіеся кристаллы теряютъ всякія очертанія и въ полѣ зрѣнія микроскопа обычно все исчезаетъ: въ простомъ свѣтѣ оно остается совершенно свѣтлымъ и однороднымъ, при скрещенныхъ же николяхъ вполне затемнѣно.

Если теперь начать нагревать столікъ, то при нѣкоторомъ повышеніи температуры (но еще значительно ниже температуры плавленія) воздухъ, заключенный между отдѣльными кристаллами камфена, расширяясь отъ нагреванія,

пробиваетъ себѣ путь къ выходу по линиямъ наименьшаго сопротивленія, т. е. по гранямъ отдѣльныхъ зеренъ камфена; въ результатъ мало замѣтныя глазу грани кристалловъ становятся отчетливо видимыми и микроскопическій препаратъ принимаетъ видъ, представленный на фот. № 6: Типическая зернистая структура.

Образованіе такихъ крупныхъ зеренъ камфена происходитъ и безъ небольшого подогреванія на столикѣ микроскопа, т. е. при обыкновенной температурѣ, но только совершается тогда гораздо медленнѣе.

Весь описанный процессъ превращенія дендритовъ въ зерна можно наблюдать даже не прибѣгая къ помощи микроскопа. Если камфенъ расплавить въ пробиркѣ и охлаждать, то онъ застываетъ въ молочно-бѣлую непрозрачную массу съ ясно видимыми кристаллами. Съ теченіемъ времени она становится совершенно прозрачной, стеклоподобной и въ ней уже не замѣтно ни одного кристалла: камфенъ образовалъ зерна, „слежался“ подобно снѣгу въ ледъ. Особенно наглядно и красиво это явленіе протекаетъ въ большихъ количествахъ камфена; нерѣдко случалось, что все содержимое большой банки при встряхиваніи разсыпалось на отдѣльныя прекраснообразованныя крупныя зерна. Увеличеніе давленія конечно облегчаетъ и ускоряетъ такое „слеживаніе“. При сжиманіи камфена въ особомъ приборчикѣ для опредѣленія давленія истеченія на прессѣ князя Гагарина ¹⁾, онъ легко становится стекловатымъ (зернистымъ) и послѣ разгрузки и удаленія изъ приборчика, цилиндрикъ камфена распадается на отдѣльныя зерна.

Итакъ, сущность описанныхъ явленій сводится къ слѣдующему: при кристаллизаціи камфена изъ расплавленнаго состоянія наблюдается замѣчательно отчетливая картина т. н. первичной кристаллизаціи: образуется рядъ кристаллическихъ главныхъ осей,

¹⁾ Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный: «Твердость металлическихъ твердыхъ растворовъ и опредѣленныхъ химическихъ соединеній». Изв. Птг. Политехн. Инст. т. 9, 416, 1908 г.

отбрасывающихъ отъ себя оси 2-го и 3-го порядка, и получаются т. о. прерывчатые кристаллы.

Проф. Д. К. Черновъ такъ описываетъ механизмъ образованія прерывчатыхъ кристалловъ ¹⁾: „наблюдая подъ микроскопомъ съ большимъ увеличеніемъ образованіе кристалловъ солей, при выдѣленіи изъ растворовъ, замѣчаемъ, что ростъ кристалловъ отъ какой-нибудь точки выражается сначала быстрымъ появленіемъ осей, вѣтвей или даже плоскостей, почти одновременно по различнымъ опредѣленнымъ направленіямъ, согласнымъ съ направленіемъ кристаллографическихъ осей образующихся кристалловъ. Отъ главныхъ осей идутъ вѣтви перваго порядка, отъ нихъ отбрасываются вѣтви второго порядка и т. д.; это совершается такими быстрыми скачками, что уловить образованіе отдѣльныхъ вѣтвей нѣтъ никакой возможности. Всѣ эти быстро отброшенные вѣтви постепенно утолщаются и удлиняются, слѣдствіемъ чего является встрѣча и срастаніе сосѣднихъ вѣтвей другъ съ другомъ“.

Образованіе прерывчатыхъ дендритообразныхъ кристалловъ, имѣетъ мѣсто также и для другихъ веществъ; точно такъ же кристаллизуется по наблюденіямъ Кнопа²⁾ нашатырь изъ водныхъ растворовъ.

Въ металлахъ подобная кристаллизація получается при медленномъ охлажденіи въ мѣдно-цинковыхъ сплавахъ (Курдюмовъ) ³⁾.

Кэмбелль ⁴⁾ получалъ дендритообразныя выдѣленія серебра, алюминія, висмута и кадмія. Au, Pt, Pb и Sn тоже иногда образуютъ прерывчатые кристаллы.

Для стали имѣются уже давно въ литературѣ указанія на образованіе прерывчатыхъ кристалловъ. Еще Гриньонъ ⁵⁾

¹⁾ Сталелитейное дѣло. Лекція проф. Чернова. Птг. 1906 г. стр. 13.

²⁾ Dr. A. Knop. Molekularconstitution und Wachsthum der krystalle. Leipzig 1867. S. 57.

³⁾ Курдюмовъ. Монографія о мѣдно-цинковыхъ сплавахъ. Атласъ; Табл. 7, 8 и 9.

⁴⁾ W. Campbell. Upon the structure of metals and binary alloys. Metallographist 1902 г. V, p. 286.

⁵⁾ Osmond. Sur la cristallographie du fer. Paris 1900.

въ XVIII столѣтїи, при описанїи кристаллизаціи чугуна, указалъ нѣсколько схемъ подобныхъ кристалловъ—онъ называлъ ихъ „елочными“¹⁾.

Мартенсъ и Кнопъ²⁾, наблюдавшіе такіе же дендриты, указываютъ, что подобная кристаллизація имѣетъ мѣсто исключительно при октаэдрическомъ развитїи кристалловъ.

Проф. Черновъ³⁾ подробно описываетъ ростъ и развитіе прерывчатыхъ кристалловъ въ стали, а Н. Т. Бѣляевъ приводитъ на стр. 9 своего труда „Кристаллизація, структура и свойства стали при медленномъ охлажденїи“ очень характерный фотографическій снимокъ кристалла стали, совершенно схожїй съ полученнымъ для камфена (фот. № 1 и 5). Для стали самымъ замѣчательнымъ является кристаллъ изъ коллекціи проф. Чернова⁴⁾.

Такимъ образомъ мы видимъ, что независимо отъ вещества, независимо отъ того взяли ли мы камфенъ или сталь, золото или нашатырь, и ростъ кристалла и его окончательная форма будетъ одна и та же: законъ кристаллизаціи одинаковъ для всѣхъ веществъ. Но въ металлахъ подобныя превращенія требуютъ иногда значительнаго времени и протекаютъ часто при довольно высокихъ температурахъ. Кромѣ того самый механизмъ процесса тамъ все-таки остается скрытымъ отъ наблюдателя.

Можно видѣть на металлическомъ шлифѣ или зафиксированную прерывчатую кристаллизацію, можно видѣть дендриты или послѣ известной термической обработки, можно найти въ образцѣ стали (жельза) зернистую структуру. Въ случаѣ разнообразныхъ металлическихъ твердыхъ растворовъ, сравнительно мелкіе кристаллиты, полученные при охлажденїи сплава, послѣ отжига стягиваются (сливаются) въ крупныя однородныя зерна. Но какъ совершается этотъ

¹⁾ См. Бѣляевъ. Кристалл. и струк. стали при медленномъ охлажд. стр. 9.

²⁾ Molekularconstitution s. 68.

³⁾ Д. К. Черновъ. О структурѣ литыхъ стальныхъ болванокъ. Стр. 7.

⁴⁾ Протоколъ засѣданія металлографической комиссіи при Импер. Русск. Техническомъ Обществѣ. Засѣданіе 25-го апрѣля 1900 г.

переходъ, какія при этомъ проходятся промежуточныя формы—объ этомъ можно дѣлать только извѣстныя предположенія. И когда мы возьмемъ прозрачный камфенъ—тогда всѣ „тайны“ превращенія протекаютъ у насъ передъ глазами, мы улавливаемъ всѣ постепенныя измѣненія и даже заносимъ ихъ на свѣточувствительную бумагу. Нѣкоторая же нечистота камфена въ этомъ отношеніи не мѣшаетъ дѣлу и, можно сказать даже больше—благодаря ей картина получается отчетливѣе, аналогія ближе—вѣдь сталь ни въ коемъ случаѣ не чистое тѣло, но изучить ея свойства и умѣть управлять ими—одна изъ главнѣйшихъ задачъ современной науки.

Все изложенное выше можно резюмировать слѣдующими положеніями:

1) При кристаллизаціи камфена изъ расплавленнаго состоянія первичными выдѣленіями являются прерывчатые дендритообразные кристаллы. Зернистые же кристаллиты—есть результатъ „вторичной“ кристаллизаціи. И никакого полиморфнаго превращенія при этомъ процессѣ не происходитъ.

2). При кристаллизаціи металловъ (и другихъ веществъ, кристаллизующихся въ правильной системѣ и притомъ октаэдрами) изъ расплавленнаго состоянія въ качествѣ первыхъ выдѣленій являются дендритообразные прерывчатые кристаллы. Обычная же зернистая структура металловъ и металлическихъ твердыхъ растворовъ есть результатъ уже вторичныхъ процессовъ, связанныхъ съ „превращеніемъ“ дендритовъ, ихъ спаиваніемъ (сливаніемъ) въ однородныя кристаллическія зерна.

2. Камфара—пиненхлоргидратъ.

Діаграмма плавкости этой системы представляется непрерывной кривой *AB*, весьма близкой къ прямой линіи, соединяющей точки плавленія компонентовъ. Всѣ кривыя охлажденія имѣютъ лишь одну остановку и характеръ ихъ

указываетъ, что застываніе сплавовъ совершается въ довольно значительномъ интервалѣ температуръ. Начало и конецъ кристаллизаціи выражены достаточно рѣзко и могутъ быть довольно точно опредѣлены.

Числовыя данныя, по которымъ построена діаграмма 2-я, сведены на таблицѣ 2-й

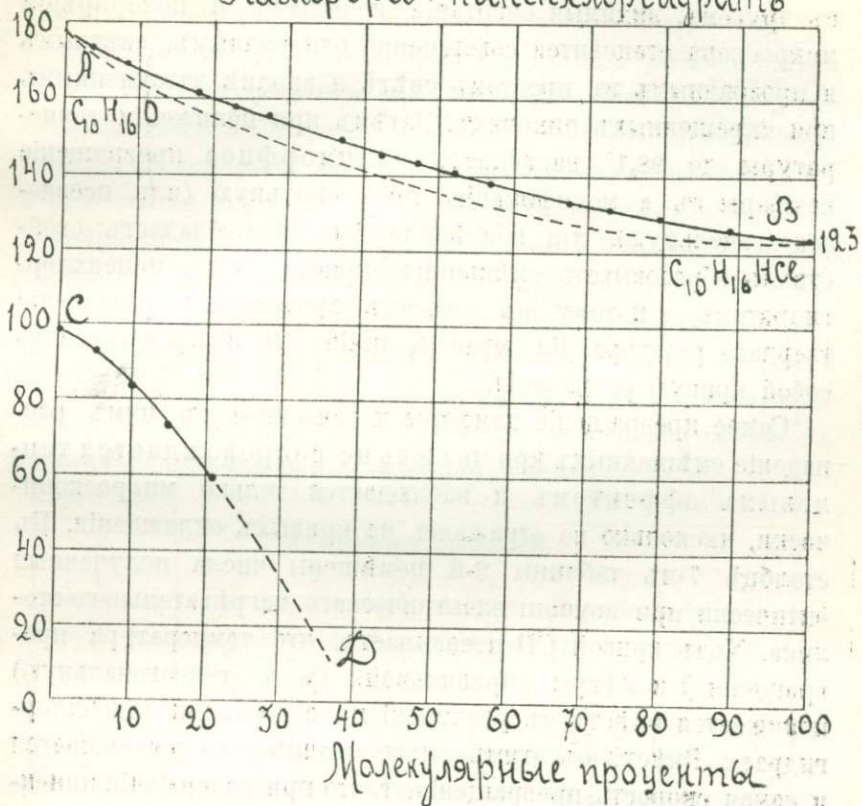
2. Камфара — пиненхлоргидратъ.

Навѣска 7.000 гр.

№	Содержаніе пиненхлоргидрата въ %		Температура начала кристаллизаціи.	Конецъ кристаллизаціи.	Интервалъ кристаллизаціи.	Полиморфное превращеніе.	Примѣчаніе.
	Вѣсовые %	Молекулярные %					
1	0	0	178.0	—	—	98.1	} Числа получены оптиче-скимъ методомъ.
2	1.0	0.89	177.5	177.0	0.5	97.8	
3	3.0	2.66	175.2	174.0	1.2	95.5	
4	5.0	4.44	172.7	171.3	1.4	93.0	
5	10.0	8.53	168.9	166.5	2.4	85.7	
6	20.0	18.09	161.0	157.7	3.3	68.5	
7	25.0	22.75	157.7	154.0	3.7	—	
8	30.0	27.42	155.2	150.6	4.6	—	
9	40.0	37.07	149.2	143.8	5.4	—	
10	45.0	42.12	146.0	140.0	6.0	—	
11	50.0	46.91	143.1	137.2	5.9	—	
12	55.0	51.31	140.0	134.3	5.7	—	
13	60.0	57.00	137.5	131.9	5.6	—	
14	70.0	67.34	132.3	127.5	4.8	—	
15	75.0	72.62	130.4	126.0	4.4	—	
16	80.0	77.95	129.1	125.1	4.0	—	
17	90.0	89.84	126.0	123.2	2.8	—	
18	95.0	94.38	124.1	123.0	1.1	—	
19	97.0	96.62	124.0	123.1	0.9	—	
20	99.0	98.87	123.5	122.9	0.6	—	
21	100	100	123.0	—	—	—	

Видъ діаграммы указываетъ на существованіе между камфарой и пиненхлоргидратомъ изоморфныхъ смѣсей во всѣхъ пропорціяхъ, которыя, однако, въ области концентраціи отъ 0 до 20% молек. пиненхлоргидрата подвергаются распаденію вслѣдствіе полиморфнаго превращенія камфары.

Камфора + никенхлоридатъ



Фиг. 2.

Уже ранѣе было установлено, что чистая камфора диморфна¹⁾. Изъ расплавленнаго состоянiя она кристаллизуется дендритообразными прерывчатыми кристаллами правильной системы, совершенно подобныхъ дендритамъ камфена. Это β -модификацiя камфары. Вообще весь процессъ ея кристаллизацiи въ точности одинаковъ съ описаннымъ выше для камфена.

Скорость роста дендритовъ камфары очень велика и значительно больше, чѣмъ для камфена. По мѣрѣ развитiя осей

¹⁾ См. статью Н. Н. Ефремова «Камфора и фенолы». Изв. Штг. Политехн. Инст. т. 18, стр. 391, 1912 г.

2-го и 3-го порядка отдельные дендриты сливаются другъ съ другомъ, видимыя очертанія исчезаютъ и поле зрѣнія микроскопа становится совершенно однороднымъ, свѣтлымъ и прозрачнымъ въ простомъ свѣтѣ и вполне затемненнымъ при скрещенныхъ николяхъ. Затѣмъ при пониженіи температуры до $98,1^{\circ}$ наступаетъ полиморфное превращеніе камфары въ α модификацію гексагональную (или псевдогексагональную). Эта послѣдняя уже не обладаетъ свойствомъ образовывать смѣшанные кристаллы съ пиненхлоргидратомъ, а потому въ смѣсяхъ происходитъ распаденіе твердаго раствора. На чертежѣ линия CD и представляетъ собой кривую распаденія.

Самое превращеніе камфары и связанное съ нимъ распаденіе смѣшанныхъ кристалловъ не сопровождается тепловымъ эффектомъ и наблюдается только микроскопически, нисколько не отражаясь на кривыхъ охлажденія. Въ столбцѣ 7-мъ таблицы 2-й помѣщены числа полученныя оптически при помощи электрическаго нагрѣвательнаго столика. Ходъ кривой CD показываетъ, что температура превращенія β камфары (правильной) въ α (гексагональную) понижается вмѣстѣ съ увеличеніемъ содержанія пиненхлоргидрата. Вмѣстѣ съ этимъ также значительно уменьшается и самая скорость превращенія, т. что при содержаніи пиненхлоргидрата большемъ 20% мол. превращеніе наблюдать не удастся вовсе. Въ чистой камфарѣ переходъ въ α модификацію совершается довольно быстро; однако нагрѣваніемъ на столикѣ удастся ее уменьшить настолько, что оказывается возможнымъ даже сфотографировать начало превращенія для отдѣльнаго кристаллика. На микрофотографіи № 3 представлено начало такого превращенія; черная масса—это α камфара, совершенно не дѣйствующая на поляризованный свѣтъ. Свѣтлыя мѣста—растущіе кристаллы β камфары. Ув. 90 св. поляризовани.

На фот. № 4 представлена картина послѣ окончательнаго превращенія (къ сожалѣнію въ другомъ микроск. препаратѣ камфары): однородныя крупныя зерна, сильно дѣйствующія на поляризованный свѣтъ, представляютъ все от-

тѣнки отъ свѣтло-сѣраго до чернаго цвѣта въ зависимости отъ ориентировки. Ув. 25 св. поляр.

Микроструктура всѣхъ промежуточныхъ смѣсей двухъ родовъ. Въ сплавахъ отъ 20—100% мол. пиненхлоргидрата, выдѣляющіеся въ первый моментъ дендриты чрезвычайно похожи на дендриты камфена, представленныя на фот. № 1 и отличаются отъ послѣднихъ только значительно меньшими размѣрами; затѣмъ происходитъ „сливаніе“ (спаиваніе) ихъ въ зерна, схожія съ фот. № 6.

Въ смѣсяхъ же отъ 0—20% пиненхл.-гдрт. (100—80% камфары) первично выдѣлившіеся дендриты также сливаются въ зерна, и потомъ послѣ полиморфнаго превращенія камфары получается не совсѣмъ однородная структура, но въ общемъ напоминающая однакъ фот. № 4.

3. Камфора—борнеоль.

Въ 1909 г., когда эта часть настоящей работы была почти закончена, Э. Венстонъ ¹⁾ опубликовалъ свою работу „The Miscibility of solids“, въ которой между другими системами была изучена также діаграмма плавкости системы камфора—борнеоль. Результаты наблюдений Венстона привели его къ заключенію, что камфора образуетъ съ борнеоломъ твердые растворы во всѣхъ пропорціяхъ. Мои наблюденія находятся въ полномъ согласіи съ результатами полученными Венстонъ, съ той однако существенной разницей, что послѣдній не указываетъ никакихъ превращеній въ твердомъ состояніи и по его наблюденіямъ распадены твердыхъ растворовъ не происходитъ. На самомъ же дѣлѣ это явленіе несомнѣнно существуетъ и наблюдается почти для всѣхъ промежуточныхъ смѣсей камфоры и борнеола.

Діаграмма состоитъ изъ трехъ кривыхъ: *AB*—отвѣчающей температурѣ начала и конца кристаллизаціи и кривыхъ *CD* и *ED*, отвѣчающихъ распаденію твердыхъ растворовъ вслѣдствіе полиморфныхъ превращеній компонентовъ. На кривыхъ охлажденія смѣсей отъ 70—100% мол. борнеола на-

¹⁾ Vanstone E. The Miscibility of solids. Journ. Ch. Soc. 95, I, 590, 1909.

3. Камфора—борнеоль.

Навѣска 10.000 гр.

№	Содержаніе борнеола въ %		Температура начала кристаллизаціи.	Конѣц кристаллизаціи.	Интервалъ кристаллизаціи.	Полиморфное превращеніе.	Примѣчаніе.
	Вѣсовые %	Молекуляр. %					
1	0	0	178.0	—	—	98.1	Числа, полученные оптичскимъ методомъ.
2	1.0	0.99	178.1	177.1	1.0	98.0	
3	3.0	2.97	178.2	176.6	1.6	97.2	
4	5.0	4.93	178.5	176.4	2.1	95.0	
5	10.0	9.89	180.1	177.6	2.5	89.1	
6	15.0	14.86	181.5	178.0	3.5	80.0	
7	20.0	19.80	182.8	178.4	4.4	69.3	
8	25.0	24.73	184.4	179.8	4.6	—	
9	30.0	29.71	185.7	180.4	5.3	—	
10	40.0	39.69	188.4	182.6	5.8	—	
11	50.0	49.67	191.2	185.8	6.4	—	
12	60.0	59.70	194.3	188.2	5.9	—	
13	70.0	69.76	196.9	191.9	5.0	—	
14	75.0	74.78	198.4	194.1	4.3	—	
15	80.0	79.79	199.7	196.8	2.9	44.0	
16	85.0	84.85	201.8	199.1	2.7	52.2	
17	90.0	89.89	203.4	201.3	2.1	59.0	
18	95.0	94.92	205.3	203.9	1.4	65.1	
19	97.0	96.96	206.0	205.1	0.9	66.7	
20	99.0	98.99	206.5	206.0	0.5	68.6	
21	100	100	207.0	—	—	69.1	
22	—	—	—	—	—	—	
23	—	—	—	—	—	—	

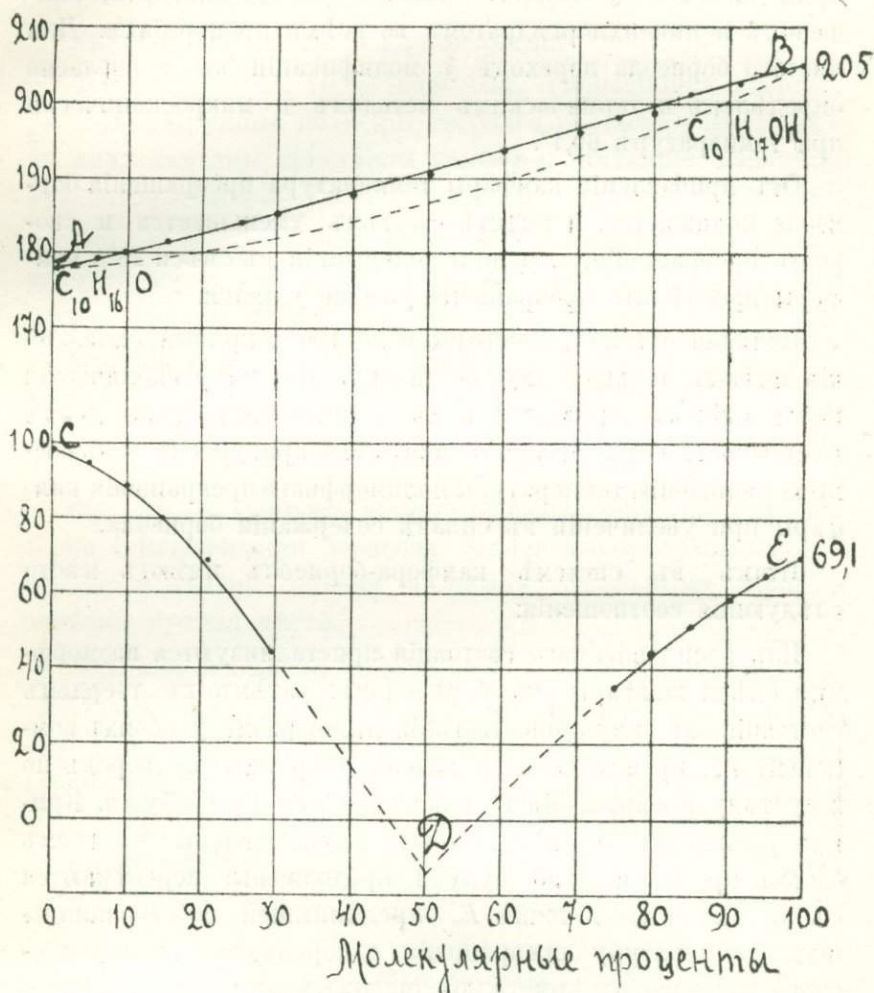
блюдаются 2 остановки: 1-я отвѣчаетъ кристаллизаціи твердаго раствора, совершающейся въ значительномъ температурномъ интервалѣ; 2-я отвѣчаетъ распаденію смѣшанныхъ кристалловъ вслѣдствіе полиморфнаго превращенія борнеола, сопровождающагося замѣтнымъ тепловымъ эффектомъ. Въ чистомъ борнеолѣ отношеніе величины первой остановки ко второй равно приблизительно 3—3,5.

По Гроту ¹⁾ борнеоль кристаллизуется въ триклинической системѣ; по Вырубову ²⁾ же напротивъ въ монокли-

¹⁾ Groth. Chemische Krystallographie B. III, 680.

²⁾ Ibidem.

Жалсфора + Борнеолъ



Фиг. 3.

нических псевдогексагональных табличках. Это очевидно относится къ α модификации борнеола, устойчивой при низкой температурѣ. Изъ расплавленнаго же состоянія по моимъ наблюдениямъ борнеолъ выдѣляется въ дендритообразныхъ, быстро „сливающихся“ въ зерна кристаллахъ абсолютно не дѣйствующихъ на поляризованный свѣтъ и несомнѣнно

принадлежащихъ къ кубической системѣ.—Это β модификація, устойчивая при повышенной температурѣ, и именно ей принадлежитъ способность смѣшиваться съ камфарой, камфеномъ и пиненхлоргидратомъ во всеѣхъ пропорціяхъ. Для чистаго борнеола переходъ β модификаціи въ α согласно опредѣленъ и термическимъ методомъ и микроскопически при температурѣ $69,1^{\circ}$.

Отъ прибавленія камфары температура превращенія борнеола понижается, и вмѣстѣ съ тѣмъ уменьшается и скорость превращенія, т. ч. при содержаніи въ смѣси 25% камфары прослѣдить превращеніе уже не удается.

Начиная отъ 25% камфары и до 100% кривыя охлажденія имѣютъ только одну остановку. Но микроскопическія наблюденія на нагрѣвательномъ столикѣ микроскопа даютъ возможность осуществить на діаграммѣ кривую *CD*, отвѣчающую пониженію температуры полиморфнаго превращенія камфары при увеличеніи въ сплавѣ содержанія борнеола.

Итакъ въ системѣ камфора-борнеоль имѣютъ мѣсто слѣдующія соотношенія:

Изъ расплавленнаго состоянія кристаллизуются изоморфныя смѣси камфары съ борнеоломъ; затѣмъ въ твердомъ состояніи, въ виду существованія диморфизма у обоихъ компонентовъ, происходитъ распаденіе твердыхъ растворовъ по 2-му типу превращеній по классификаціи Роозебума. Кривыя распаденія не могутъ быть осуществлены на всемъ своемъ протяженіи, но будучи продолжены, пересѣкаются въ эвтектоидной точкѣ *E*, опредѣляющей собою напнизшую температуру превращенія однороднаго кристаллическаго раствора въ кристаллы чистыхъ компонентовъ. Микроструктура промежуточныхъ смѣсей вполне подтверждаетъ такое заключеніе.

Фот. № 7. Препаратъ содержащій 5% борнеола; крупные полиэдры послѣ превращенія камфары. Замѣтны слѣды распаденія твердаго раствора, однако количество борнеола еще такъ не значительно, что даже послѣ превращенія структура представляется почти однородной. Полиэдры имѣ-

ютъ штриховатость, обусловленную двойниковыми сращениями кристалловъ камфоры; такой видъ иногда имѣютъ и микроскопич. препараты чистой камфоры.

Ув. 60 разъ, свѣтъ поляризованный.

Фот. № 8. 10 % борнеола. Распавшійся твердый растворъ. Крупные полиэдры твердаго раствора разорваны и въ нихъ замѣтны кристаллы камфоры, имѣющіе характерную штриховатость Ув. 60 разъ, свѣтъ поляризованный.

Фот. № 9. 80% борнеола. Совершенно однородные вначалѣ зерна твердаго раствора начали разрушаться; здѣсь распаденіе обусловлено полиморфнымъ превращеніемъ борнеола. Превращеніе еще не закончилось, но уже въ нѣкоторыхъ мѣстахъ отчетливо видны кристаллы свободной камфоры, покрытые характерной штриховатостью. Моментальный снимокъ. Ув. 60 р. св. поляризованный.

Фот. № 10. Снимокъ чистаго борнеола. Крупныя свѣтлыя зерна α модификаціи борнеола. Вслѣдствіе превращенія произошло измѣненіе объема и между отдѣльными зернами замѣтны пустыя мѣста.

Подобное измѣненіе объема очень легко наблюдать въ пробиркѣ съ застывающимъ послѣ расплавленія борнеоломъ. При пониженіи температуры плотная масса начинаетъ разрываться и отъ периферіи образуются щели, увеличивающіяся къ центру. Одновременно слышенъ характерный трескъ, настолько сильный, что явственно доносится на другой конецъ комнаты. Пробирка однако сохраняетъ свою цѣлость.

4. Камфень-борнеоль.

Результаты наблюденій представлены на таблицѣ 4; по ней вычерчена діаграмма 4; она представляетъ собой почти прямую линію, соединяющую точки плавленія камфена и борнеола. Самая кристаллизація сплавовъ происходитъ въ довольно значительномъ интервалѣ температуръ. Кривыя охлажденія всѣхъ сплавовъ отъ 0 до 80% борнеола имѣютъ одну остановку. Начиная же отъ 80% и до чистаго борнеола

остановокъ двѣ; вторая отвѣчаетъ распаденію твердаго раствора при полиморфномъ превращеніи борнеола. На диаграммѣ линия *CD* представляетъ собой кривую такого распаденія. Во всѣхъ прочихъ смѣсяхъ имѣетъ мѣсто явленіе уже описанное для камфена, т. е. изъ расплавленного состоянія выдѣляются дендриты, которые затѣмъ сливаются въ зерна.

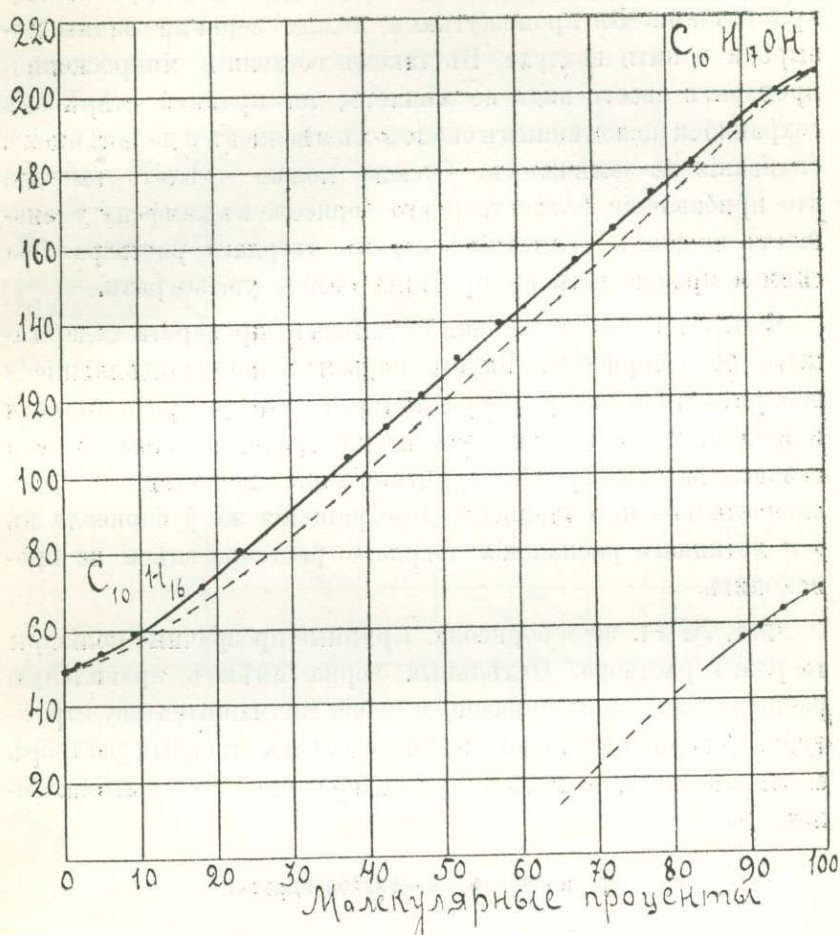
4. Камфень—борнеоль.

Навѣска 8.000 гр.

№	Содержаніе борнеола въ %		Температура начала кристаллизаціи.	Концы кристалли- заци.	Интервалъ кристал- лизаціи.	Поллиморфное превра- щеніе.
	Весовые %	Молекул. %				
1	0	0	49.3	—	—	—
2	2.0	1.77	51.0	50.3	0.7	—
3	5.0	4.44	54.1	52.1	2.0	—
4	10.0	8.98	59.7	56.0	3.7	—
5	20.0	18.08	71.5	67.6	3.9	—
6	25.0	22.74	80.7	73.1	7.6	—
7	30.0	27.53	88.6	80.7	7.9	—
8	40.0	37.07	105.2	96.3	8.9	—
9	45.0	41.94	113.3	104.3	9.0	—
10	50.0	47.00	121.3	112.3	9.0	—
11	55.0	51.91	130.6	121.6	9.0	—
12	60.0	56.97	140.1	131.5	8.6	—
13	70.0	67.32	156.7	150.4	6.3	—
14	75.0	72.59	165.0	159.9	5.1	—
15	80.0	78.00	174.1	170.0	4.1	—
16	85.0	83.35	182.1	178.9	3.2	47.6
17	90.0	88.82	192.2	189.2	3.0	56.2
18	92.5	91.60	196.9	194.3	2.6	59.5
19	95.0	94.37	201.7	199.6	2.1	63.0
20	98.0	97.74	204.8	203.1	1.7	67.1
21	100	100	207.0	—	—	69.1

Фот. № 11 представляетъ моментальный снимокъ кристаллизующихся дендритовъ твердаго раствора борнеола въ камфенѣ. Составъ смѣси—10% мол. борнеола. Микроструктура

Камфенъ + Борнеолъ



Фиг. 4.

совершенно одинаковаго вида съ кристаллами чистаго камфена (фот. 5) и только строение нѣсколько мельче. Свойство дендритовъ камфена сливаться въ зерна остается и здѣсь. Чрезвычайно быстро происходитъ всасываніе воздуха и растрескиваніе массы; уже на этомъ рисункѣ замѣтно начало такого „превращенія“.

Фот. № 12. Представляетъ тотъ же препаратъ, но окончательно измѣнившій свою форму. Ясно видны крупныя

зерна твердаго раствора, наминающія таковыя же зерна чистаго камфена. Рѣзко обозначены черныя контуры между кристаллами. Въ промежуткахъ между зернами видны пузырьки и нити воздуха. Въ такомъ состоянїи микроскопич. препаратъ своего вида не мѣняется; по крайней мѣрѣ онъ сохранялся неизмѣннымъ около 2-хъ мѣсяцевъ и дальнѣйшаго сплаванія не замѣчалось. Отсюда можно сдѣлать выводъ, что прибавленіе болѣе твердаго борнеола къ камфену уменьшаетъ екорость „сливанія“ зеренъ твердаго раствора. Оба снимка произведены въ простомъ свѣтѣ; ув. 50 разъ.

Фот. № 13. Моментальный снимокъ препарата содержащаго 50% борнеола. Видны первоначально выдѣлившіеся дендриты твердаго раствора, которые быстро разрушаются и исчезаютъ, оставляя свѣтлыя прозрачныя зерна; уже и сейчасъ на фотографїи замѣтны такіе полиэдры, но еще окончательно не слившіеся. Превращенія же β борнеола въ α и истиннаго распаденія твердаго раствора здѣсь не происходитъ.

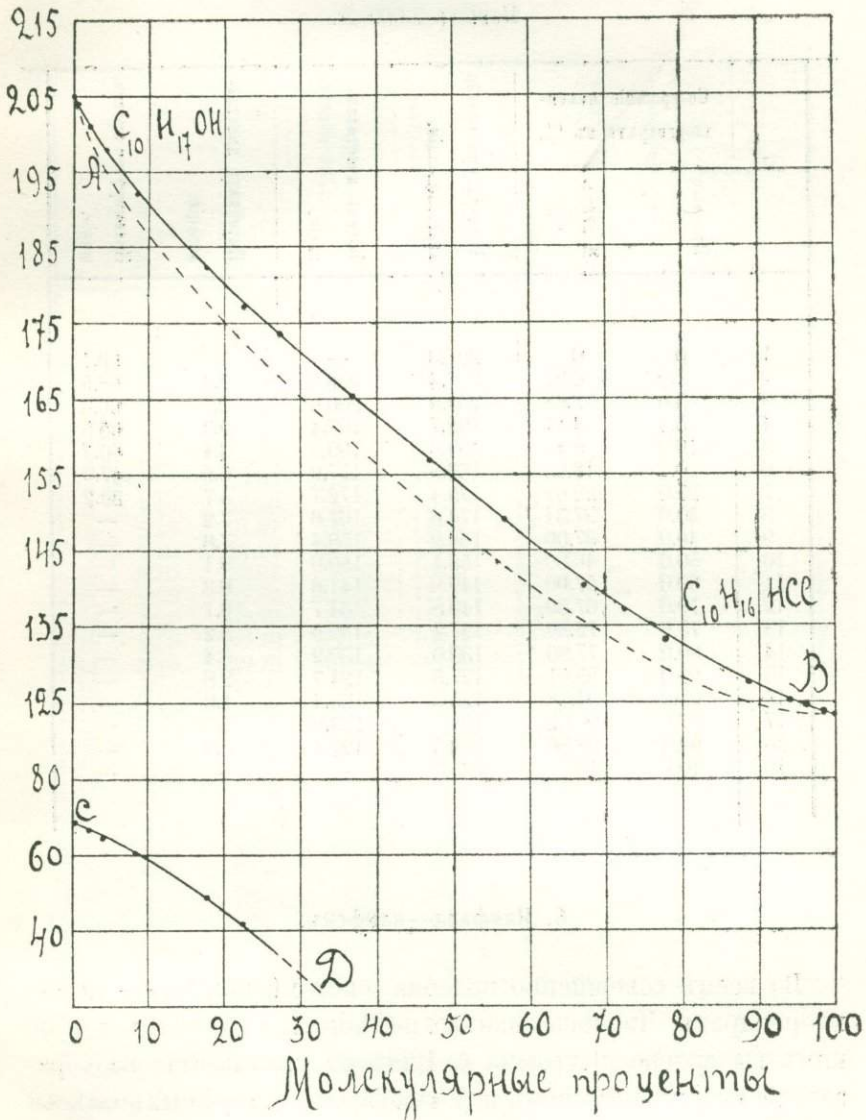
Фот. № 14. 90% борнеола. Крупные прозрачныя полиэдры твердаго раствора. Отдѣльныя зерна имѣютъ правильную расштриховку, наминающую собой Видманштеттову структуру. Совершенно такой же видъ имѣетъ твердый растворъ сплавовъ золота и магнія при содержанїи 73,5% атомн. золота ¹⁾.

5. Борнеоль — пиненхлоргидратъ.

Числовыя данныя сведены на табл. 5 и діаграммѣ 5; послѣдняя выражается непрерывной кривой 1-го типа и указываетъ на полный изоморфизмъ пиненхлоргидрата и β -модификаціи борнеола. На кривыхъ охлажденія смѣсей со стороны борнеола наблюдаются 2 остановки; начиная же съ содержанія пиненхлоргидрата въ 23% мол., вторая остановка, отвѣчающая распаденію твердаго раствора совершенно исчезаетъ.

¹⁾ Г. Г. Уразовъ. Ауриды магнія. Изв. Пгг. Политехн. Инст.

Борнеоль + пиненхлоридратъ



Фиг. 5.

Структура сплавовъ совершенно подобна той, которая наблюдается для системы камфенъ-борнеоль.

5. Борнеоль—пипенхлоргидратъ.

Навѣска 7.000 gr.

№	Содержаніе пипенхлоргидрата въ %		Температура начала кристаллизаціи.	Конѣц кристаллизаціи.	Интервалъ кристаллизаціи.	Полиморфное превращеніе.
	Вѣсовое %	Молекул. %				
1	0	0	207.0	—	—	69.1
2	1.0	0.87	206.4	206.0	0.4	68.5
3	3.0	2.63	202.8	200.6	2.2	66.8
4	5.0	4.41	199.7	197.4	2.3	65.0
5	10.0	8.49	193.6	190.2	3.4	60.3
6	20.0	18.03	183.5	177.9	5.6	47.0
7	25.0	22.69	178.4	172.7	5.7	39.2
8	30.0	27.34	174.8	167.6	7.2	—
9	40.0	37.00	166.2	158.4	7.8	—
10	50.0	46.80	158.1	150.0	8.1	—
11	60.0	57.00	149.9	141.6	8.3	—
12	70.0	67.30	140.8	134.7	6.1	—
13	75.0	72.59	137.7	132.5	5.2	—
14	80.0	77.90	133.6	130.2	3.4	—
15	90.0	88.81	127.5	124.7	2.8	—
16	95.0	94.38	125.3	123.4	1.9	—
17	97.0	96.62	124.5	123.0	1.5	—
18	99.0	98.86	123.5	122.4	0.9	—
19	100	100	123.0	—	—	—

6. Камфара—камфень.

Во всемъ совершенно подобна системѣ камфара—пипенхлоргидратъ. Числовыя данныя помѣщены въ таблицѣ 6 и по нимъ вычерчена діаграмма 6. Видъ ея указываетъ на образованіе между камфеномъ и β камфарой изоморфныхъ смѣсей во всѣхъ пропорціяхъ. Полиморфное превращеніе камфары удается наблюдать до содержанія въ смѣси 22% мол. камфена; имъ обусловлено распаденіе твердаго раствора въ этой области концентрацій.

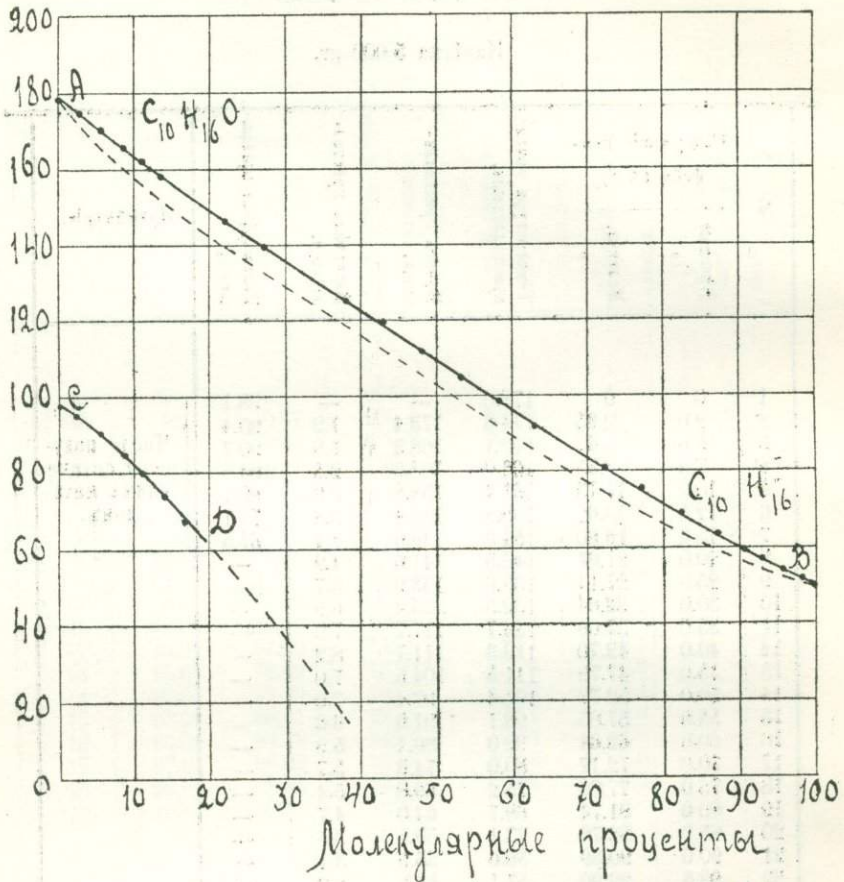
6. Камфора—наmfень.

Навѣска 5.000 гр.

№	Содержаніе камфена въ %		Температура начала кристаллизаціи.	Конечъ кристаллизаціи.	Интервалъ кристаллизаціи.	Полиморфное превращеніе.	Примѣчаніе.
	Вѣсовые %	Молекул. %					
1	0	0	178.0	—	—	98.1	Числа получены оптич. методомъ.
2	2.0	2.25	174.6	173.4	1.2	95.4	
3	5.0	5.62	170.1	168.3	1.9	90.7	
4	7.5	8.35	166.0	163.5	2.5	84.5	
5	10.0	11.13	161.7	159.8	2.9	80.1	
6	12.5	13.62	159.2	155.4	3.8	74.1	
7	15.0	16.60	154.3	149.6	4.7	67.5	
8	20.0	21.97	146.5	141.6	4.9	—	
9	25.0	27.11	139.6	133.9	5.7	—	
10	30.0	32.64	132.3	125.4	6.9	—	
11	35.0	37.69	124.7	117.7	7.0	—	
12	40.0	42.70	119.3	111.1	8.2	—	
13	45.0	47.79	111.5	104.5	7.0	—	
14	50.0	52.78	104.4	97.4	7.0	—	
15	55.0	57.85	98.1	91.5	6.6	—	
16	60.0	62.64	92.0	86.1	5.9	—	
17	70.0	72.17	80.0	74.3	5.7	—	
18	75.0	77.06	75.2	69.8	5.4	—	
19	80.0	81.74	68.7	64.0	4.7	—	
20	85.0	86.76	63.1	59.5	3.6	—	
21	90.0	90.39	59.0	55.9	3.1	—	
22	92.5	92.90	57.1	54.2	2.9	—	
23	95.0	95.46	53.6	52.1	1.5	—	
24	97.0	98.15	50.9	49.6	1.3	—	
25	100	100	49.3	—	—	—	

Микроструктура сплавовъ въ общемъ не отличается отъ структуры, наблюдавшейся для другихъ системъ. Въ первый моментъ кристаллизаціи наблюдается образованіе прозрачныхъ дендритовъ, которые затѣмъ превращаются въ зерна. Въ смѣсяхъ отъ чистой камфары до 22% камфена довольно отчетливо видно распаденіе твердаго раствора.

Камфора + камфенъ

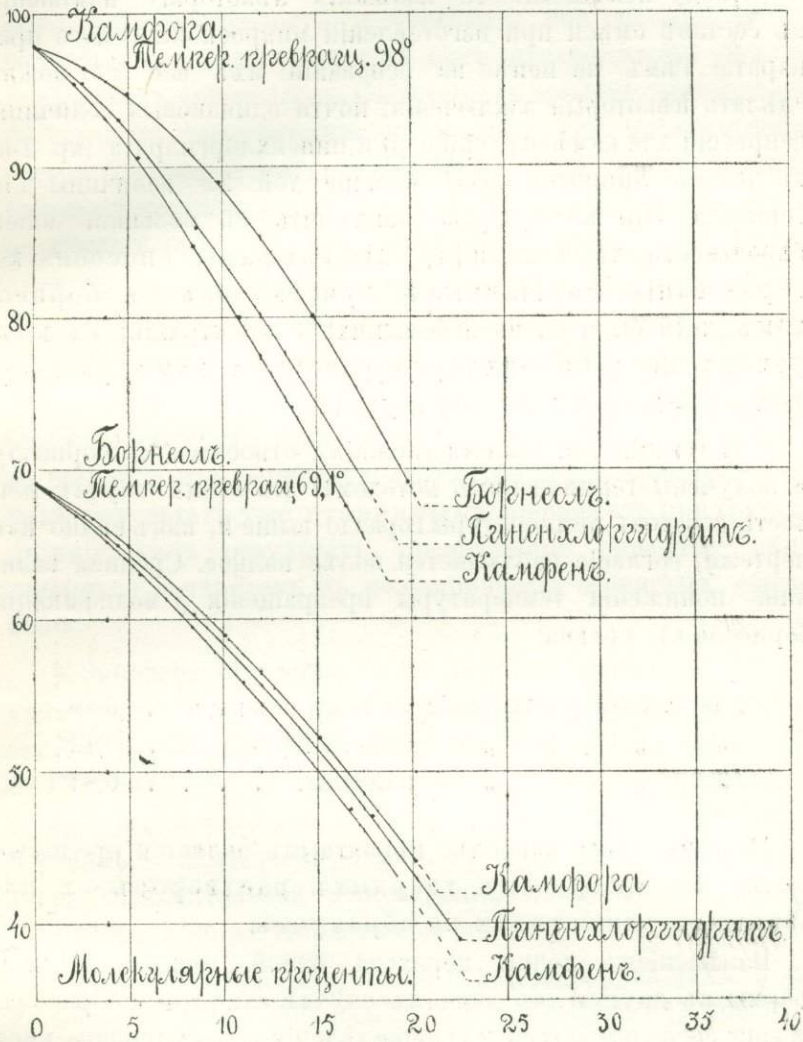


Фиг. 6.

Остается теперь еще рассмотреть вопрос о понижении температуры полиморфного превращения камфары и борнеола при растворении в них различных веществ. Твердые растворы образуют β модификацию; при понижении температуры и переход в α модификацию будет происходить распадением твердых растворов, при чем самая температура перехода будет понижаться, вместе с увеличением содержания в смеси другого компонента.

На диаграмме 7-й сведены для наглядности все полученные результаты. Здесь по оси абсцисс отложены молеку-

лярные проценты растворенныхъ веществъ, а по оси ординатъ температуры. Первыя (верхнія) три кривыя получены оптическимъ методомъ и представляютъ пониженіе темпера-



Фиг. 7.

туры превращенія β камфары въ α . Кривая 1-я отвѣчаетъ борнеолу; средняя величина депрессіи въ этомъ случаѣ $0,63^\circ$. Кривая 2-я относится къ пиненхлоргидрату; Δt въ этомъ случаѣ $1,36^\circ$ и кривая 3-я для камфена; Δt здѣсь $1,41^\circ$.

Конечно величины эти слѣдуетъ разсматривать только какъ приблизительныя, какъ въ виду самыхъ несовершенствъ метода наблюденія (на нагрѣват. столикѣ микроскопа), такъ и въ виду невозможности избѣжать нѣкотораго измѣненія въ составѣ смѣси при изготовленіи микроскопическаго препарата. Тѣмъ не менѣе на основаніи ихъ все же можно сдѣлать нѣкоторыя заключенія; почти одинаковыя величины депрессіи для камфена (крив. 3) и пиненхлоргидрата (кр. 2-я) въ два съ лишнимъ раза больше той же величины для борнеола. Это даетъ право заключить съ большой долей вѣроятности, что α модификація камфары способна къ образованію смѣшанныхъ кристалловъ съ борнеоломъ, хотя бы и очень небольшихъ концентрацій; съ камфеномъ же и пиненхлоргидратомъ α камфара твердыхъ растворовъ не образуетъ.

Слѣдующія три кривыя (нижнія) относятся къ борнеолу и получены термическимъ методомъ. Въ этомъ случаѣ точность отчетовъ температуры гораздо выше и, какъ видно изъ чертежа, согласіе наблюдается болѣе полное. Средняя величина пониженія температуры превращенія β модификаціи борнеола въ α равна:

для случая растворенія въ немъ камфары . . .	0,88°
” ” ” пиненхлоргидрата . . .	0,82°
” ” ” камфена	0,84°

Поэтому здѣсь наиболѣе вѣроятнымъ является предположеніе, что α борнеоль твердыхъ растворовъ съ названными веществами не образуетъ.

Измѣненіемъ точки перехода одной кристаллической формы въ другую (въ данномъ случаѣ камфары и борнеола) можно воспользоваться для опредѣленія молекулярнаго вѣса раствореннаго тѣла въ твердомъ состояніи. Для этого нужно опредѣлить теплоту превращенія одной модификаціи (напр. борнеола) въ другую, и сдѣлавъ болѣе точными самыя опредѣленія температуры превращенія прямо примѣнить къ точкѣ перехода уравненіе Вантъ-Гоффа,

Выводы.

1. Пластическія вещества камфарной группы (камфенъ, камфара, пиненхлоргидратъ и борнеоль) изъ расплавленнаго состоянія кристаллизуются въ видѣ прерывчатыхъ дендритообразныхъ кристалловъ. Съ теченіемъ времени эти послѣдніе не остаются неизмѣнными, но обладаютъ способностью стягиваться („слеживаться“) въ крупные однородные полиэдры (зерна). Переходъ дендритовидной структуры въ зернистую не связанъ ни съ какими полиморфными превращеніями.

2. Структура органическихъ твердыхъ растворовъ ничѣмъ не отличается отъ структуры твердыхъ растворовъ металлическихъ. Такъ какъ большинство металловъ, въ томъ числѣ желѣзо и сталь, обладаютъ свойствомъ изъ расплавленнаго состоянія кристаллизоваться въ видѣ дендритовъ, то обычную ихъ зернистую структуру должно разсматривать какъ результатъ уже вторичныхъ процессовъ при кристаллизаціи, какъ результатъ превращенія первично выдѣлившихся дендритовъ въ полиэдрическія зернистыя образованія.

3. Камфара существуетъ въ двухъ модификаціяхъ: β -изотропной, устойчивой при температурахъ выше 98.1° и α -гексагональной (или псевдогексагональной), устойчивой ниже 98.1° . β модификація смѣшивается въ твердомъ состояніи съ камфеномъ, борнеоломъ и пиненхлоргидратомъ во всѣхъ пропорціяхъ. α камфара образуетъ съ борнеоломъ твердые растворы незначительной концентраціи, камфена же и пиненхлоргидрата не растворяетъ совершенно.

4. Борнеоль существуетъ въ двухъ модификаціяхъ: β изотропной и α моноклинической (или тригональной); точка перехода 69.1° . β борнеоль смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ камфарой, камфеномъ и пиненхлоргидратомъ. α модификація этой способностью не обладаетъ.

5. Камфенъ и пиненхлоргидратъ существуютъ лишь въ одной изотропной модификаціи и въ твердомъ состояніи смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ.

Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ выразить сердечную благодарность глубокоуважаемому профессору Николаю Семеновичу Курнакову, по предложенію и подъ непосредственнымъ руководствомъ котораго выполнена настоящая работа.

Фотографическіе снимки исполнены И. С. Глускинымъ. Пользуясь случаемъ, приношу ему здѣсь искреннюю благодарность.

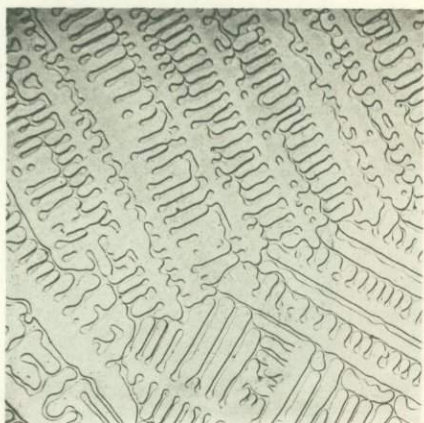
Сосновка 1910—1915 г.

Н. ЕФРЕМОВЪ.

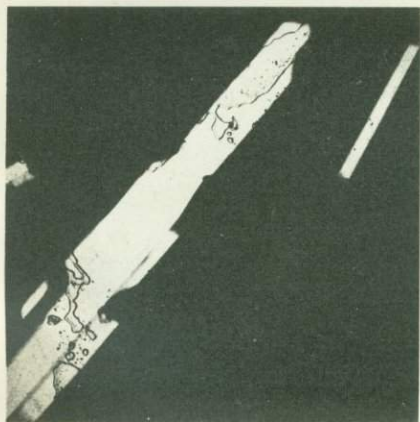
Кристаллизация и структура органическихъ твердыхъ растворовъ.



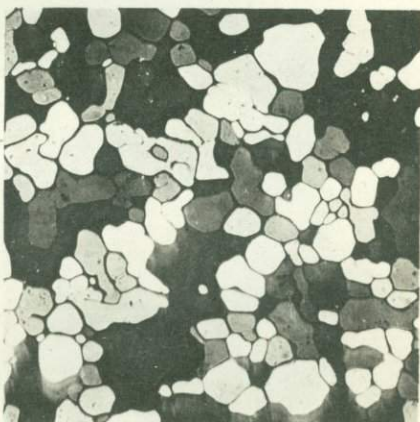
№ 1. Камфень 1-я стадія кристалл.
Ув. 45, св. проет



№ 2. Камфень. 3-я стадія
Ув. 45, св проет



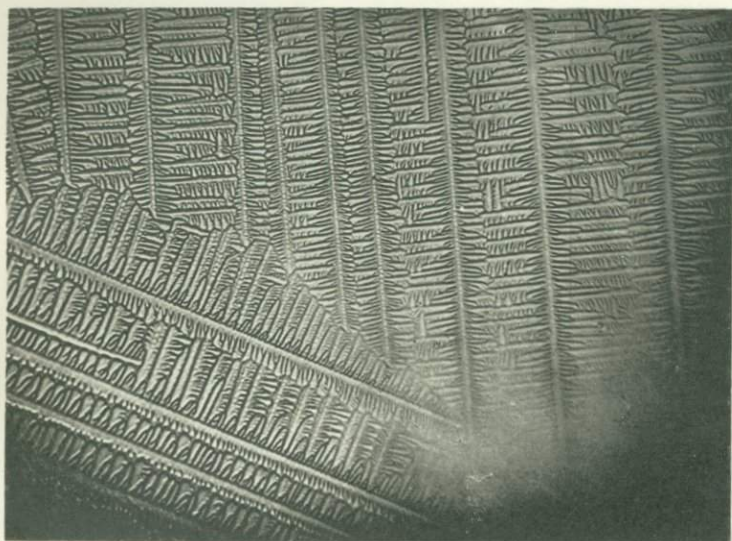
№ 3. β Камфора. Превращеніе.
Ув. 90, св поляризованный.



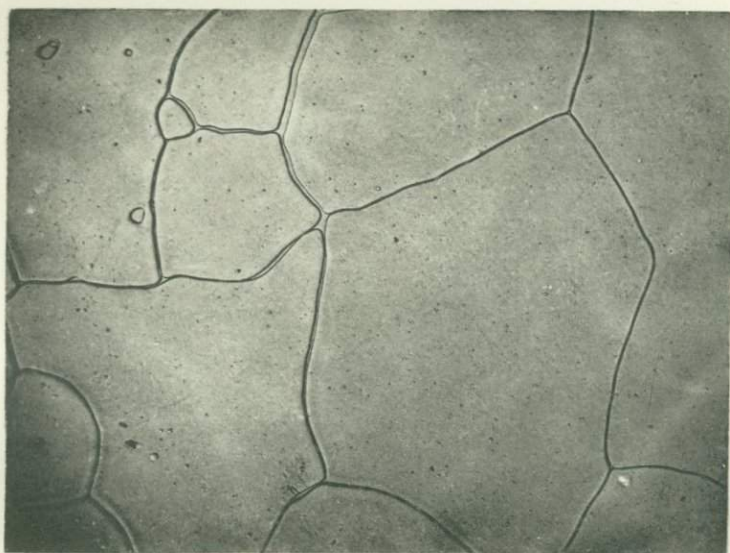
№ 4. α Камфора. Ув. 25,
свѣтъ поляризованный.

Н. ЕФРЕМОВЪ.

Кристаллизація и структура органическихъ твердыхъ растворовъ.



№ 5. Камфень. 2-я стадія.
Ув. 60, св. прот.



№ 6. Камфень. 4-я стадія.
Ув. 60, св. прот.



№ 7. Камфора + борнеоль
(5% борнеола) ув. 60,
св. поляризованный.



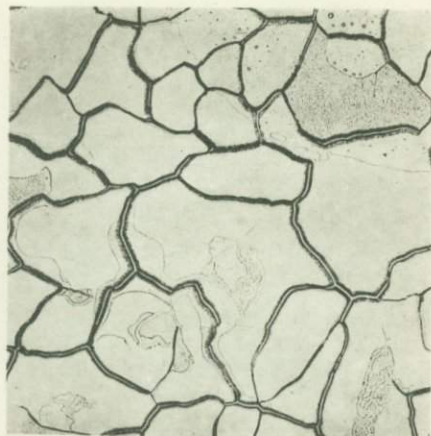
№ 8. Камфора + борнеоль
(10% борнеола) ув. 60,
св. поляризованный.

Н. ЕФРЕМОВЪ.

Кристаллизация и структура органических твердых растворов.



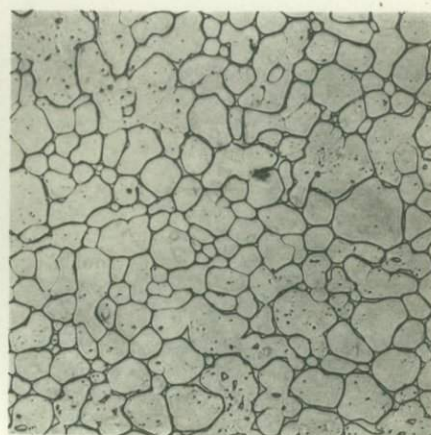
№ 9. Камфора + борнеоль
(80 % борн.) ув. 60, св. поляр.



№ 10. Борнеоль ув. 60, св. поляриз.



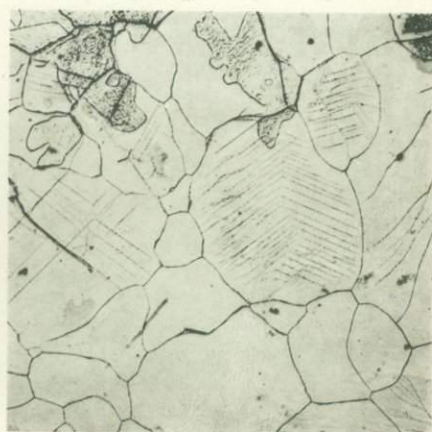
№ 11. Камфень + борнеоль
(10 % борн.) ув. 50, св. простой.



№ 12. Камфень + борнеоль
(10 % борн.) ув. 50, св. простой.



№ 13. Камфень + борнеоль (50 %) ув. 60, св. простой.



№ 14. Камфень + борнеоль
(90 % борн.) ув. 60, св. простой.

Объ оптических изомерахъ камфарной группы ¹⁾).

Н. Н. Ефремова.

Какъ извѣстно, въ случаѣ затвердѣванія системы, состоящей изъ двухъ оптическихъ антиподовъ наблюдаются тѣ же типы, которые возможны и для системъ двухъ веществъ различнаго химическаго характера. Видъ діаграммы плавкости зависитъ отъ отношенія изомеровъ другъ къ другу въ твердой фазѣ. По теоретическимъ представленіямъ Роозебума ²⁾, неоднократно подтвержденнымъ опытомъ, возможны три слѣдующихъ случая ³⁾:

1) Два оптическихъ изомера образуютъ въ твердомъ состояніи конгломератъ.

2) Образуется истинное рацемическое соединеніе. Непремѣннымъ его признакомъ является иная кристаллическая форма сравнительно съ оптическими компонентами ⁴⁾. Діаграмма плавкости въ этомъ случаѣ характеризуется однимъ максимумомъ и двумя эвтектическими точками, при чемъ температура плавленія рацемическаго соединенія можетъ быть выше или ниже температуры плавленія компонентовъ.

Въ работѣ Адриани ⁵⁾ находится нѣсколько примѣровъ, иллюстрирующихъ подобный случай; именно: какъ *d* такъ и *l* формы диметиловаго эфира винной кислоты плавятся

1) Доложено Р. Х. Обществу въ засѣданіи 5 декабря 1913 г.

2) Roozeboom. Zeitsch. Ph. Ch. 28, 495, 1899.

3) См. статью Вальдена «Оптическая изомерія» Ж. Р. Х. О 32, ч. II, 46,

4) Walden. Berl. Ber. 29; 1692.

5) Adriani. Zeitsch. Ph. Ch. 33, 453, 1900.

при 43.3° , а рацемическое соединеніе при $89,4^{\circ}$. Правая и лѣвая формы миндальной кислоты плавятся при 132° , а рацемическое соединеніе при 118° . Подобные же случаи приводятся въ работѣ Центершвера ¹⁾.

3) Изъ расплавленнаго состоянія образуются псевдорацемическіе смѣшанные кристаллы. Терминъ „псевдорацемія“ впервые былъ установленъ Попомъ и Киппингомъ ²⁾.

Этотъ случай подобенъ тому, когда два вещества образуютъ твердый растворъ во всеѣхъ пропорціяхъ. Диаграмма плавкости представляется одной непрерывной линіей, соединяющей точки плавленія правой и лѣвой формъ. Видъ ея можетъ быть различенъ: она можетъ быть прямой, или кривой съ максимумомъ или минимумомъ.

Всеѣ приводимые въ литературѣ реальные примѣры, относящіеся къ этой категоріи, въ дѣйствительности являются нѣсколько болѣе сложными и не вполне точно отвѣчаютъ указанной схемѣ. Такъ въ системѣ $d+l$ карвоксимы, хотя изъ расплавленнаго состоянія и получаютъ псевдорацемическіе смѣшанные кристаллы, однако они въ твердомъ состояніи подвергаются распаденію, съ образованіемъ истиннаго рацемическаго соединенія, которому отвѣчаетъ максимальная температура превращенія; почти тоже имѣетъ мѣсто и въ системѣ $d+l$ камфероксимы.

Въ настоящей статьѣ приводятся три весьма рѣдко встрѣчающихся случая образованія псевдорацемическихъ смѣшанныхъ кристалловъ, не подвергающихся распаденію, и точно отвѣчающихъ третьей схемѣ въ ея простѣйшемъ видѣ.

1. $d+l$ камфара.

Правая камфара имѣетъ температуру плавленія 178.0° ; правое вращеніе въ бензольномъ растворѣ $\alpha_D^{17^{\circ}} = +41,33$.

Лѣвая камфара (а также и l борнеолъ)—препаратъ любезно предоставленный въ мое распоряженіе П. И. Шестаковымъ; температура ея плавленія 177.8° и $\alpha_D = -41.79$.

¹⁾ Centerschwer. Zeitsch. Ph. Ch. 29, 714.

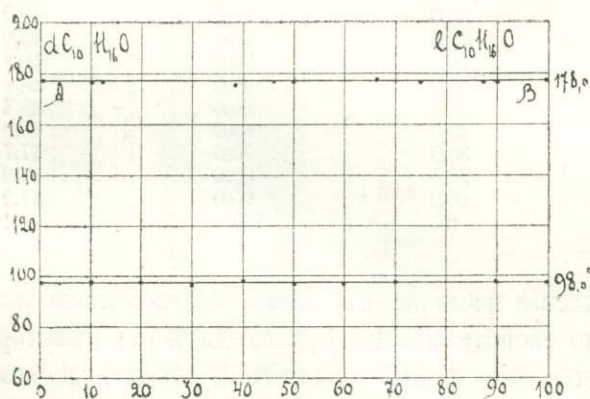
²⁾ Pope & Kipping, Journ. Ch. Society 75, 36, 1111; Berl. Ber. 52, 2225.

Оба изомера отличаются значительной чистотой и их физическія свойства почти одинаковы. Диаграмма плавкости представляется прямой линіей параллельной оси абсциссъ.

Т а б л и ц а 1.

Правая и лѣвая камфары.

№	Содержание d камфары въ о/о.	Содержание l камфары въ о/о.	Температура 1-хъ выхл. кристалловъ.	Температура превращенія.	Примѣчаніе.
1	100	0	178,0	98	Всѣ числа послѣдней рубрики получены оптическимъ методомъ.
2	90,0	10,0	177,8	97,5	
3	87,5	12,5	177,0	—	
4	80,0	20,0	177,0	97	
5	75,0	25,0	177,5	—	
6	70,0	30,0	177,5	98	
7	60,75	39,25	177,2	—	
8	60,0	40,0	177,5	96	
9	55,0	45,0	177,5	—	
10	50,0	50,0	177,3	98	
11	40,0	60,0	177,1	95	
12	34,0	66,0	177,1	—	
13	30,0	70,0	177,2	97	
14	25,0	75,0	177,2	—	
15	12,5	87,5	177,4	—	
16	10,0	90,0	177,0	98	
17	0	100	177,8	98	



Фиг. 1.

Какъ правая, такъ и лѣвая камфара диморфны. Превращеніе изотропной β -модификаціи въ α -гексагональную (или

псевдогексагональную) происходит у *d* камфары при 98.1° , а у *l* камфары 97.9° и не сопровождается тепловым эффектом. Во всѣхъ промежуточныхъ смѣсяхъ это превращеніе также выражено ясно; температура его колеблется въ узкихъ предѣлахъ около 98° и на диаграммѣ линия превращенія также представляетъ прямую параллельную оси абсциссъ.

Такимъ образомъ въ системѣ *d+l* камфора изъ расплавленнаго состоянія выдѣляются псевдорацимическіе смѣшанные кристаллы образованные β -модификаціями; при полиморфномъ превращеніи распадаенія твердаго раствора не происходитъ, т. к. и α -модификаціи также смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ.

2. *d+l* камфены.

Т. пл. *d* камфена 49.3° ; $\alpha_D = +57.39$ (въ спиртов. раств.); лѣвый камфенъ (препар. Шухардта) плавится при 47.1° ; $\alpha_D = -54.1^{\circ}$.

Т а б л и ц а 2.

№	Содержаніе <i>d</i> камфена въ %.	Содержаніе <i>l</i> камфена въ %.	Темпер. 1-хъ выдѣ- леній кристалловъ.
1	100	0	49,3
2	90,0	10,0	49,0
3	80,0	20,0	49,0
4	70,0	30,0	48,7
5	60,0	40,0	48,6
6	50,0	50,0	48,3
7	40,0	60,0	48,0
8	30,0	70,0	47,7
9	20,0	80,0	47,6
10	10,0	90,0	47,2
11	0	100	47,1

Оптическіе изомеры въ этомъ случаѣ нѣсколько различаются по свойствамъ, что происходитъ отъ нѣкоторой нечистоты веществъ и ихъ различнаго происхожденія. Но это обстоятельство не можетъ замѣтно вліять на характеръ диаграммы плавкости. Она представляется прямой линіей параллельной оси абсциссъ и т. к. оба изомера существуютъ

лишь въ одной изотропной модификаціи, то псевдорацемические смѣшанные кристаллы не подвергаются распаденію. Здѣсь т. о. мы имѣемъ простѣйшій случай взаимоотношенія оптическихъ изомеровъ по 3-му типу классификаціи Роозебума.

Микроскопическія наблюденія показываютъ, что способность кристалловъ камфена стягиваться въ крупныя зерна неизмѣнно сохраняется во всѣхъ промежуточныхъ смѣсяхъ.

3. d + l борнеолы.

Правый борнеолъ имѣетъ температ. плавленія 207.0° и $\alpha_D = +38.39$; лѣвый плавится при 206.6° и вращаетъ плоскость поляризаціи на уголъ $\alpha_D = -37.62$ (въ бензолѣ).

Диаграмма плавкости представляетъ прямую линію параллельную оси абсциссъ.

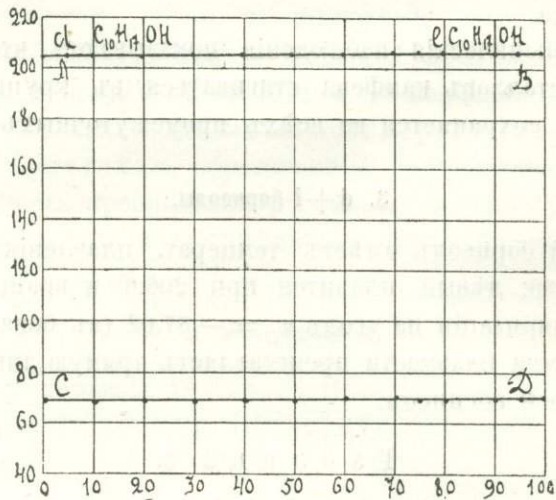
Т а б л и ц а 3.

Правый и лѣвый борнеолы.

№	Содержаніе l борнеола въ о/о.	Содержаніе d борнеола въ о/о.	Температура 1-хъ выдѣл. кристалловъ.	Температура превращенія. (Модификація).	Примѣчаніе.
1	100,00	0,00	206,6	69,1	
2	95,00	5,0	205,9	—	
3	90,00	10,0	205,0	68,8	
4	80,00	20,0	205,8	69,0	
5	75,00	25,0	205,0	68,5	
6	70,00	30,0	205,5	68,0	
7	60,00	40,0	205,0	68,5	
8	Изоборнеолъ ¹⁾		205,5	—	
9	50,00	50,0	205,5	68,6	
10	40,0	60,0	205,7	68,5	
11	30,0	70,0	206,2	69,0	
12	25,0	75,0	206,5	69,1	
13	20,0	80,0	206,0	69,3	
14	10,0	90,0	208,5	69,5	
15	5,0	90,0	208,5	70,1	
16	00,00	100,00	207,0	70,0	

¹⁾ Препаратъ Кальбаума.

Какъ правый, такъ и лѣвый борнеолы диморфны. На кривыхъ охлажденія чистыхъ компонентовъ и всѣхъ промежуточныхъ смѣсей замѣтны 2 остановки; вторая, отвѣчающая полиморфному превращенію, происходитъ при 69.1° .



Фиг. 2.

Такимъ образомъ и здѣсь имѣется случай образованія псевдорацемическихъ смѣшанныхъ кристалловъ. Последніе образуютъ какъ изотропныя β -модификаціи, такъ и анизотропныя α -модификаціи и распаденыя смѣшанныхъ кристалловъ не происходитъ.

Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ принести сердечную благодарность глубокоуважаемому Петру Ивановичу Шестакову, любезно снабдившему меня препаратами *l* камфары и *l* борнеола, и всегда живо интересовавшемуся моими работами.

Сосновка 1910—1915 г.

О сплавахъ нѣкоторыхъ галоидныхъ солей серебра и щелочныхъ металловъ.

С. Ф. Жемчужнаго.

Въ 1905—1906 г., когда впервые пришлось встрѣтиться съ вопросомъ о структурѣ бинарныхъ системъ, компонентами которыхъ являлись соли, были намѣчены къ изслѣдованію такія системы, которыя давали бы или сравнительно легкоплавкія смѣси, или одинъ изъ компонентовъ которыхъ былъ бы мало растворимъ.

Въ первомъ случаѣ являлась возможность приготовления шлифовъ путемъ расплавленія небольшого количества смѣси между предметнымъ и покровнымъ стекломъ, какъ это дѣлается при изученіи препаратовъ органическихъ веществъ; во второмъ случаѣ можно вести изслѣдованіе въ отраженномъ свѣтѣ, отшлифовавъ для этой цѣли поверхность слитка и протравивъ ее какимъ-либо вытравителемъ (напр. водой)—пріемъ обычно примѣняемый въ собственно-металлографическихъ изслѣдованіяхъ.

Тѣ „галографическія“ изслѣдованія, которыя были начаты съ Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ десять лѣтъ тому назадъ ¹⁾, медленно подвигались впередъ между прочимъ вслѣдствіе того, что трудно было найти подходящую систему, а также по причинѣ большой трудности получения

¹⁾ С. Жемчужный и Ф. Левинсонъ-Лессингъ. Порфиридовидное строеніе и Эвтектика. Изв. Пол. Инст. 1. 207 (1905). Verhandl. Rus-Kaiserl. Mineral. Gesellsch. zu St. Petersburg. Bd. XLIV, 1, 247.

хороших шлифовъ, годныхъ для микроскопическаго изслѣдованія.

Вслѣдъ за системой $KCl + AgCl$ ¹⁾, дающей простую диаграмму плавкости, состоящую изъ двухъ пересекающихся вѣтвей, мною была подвергнута изслѣдованію система $NaCl + AgCl$, дающая непрерывный рядъ твердыхъ растворовъ. Точно такой же характеръ твердыхъ растворовъ наблюдается въ системѣ $NaBr + AgBr$ изслѣдованной въ 1907—8 г. вмѣстѣ со студ. И. Шепелевымъ. Наконецъ въ 1910 г. совместно со студентомъ Л. Минцемъ была изучена система $AgBr + KBr$, оказавшаяся вполне аналогичной системѣ, составленной изъ хлористыхъ солей тѣхъ же металловъ.

Параллельно съ изученіемъ диаграммъ плавкости этихъ системъ было начато изученіе микроструктуры; затрудненія, встрѣченныя на этомъ пути, нѣсколько задержали опубликованіе настоящей работы.

Для производства изслѣдованія брались чистые препараты солей Кальбаума; соли серебра заранѣе высушивались, а соли калия и натрія подвергались предварительному прокаливанію. Смѣсь солей помѣщалась въ фарфоровый тигель, который въ свою очередь вставлялся въ шамотовый и пространство между стѣнками тиглей заполнялось кварцевымъ пескомъ. Тигель покрывался раздвижной крышкой съ полукруглымъ вырѣзомъ для прохода термопары. Конецъ платинородіевой термопары вставлялся въ тонкостѣнную фарфоровую трубочку (толщина стѣнокъ около 0.25 мм.). Какъ показалъ опытъ, работу съ незащищенной термопарой невозможно вести вслѣдствіе того, что при высокихъ температурахъ на ней осаждается серебро, что особенно приходилось часто наблюдать въ системѣ $NaCl + AgCl$ при плавленіи смѣсей содержащихъ болѣе 80% молек. $NaCl$ и плавящихся около 800°.

Правда, введеніе хотя бы и тонкостѣнной оболочки нѣсколько понижаетъ чувствительность термопары, но кривыя

¹⁾ С. Жемчужный, Сплавы хлористаго калия. Изв. Пол. Инст. VI. 442 (1906) Ж. Р. Ф. Х. О. 38. 1135 (1906) Zeit. anorg Chem. 57 267 (1908).

охлаждения получаютъ лучше, такъ какъ въ незащищенной термопарѣ происходитъ значительный оттокъ пепла по проволокамъ ¹⁾).

Вблизи эвтектическаго состава, остановки отвѣчающія выдѣленію первыхъ кристалловъ становятся вообще мало замѣтными, вслѣдствіе того, что большая часть сплава приходится на долю еще жидкой эвтектики. Въ этомъ случаѣ для увеличенія чувствительности носикъ у фарфоровой оболочки обламывался и выпускался наружу голый спай термопары, причемъ трубочка въ этомъ мѣстѣ туго забивалась асбестомъ, чтобы воспрепятствовать проникновенію внутрь оболочки большого количества расплавленной соли; въ такихъ случаяхъ оболочку приходилось часто мѣнять.

Процессъ плавленія производился въ газовой печи Флетчера съ боковымъ отверстіемъ для горѣлки съ дутьемъ.

Во избѣжаніе мѣстнаго перегрѣванія и улетучиванія солей пламя направлялось непосредственно не на тигель, а въ кольцевое пространство между стѣнками печи и тигля; въ этомъ случаѣ продукты горѣнія, получая круговращательное движеніе, охватываютъ тигель почти со всѣхъ сторонъ. Послѣ расплавленія смѣси въ нее вводилась предварительно подогрѣтая термопара, которая для этой цѣли помѣщается въ пространствѣ между стѣнками тигля и печи; термопара центрировалась, тигель закрывался раздвижной крышкой, боковое отверстіе печи затыкалось асбестовой пробкой, а сама печь сверху закрывалась въ стыкъ двумя кусками толстаго асбестоваго картона съ вырѣзами для прохода термопары. Навѣска солей колебалась въ предѣлахъ 30—45 гр.

Измѣреніе температуръ плавленія производилось съ помощью регистрирующаго пирометра проф. Н. С. Курна-

¹⁾ Съ этой точки зрѣнія тонкія проволоки болѣе пригодны, чѣмъ обычныя въ 0.6—0.5 мм. толщины. Съ явленіемъ подобнаго оттока тепла впервые пришлось встрѣтиться при опредѣленіи температуръ плавленія органическихъ веществъ термозлементомъ мѣдь—константанъ, гдѣ вслѣдствіе высокой теплопроводности мѣди эти явленія сказываются въ большой степени.

кова ¹⁾). Передъ каждой серіей опытовъ приборъ градуировался нанесеніемъ на свѣточувствительную бумагу основныхъ линій, которыми служили кривыя охлажденія чистыхъ металловъ сурьмы (631°), цинка (419) и олова (232). Чувствительность прибора введеніемъ дополнительныхъ сопротивленій и компенсаціи подбиралась такъ, что 1 мм. шкалы отвѣчалъ 2,5⁰—3,5⁰ въ зависимости отъ условій опыта.

Система AgBr + NaBr.

Въ зависимости отъ температуры бромистое серебро мѣняетъ свою окраску. Въ жидкомъ состояніи оно оранжево-краснаго цвѣта; при затвердѣваніи цвѣтъ его переходитъ черезъ оранжевый въ зеленовато-желтый. Температура плавленія 419°, что совпадаетъ съ данными Sandonini ²⁾ (419°) и Mönkemejer'a ³⁾ (422°). Что касается до температуры плавленія бромистаго натрія, то она оказалась равной 766°. Болѣе раннія опредѣленія даютъ слѣдующія значенія: 765°—Ruff и Plato ⁴⁾, 768°—Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный ⁵⁾ и наконецъ 749°—Hüttner и Tammann ⁶⁾.

Диаграмма плавкости системы имѣетъ видъ непрерывной кривой линіи, начинающейся у ординаты температуры плавленія бромистаго серебра и возрастающей къ соответствующей ординатѣ плавленія бромистаго натрія. На кривыхъ охлажденія эвтектическихъ остановокъ не наблюдается, сплавъ застываетъ въ нѣкоторомъ интервалѣ температуръ.

¹⁾ Н. С. Курнаковъ. Новая форма регистрирующаго пирометра. Изв. Пол. Инст. 1. 183 (1904). Ж. Р. Ф. Х. О. 36. 841 (1904). Zeit. anorg Ch. 42. 184. (1904).

С. Ф. Жемчужный и П. И. Лебедевъ. Обзоръ работъ по термическому и микроскопическому анализу силикатовъ и солей. Изв. Пол. Инст. 18. 232. (1912).

²⁾ Sandonini. Rendiconti d. R. Acad. d. Lincei 1912. 197.

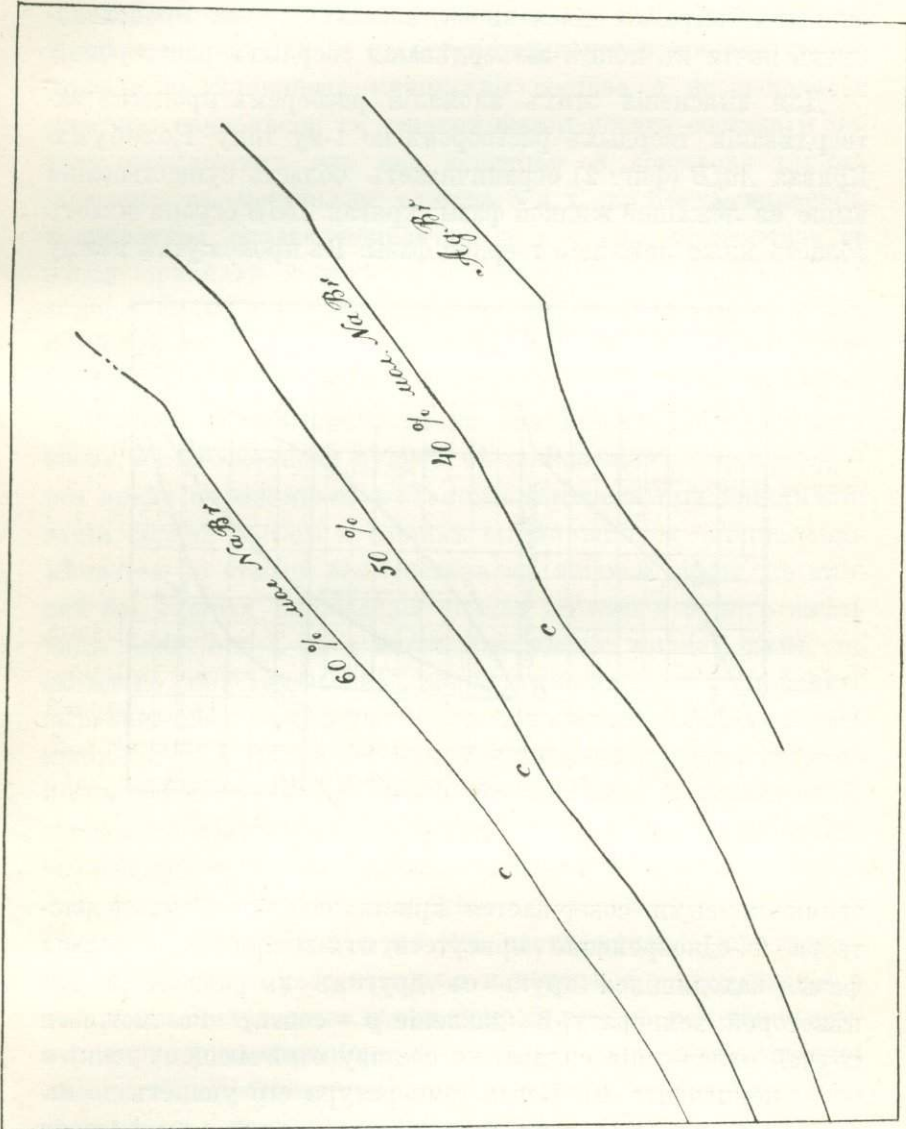
³⁾ Mönkemejer. Neues Jahrb. Miner. & Geol. Beil. 22. 1. (1906).

⁴⁾ Ruff und Plato Ber. Ch. Ges. 38. 2365 (1903).

⁵⁾ Н. С. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изв. Пол. Инст. 4. 237. Ж. Р. Ф. Х. О. 38. 1. 1906. Zeit. an. Ch. 52. 186 1907.

⁶⁾ Hüttner und Tammann. Z. an. Ch. 43. 224. 1905.

Такой характер кривых охлаждения указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов, и диа-

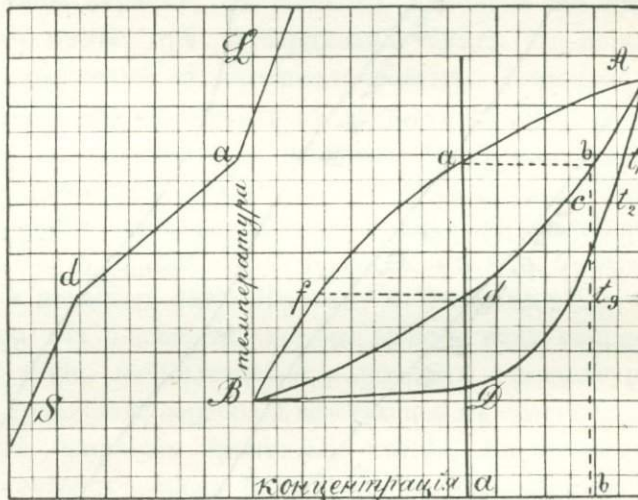


Фиг. 1.

грамма плавкости может быть отнесена къ 1-му типу классификации Розебума.

Однако кривыя охлаждения, какъ видно на прилагаемой (фиг. 1), не имѣютъ обычнаго простаго вида, свойственнаго кривымъ охлаждения твердаго раствора, а имѣютъ нѣкоторыя аномаліи, выражающіяся въ выдѣленіяхъ тепла, происходящихъ почти въ концѣ затвердѣванія твердыхъ растворовъ.

Для выясненія этихъ аномалій разберемъ процессъ затвердѣванія твердыхъ растворовъ по 1-му типу Розебума. Кривая $AafB$ (фиг. 2) ограничиваетъ область существованія выше ея лежащей жидкой фазы; кривая $AbdB$ ограничиваетъ область ниже лежащей твердой фазы. Въ промежуткѣ между



Фиг. 2.

этимъ кривыми совершается кристаллизація твердаго раствора и одновременно присутствуютъ и твердая и жидкая фазы, находящіяся другъ съ другомъ въ равновѣсіи при нѣкоторой температурѣ (давленіе $p = \text{const.}$). Разсмотримъ случай охлаждения сплава, по составу отвѣчающему точкѣ a ($a\%$ компонента B). Когда температура его упадетъ до величины t_1 , изъ расплавленной массы начнутъ выдѣляться кристаллы состава b , которые при температурѣ t_1 будутъ находиться въ равновѣсіи съ остающейся жидкой фазой. Кристаллы состава b содержатъ меньшее количество компо-

нента B ; такимъ образомъ составъ жидкой фазы сталъ болѣе концентрированнымъ по отношенію къ компоненту B . При дальнѣйшемъ пониженіи температуры выдѣляются кристаллы состава c ($b < c < a$), которые при температурѣ t_2 находятся въ равновѣсіи съ остающейся новой жидкой фазой; прежде выдѣлившіеся кристаллы состава b не находятся уже въ равновѣсіи съ жидкой фазой новаго состава и потому поглощаютъ изъ нея вещество B , переходя такимъ образомъ въ кристаллы состава c и т. д. Когда наконецъ температура сплава понизится до t_3 (точка d , лежащая на одной ординатѣ вмѣстѣ съ a), исчезнутъ послѣдніе слѣды жидкой фазы, и составъ полученнаго однороднаго твердаго вещества будетъ отвѣчать составу a первоначальной жидкой фазы. Благодаря диффузии вещества B въ образовавшіеся кристаллы, концентраціи ранѣ выпавшихъ кристалловъ и вновь образовавшихся будутъ съ пониженіемъ температуры все время выравниваться. Такимъ образомъ при кристаллизациі сплава состава a составъ выдѣлившихся кристалловъ мѣняется по кривой bcd , составъ же жидкой фазы по кривой fa . Кривая охлажденія сплава состава a будетъ имѣть видъ $LadS$: отъ L до a идетъ охлажденіе жидкой фазы, по ad идетъ кристаллизациа твердаго раствора и постепенное выравниваніе концентраціи разновременно выдѣлившихся кристалловъ. Вслѣдствіе выдѣленія тепла отъ происходящихъ здѣсь процессовъ угловой коэффициентъ кривой охлажденія на участкѣ ad измѣняетъ рѣзко свою величину, что выражается изломомъ кривой въ точкѣ a ; въ точкѣ d , гдѣ сплавъ окончательно затвердѣваетъ, появляется вторичный изломъ и далѣе кривая плавно идетъ внизъ. Опредѣливъ для каждаго состава начало a и конецъ d затвердѣванія и соединивъ полученныя точки кривой линіей, получимъ температурно-концентраціонную діаграмму равновѣсія $AafBdbA$ для системы, образующей непрерывный рядъ твердыхъ растворовъ по 1 типу Розебума. Форма $LadS$ кривой охлажденія дана для того идеальнаго случая, когда температура въ періодъ охлажденія вполнѣ жидкаго (участокъ La) и окончательно отвердѣваемаго сплава (участокъ dS) падаетъ

пропорціонально времени; тогда и на участкѣ *ad* паденіе температуры происходитъ тоже равномѣрно, хотя и съ замедленной скоростью, такъ какъ количество выпадающихъ кристалловъ и освобождающагося при этомъ тепла пропорціонально понижению температуры.

Что касается внутренняго строенія сплавовъ, то вслѣдствіе только-что описаннаго процесса диффузіи (приводящаго къ выравниванію состава одновременно выдѣлившихся кристалловъ),—структура ихъ представляется совершенно однородной. Если же скорость диффузіи недостаточна, то выравниванія состава не произойдетъ и строеніе слитка будетъ неоднородно: въ первоначально выдѣлившіеся кристаллы вещество *B* успѣетъ продиффундировать только по периферіи, вслѣдствіе чего кристаллы имѣютъ какъ бы размытые контуры, а внутри состоятъ изъ ряда слоевъ. Такимъ образомъ кристаллы такого твердаго раствора имѣютъ зональную структуру. Соотвѣтственно этому на разсмотрѣнной нами кривой охлажденія кристаллизація кончается не въ точкѣ *d*, а ниже ея и кривая Solidus'a ограничивающая область существованія твердой фазы опускается ниже до предѣла *BDA*, когда процессъ затвердѣванія твердаго раствора заканчивается кристаллизаціей почти чистаго компонента *B*. Въ этомъ случаѣ эта нижняя кривая только указываетъ границу затвердѣванія; она не является линіей Solidus'a въ общепринятомъ смыслѣ этого слова, такъ какъ мы здѣсь имѣемъ дѣло съ неравновѣсной системой. Если такую систему подвергнуть продолжительному отжигу, то если диффузія произойдетъ, граница затвердѣванія перемѣстится вверхъ и мы въ конечномъ результатѣ получимъ линію Solidus'a. Соотвѣтственно этому исчезнетъ зональная структура кристалловъ и строеніе сплава будетъ совершенно однороднымъ.

Такой случай мы имѣемъ въ системѣ $\text{NaBr} + \text{AgBr}$. Вслѣдствіе малой скорости диффузіи первоначально выдѣлившіеся кристаллы твердаго раствора болѣе богатые бромистымъ натріемъ не успѣваютъ поглотить количество бромистаго серебра, требуемое условіями равновѣсія при дан-

номъ рядѣ температуръ, вслѣдствіе чего остается избытокъ почти чистаго бромистаго серебра, которое въ концѣ-концовъ закристаллизовывается, давая на кривой охлажденія новую остановку.

На прилагаемыхъ здѣсь кривыхъ охлажденія, полученныхъ съ помощью регистрирующаго пирометра, выпуклости въ областяхъ C_1 , C_2 , C_3 несомнѣнно обусловливаются выдѣленіемъ тепла отъ кристаллизаціи избыточныхъ количествъ бромистаго серебра, не успѣвшаго войти въ составъ ранѣе выдѣлившихся кристалловъ вслѣдствіе недостаточной скорости диффузіи.

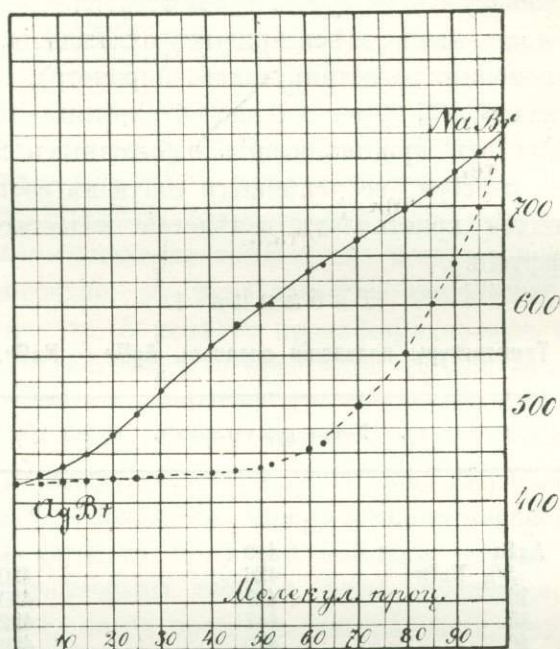
Т а б л и ц а 1.

Температуры плавленія сплавовъ $\text{AgBr} + \text{NaBr}$.

Молекулярные проценты.	Начало кристаллизаціи.	Конецъ кристаллизаціи.
AgBr	419	—
5% NaBr	426	420
10	437	420
15	447	422
20	470	426
25	490	426
30	517	430
40	561	432
45	582	434
50	603	438
52	602	442
60	634	453
63	640	460
70	667	500
80	699	550
85	712	603
90	732	641
95	756	700
NaBr	766	—

Цыфровыя данныя, относящіяся къ опредѣленію температуръ плавленія, найденныя по кривымъ охлажденія сплавовъ, помѣщены на табл. 1. Графическое изображеніе этихъ данныхъ представлено на фиг. 3, гдѣ на оси абсциссъ отложены концентраціи сплавовъ въ молекулярныхъ процентахъ,

а на оси ординатъ соответствующія температуры плавленія. Разсматриваемая діаграмма плавкости сильно уклоняется отъ идеальнаго случая 1-го типа Розебума; нижняя линия,



Фиг. 3.

указывающая границу затвердѣванія, сдвинута внизъ почти до температуры плавленія бромистаго серебра при концентраціи отъ 0—50% мол. NaBr; начиная съ концентраціи 60% NaBr она довольно быстро поднимается вверхъ.

По характеру своему разсмотрѣнная нами діаграмма напоминаетъ изслѣдованную въ 1905 году Гюттнеромъ и Тамманномъ ¹⁾ діаграмму плавкости сплавовъ висмута и сурьмы.

C. Sandonini и G. Scarpa ²⁾, изучившіе также эту систему въ 1913 г., получили результаты, которые нашли себѣ полное подтвержденіе въ настоящемъ изслѣдованіи.

¹⁾ Hüttner und Tammann. Zeit. anorg. Ch. 41. 138. 1905.

²⁾ C. Sandonini e G. Scarpa. Rendiconti d. R. Ac. d. Lincei XXII. 517. 1913.

Твердые растворы, даваемые этой системой, не отличаются прочностью. При понижении температуры с течением времени они разлагается, что сопровождается характерным помутнением образцов. Подобныя явления наблюдались уже при разложении твердых растворов галоидных солей щелочных металлов ¹⁾.

Система NaCl + AgCl.

Система эта была исследована W. Botta ²⁾ и затем С. Sandonini ³⁾. Результаты их наблюдений почти совпадают с моими; различие наблюдается только в температурах плавления. Так для температуры плавления хлористаго серебра С. Sandonini дает величину 455, по данным Monkemejer'a — 452 ⁴⁾, по моимъ наблюдениямъ она равна 451.

Нѣсколько большее расхождение наблюдается для температуры плавления хлористаго натрія; а именно 816° противъ 806° даваемыхъ С. Sandonini и 810° по даннымъ Гюттнера и Таммана ⁵⁾.

Подобно бромистому серебру хлористое также мѣняетъ свою окраску в зависимости отъ температуры. Въ расплавленномъ состояннн оно желто-оранжеваго цвѣта; въ твердомъ состояннн съ понижениемъ температуры цвѣтъ его постепенно переходитъ въ бѣлый съ зеленоватымъ оттѣнкомъ.

Результаты опредѣлений температуръ плавления помѣщены въ табл. 2; построенная на основаннн этихъ данныхъ

¹⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изоморфизмъ соединений калия и натрія. Изв. Пол. Инст. 4. 235. 1905. Ж. Р. Ф. Х. О. 38. 1906. 1. Zeit. an. Chem. 52. 194. 1907.

С. Жемчужный и Ф. Рамбахъ. Сплавы хлористыхъ солей щелочныхъ металловъ. Изв. Пол. Инст. 12. 1909. 381. Ж. Р. Ф. Х. О. 41. 1909. 1785. Zeit. anorg. Chem. 65. 1913. 428.

²⁾ W. Botta. Centralbl. f. Mineralogie 1911. 138.

³⁾ С. Sandonini. Rendiconti della R. Acad. dei Lincei XX 760 1911.

⁴⁾ I. e.

⁵⁾ I. e.

Т а б л и ц а 2.

Температуры плавления сплавов $\text{AgCl} + \text{NaCl}$.

Молекулярные проценты.	Начало кристаллизации.	Конец кристаллизации.
AgCl	451	—
3,4 NaCl	458	452
8,0	478	457
13,60	507	460
18,5	534	462
24,2	560	465
29,80	579	469
35,5	610	473
46,2	646	485
48,1	655	500
52,3	667	520
56,3	674	543
60,3	698	572
64,8	720	600
75	750	660
83	772	710
90	788	737
93,1	795	762
96,9	809	797
NaCl	816	—

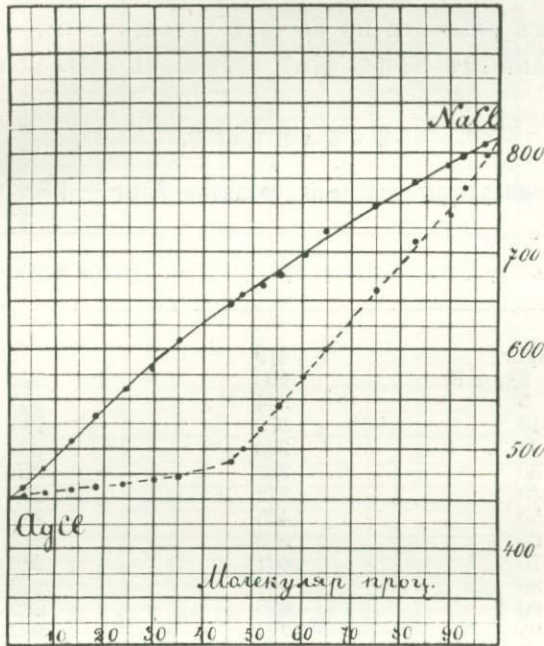
температурно - концентрационная диаграмма помещена на фиг. 4. Диаграмма эта по характеру своему напоминает предыдущую; и здесь мы встречаемся с неравновесной системой вследствие недостаточной скорости диффузии.

Какъ и въ предыдущей системѣ твердые растворы съ течениемъ времени разлагаются, мутнѣютъ и въ изломѣ имѣютъ красивую опаловую структуру.

Изоморфныя смѣси хлористыхъ солей серебра и натрія встрѣчаются въ природѣ въ видѣ минерала гуантаита ¹⁾ въ Чили. Минералъ этотъ содержитъ 3—11% хлористаго серебра и по виду напоминаетъ хлористый натрій; оптически изотропенъ, но нѣкоторые индивидуы показываютъ слѣды двойного преломленія. Искусственно его можно получить кипячениемъ насыщеннаго раствора NaCl со свѣже-

¹⁾ Hand. d. Mineralog. Hintze. 1912. 2275.

осажденнымъ AgCl ; по охлажденіи такого раствора выпадаютъ прозрачные кубическіе кристаллы, представляющіе по Retgers'у изоморфную смѣсь хлористыхъ солей серебра и натрія. Однако воднымъ путемъ образцовъ съ высокимъ со-



Фиг. 4.

держаніемъ серебра (свыше 1—2% AgCl) получить не удалось. Косвеннымъ путемъ, испаряя смѣсь растворовъ NaCl и AgCl въ амміакѣ, Gossner ¹⁾ послѣ улетучиванія амміака получалъ изоморфные кристаллы, содержащіе 6—8% NaCl и 94—92 AgCl .

Система $\text{KBr} + \text{AgBr}$.

Диаграмма плавкости этой системы состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся въ эвтектической точкѣ при температурѣ 285°; эвтектика отвѣчаетъ составу 67% мол. AgBr + 33% KBr . Температура плавленія бромистаго калия 748°

¹⁾ Gossner, Zeit. Krystallogr. 1904. 38. 133.

близко подходит къ 740 по даннымъ Hüttner'a и Tammanн¹⁾ и къ 742°, согласно изслѣдованіямъ С. Sandonini²⁾, который далъ въ 1912 г. діаграмму плавкости этой системы. Результаты, полученные Sandonini, находятъ себѣ подтвержденіе въ общихъ чертахъ въ настоящемъ изслѣдованіи, за исключеніемъ разности въ составѣ эвтектической точки, которая, по даннымъ Sandonini, отвѣчаетъ 56% мол. AgBr.

Т б а л и ц а 3.

Температуры плавленія сплавовъ AgBr + KBr.

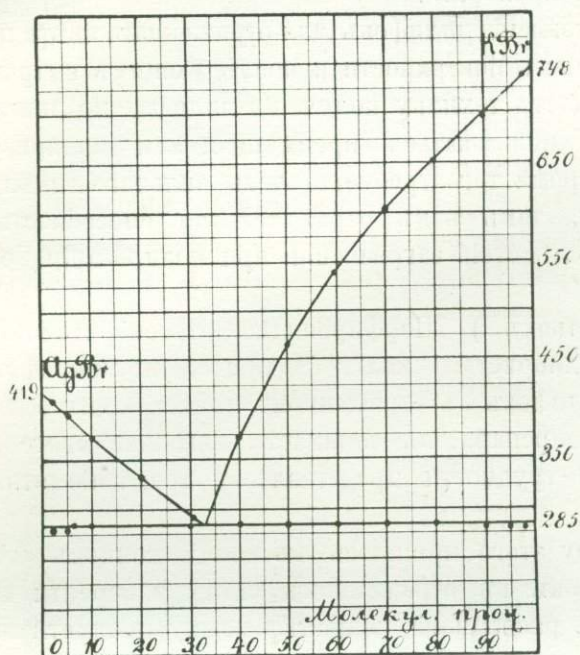
Молекулярные проценты.	Начало кристаллизаціи.	Эвтектическая остановка.
AgBr	419	—
2% KBr	408	279
5	394	280
10	373	283
20	330	285
30	289	285
40	372	285
50	465	284
60	536	283
70	604	283
80	654	282
90	695	282
95	724	282
98	738	280
KBr	748	—

Въ кривыхъ охлажденія разсматриваемой системы эвтектическая остановка появляется сразу и построеніемъ Тамманна можетъ быть прослѣжена почти до ординатъ, отвѣчающихъ температурамъ плавленія чистыхъ солей. Продолжительность эвтектической остановки въ кривой охлажденія сплава содержащаго 98% KBr + 2% AgBr — около 6—7 секундъ, въ кривой же охлажденія сплава съ 98 AgBr + 2 KBr она достигаетъ довольно значительной величины — около 22 секундъ, при навѣскахъ 30—35 гр. Изъ этого слѣ-

¹⁾ Hüttner und Tammanн. Zeit. anorg. Ch. 43. 224. 1905.

²⁾ С. Sandonini. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. XXI. 197. 1912.

дуетъ заключить, что твердыхъ растворовъ въ разсматриваемой системѣ не образуется и оба компонента при кристаллизаціи изъ расплавленнаго состоянія выдѣляются въ чистомъ видѣ.



Фиг. 5.

Диаграмма плавкости разсматриваемой системы вполне аналогична изслѣдованной ранѣе диаграммѣ $\text{AgCl} + \text{KCl}$; замѣна же въ той и другой системѣ калия натріемъ приводитъ, какъ мы видѣли, къ образованію непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ.

Микроструктура.

Изученіе микроструктуры системы, компонентами которой являются соли, представляетъ довольно трудную задачу. Элементы эвтектической структуры нерѣдко имѣютъ размѣры въ $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{500}$ милл. Стало бытъ для того, чтобы эти элементы не налегали другъ на друга въ нѣсколько ярусовъ,

необходимо приготовить обычный шлифъ (для проходящаго свѣта) того же порядка толщины; между тѣмъ получение такого шлифа соли даже сравнительно толстаго (въ $\frac{1}{50}$ мм.) представляетъ уже значительныя затрудненія вслѣдствіе хрупкости препарата.

Приготовленіе шлифовъ для отраженнаго свѣта простымъ полированіемъ поверхности и послѣдующимъ вытравленіемъ ея, упрощаетъ технику получения шлифа, но лишаетъ возможности пользоваться преимуществами поляризованнаго свѣта и кромѣ того требуетъ очень сильнаго освѣщенія поверхности, такъ какъ отражательная способность такого шлифа (вслѣдствіе загрязненія при полированіи) очень невелика.

Въ статьяхъ ¹⁾ „Порфиридовидное строеніе и эвтектика“ и „Сплавы хлористаго калия“ ²⁾ приведены микрофотографіи такихъ шлифовъ въ отраженномъ свѣтѣ. Однако получение хорошихъ препаратовъ занимаетъ довольно много времени; особенныя трудности представляетъ травленіе этихъ шлифовъ.

Въ виду этого пришлось въ концѣ концовъ отказаться отъ шлифовъ въ отраженномъ свѣтѣ и перейти къ полученію ихъ, расплавляя вещество между предметнымъ и покровнымъ стеклышкомъ. Къ сожалѣнію—здѣсь предѣлъ изслѣдованія ограниченъ температурой плавленія вещества. Если оно плавится выше 650° , то трудно получить удовлетворительный результатъ, не подвергая порчѣ стекла. Дѣлались попытки пользоваться стеклами изъ прозрачнаго кварца; они выдерживаютъ высокую температуру, но соли при температурѣ выше 750° разъѣдаютъ кварцъ. Въ виду этого подвергнуты были изученію смѣси такого состава, которыя имѣютъ температуру плавленія не выше $650-675^{\circ}$. Такъ какъ получение хорошихъ шлифовъ при такихъ условіяхъ пред-

¹⁾ С. Жемчужный и Ф. Левинсонъ-Лессингъ. Порфиридовидное строеніе и эвтектика. Изв. Пол. Инст. 1. 207 (1905). Verhandl. Rus.-Kais. Miner. Ges. S.-Petersburg. 44. 1. 247.

²⁾ С. Жемчужный. Сплавы хлористаго калия. Изв. Пол. Инст. 6 443. (1906). Ж. Р. Ф. Х. О. 38. 1135 (1906). Zeit. anorg. Ch. 57. 267 (1908).

ставляетъ нѣкоторыя затрудненія, я опишу тотъ способъ, благодаря которому мнѣ удалось получить болѣе или менѣе удовлетворительные результаты.

Предметное стекло кладутъ на толстую (около $1\frac{1}{2}$ —2 mm) металлическую пластинку, лучше всего никкелевую, такъ какъ мѣдная сильно окисляется, и постепенно снизу подогреваютъ газовой горѣлкой. На стеклышко кладется небольшое количество (1—2 миллиграмма) вещества. Зная удѣльный вѣсъ соли и площадь покровнаго стеклышка не трудно рассчитать по заданной заранѣе толщинѣ шлифа количество вещества, необходимое для нашей цѣли (вещество растекаясь послѣ расплавленія занимаетъ около половины площади покровнаго стеклышка). Смѣсь солей плавится въ небольшомъ фарфоровомъ тигелькѣ и по расплавленіи туда погружается на нѣсколько мгновеній стеклянная палочка, на которой настываетъ нѣкоторое количество вещества. Благодаря этому мы зачерпываемъ пробу по составу вполне отвѣчающую однородной жидкой фазѣ; осторожно раздробивъ пробу, выбираемъ небольшой цѣльный кусочекъ (порошекъ неудобенъ, такъ какъ содержитъ много воздуха), кладемъ на предметное стекло и подогреваемъ. Если изслѣдуемая смѣсь имѣетъ двѣ точки плавленія (начало выдѣленія кристалловъ и эвтектическую), то надо дожидаться, пока все взятое вещество не расплавится, и тогда его покрываемъ предварительно хорошо подогрѣтымъ покрывнымъ стеклышкомъ; въ противномъ случаѣ вначалѣ образовавшаяся жидкая эвтектика растечется между двумя стеклышками и уйдетъ отъ неуспѣвшихъ еще расплавиться избыточныхъ кристалловъ одного изъ компонентовъ.

Наложивъ покровное стеклышко, его болѣе или менѣе сильно прижимаютъ заранѣе подогрѣтой асбестовой пробкой, чтобы заставить жидкость растечься по большей или меньшей площади, отъ чего зависитъ толщина шлифа.

Если температура плавленія смѣси выше 600 — 550° , то для ускоренія операци, кромѣ нагрѣванія снизу черезъ пластинку, можно направить пламя также сверху непосредственно на вещество. Работу нужно вести быстро и осторожно,

избѣгая излишняго перегрѣванія и не затягивая процесса расплавленія, въ противномъ случаѣ соли разѣдають стекло.

Структура сплавовъ бромистыхъ солей серебра и натрія напоминаетъ структуру металлическихъ твердыхъ растворовъ. Подтверженіемъ этого могутъ служить шлифы № 1, 4, 5, отвѣчающіе сплавамъ съ содержаніемъ 25, 50 и 75⁰/₁₀₀ мол. NaBr. Всѣ эти шлифы представляютъ картину твердаго раствора, кристаллизующагося въ формѣ полиэдровъ, ограниченныхъ болѣе или менѣе тонкими линиями; въ углахъ соприкосновенія нѣкоторыхъ изъ нихъ наблюдается иногда скопленіе воздуха; мѣстами шлифъ бываетъ усѣянъ значительнымъ количествомъ воздушныхъ пузырьковъ—обстоятельство, затрудняющее полученіе хорошихъ шлифовъ. Если обратить вниманіе на внутреннее строеніе полиэдровъ, то здѣсь, особенно въ сравнительно толстыхъ шлифахъ, размытые края кристаллическихъ агрегатовъ указываютъ на зональную структуру, являющуюся результатомъ недостаточной скорости диффузіи, о чемъ уже говорилось при описаніи диаграммы плавкости этой системы. Примѣромъ такой зональной структуры могутъ служить снимки № 2 (въ простомъ свѣтѣ) и № 3 (въ поляризованномъ свѣтѣ), отвѣчающіе сплаву съ содержаніемъ 25⁰/₁₀₀ м. NaBr 75⁰/₁₀₀ AgBr. Въ тонкихъ шлифахъ (см. рис. № 1) такая зональная структура не столь ясна; въ поляризованномъ свѣтѣ наблюдается различное освѣщеніе полиэдровъ въ зависимости отъ угла поворота столика (рис. № 6).

Въ сплавахъ хлористыхъ солей серебра и натрія наблюдаются тѣ же самыя явленія; шлифы даютъ въ общихъ чертахъ картины, подобныя только-что описаннымъ, какъ въ простомъ, такъ и въ поляризованномъ свѣтѣ.

Компоненты этихъ системъ NaBr, NaCl, AgBr и AgCl кристаллизуются всѣ въ правильной системѣ, стало быть оптически вполне изотропны. Относительно хлористаго и бромистаго серебра имѣются указанія Stolzenberg'a и Huth'a ¹⁾, которые нашли, что тонкіе шлифы этихъ солей, приготовлен-

¹⁾ H. Stolzenberg und M. E. Huth. Zeit. Phys. Chem. 1910. 71. 647.

ные путем расплавления ихъ между стеклами, даютъ въ поляризованномъ свѣтѣ картину различно освѣщенныхъ полиэдровъ. Точно также Cornu ¹⁾ наблюдалъ, что хлористое серебро подъ вліяніемъ давленія пріобрѣтаетъ способность двойного лучепреломленія. Извѣстны случаи, когда некристаллическія тѣла (напр. стекло) и нѣкоторыя жидкости (напр. канадскій бальзамъ, водные растворы желатинны) подъ вліяніемъ деформации становятся анизотропными. Возможно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ при затвердѣваніи расплавленныхъ солей хлористаго и бромистаго серебра между предметнымъ и покровнымъ стекломъ появляются какія-либо деформации, вызывающія явленія, описанныя Stolzenberg'омъ—Nuth'омъ.

Мнѣ не пришлось наблюдать этихъ явленій при кристаллизациі между стеклами расплавленныхъ препаратовъ этихъ солей серебра. Точно также шлифы сплавовъ бромистаго серебра съ 2 и 5% молек. KBr оказались вполне изотропными при изслѣдованіи ихъ въ поляризованномъ свѣтѣ.

Что же касается сплавовъ хлористыхъ и бромистыхъ солей серебра и натрія, то они являются анизотропными въ предѣлахъ изслѣдованныхъ мною смѣсей до 75% мол. NaBr + 25% мол. AgBr, для хлористыхъ же солей до 60% молек. NaCl. (Шлифовъ съ болѣе высокимъ содержаніемъ галлоидныхъ солей натрія мнѣ не удалось получить вследствие размягченія стекла при высокой температурѣ).

Если шлифъ подвергать нагреванію до 300° на столикѣ микроскопа, снабженномъ электрическимъ нагревателемъ И. Глускина ²⁾, и затѣмъ, выключивъ токъ, охлаждать, то при температурѣ около 250° въ поляризованномъ свѣтѣ на слабо освѣщенномъ почти однородномъ фонѣ начинаютъ появляться очертанія полиэдровъ, которыя при 200° выступаютъ вполне отчетливо, при повторномъ же нагреваніи снова исчезаютъ. Что является причиною анизотропности сплавовъ, изслѣдованныхъ системъ сказать трудно. Объяс-

¹⁾ Hintze. Hand. Mineral. 1912. 2275.

²⁾ И. Глускинъ. Изв. Под. Инст, 1913. 19. 461.

неніе можно искать во внутреннихъ натяженіяхъ, возникающихъ въ кристаллахъ при образованіи твердыхъ растворовъ, что наблюдается нерѣдко въ металлическихъ сплавахъ. Если припомнимъ, что по характеру затвердѣванія разсматриваемыя нами системы являются неравновѣсными, то возникновеніе внутреннихъ натяженій представляется вполне вѣроятнымъ.

Строеніе сплавовъ принадлежащихъ системѣ $KBr + AgBr$ находится также въ полномъ соотвѣтствіи съ диаграммой плавкости. Эвтектика со стороны бромистаго серебра появляется сразу; при 3% молек. KBr въ шлифѣ наблюдается уже замѣтное ея количество; она закристаллизовывается въ промежуткахъ между кристаллами бромистаго серебра. Подтвержденіемъ этого можетъ служить шлифъ № 7 сплава съ содержаніемъ 5% мол. KBr ; здѣсь эвтектики уже довольно значительное количество. Такъ какъ эвтектическая точка отвѣчаетъ содержанію 67% мол. $AgBr$ 33% м. KBr , то введеніе 5% мол. бромистаго калия связываетъ около 10% мол. бромистаго серебра; такъ что свободнаго бромистаго серебра остается около 85%; приблизительно такое соотношеніе компонентовъ мы и наблюдаемъ въ шлифѣ. Строеніе этой эвтектики нехарактерно вслѣдствіе явленій переохлажденія, что часто наблюдается и въ металлическихъ шлифахъ, когда эвтектики мало ¹⁾.

При увеличенія содержанія бромистаго калия количество кристалловъ бромистаго серебра уменьшается, количество же эвтектики увеличивается. Въ шлифѣ № 8, отвѣчающемъ сплаву съ содержаніемъ 25% мол. KBr видны звѣздочки бромистаго серебра въ эвтектикѣ очень тонкаго перистаго строенія. Примѣромъ такой почти чистой эвтектической кристаллизаціи можетъ служить шлифъ № 9 сплава съ 32% мол. бромистаго калия, гдѣ видны еще послѣдніе кристаллики бромистаго серебра. Эвтектика сферолитоваго строенія кристаллизуется отдѣльными полями съ ясно видными центрами кристаллизаціи.

¹⁾ С. Жемчужный. Мышьяковистыя соединенія кадмія. Изв. Пол. Инст. 1913. 19. 84. Ж. Р. Ф. Х. О. 1913. 45. 1147. Inter. Zeit. Metallogr. 1913. 238.

При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія бромистаго калия переходимъ на вторую вѣтвь діаграммы плавкости, характеризующуюся выдѣленіемъ кристалловъ бромистаго калия. Здѣсь эвтектика нѣсколько иного строенія, по характеру своему она напоминаетъ эвтектику системъ, компонентами которой являются металлы; въ зависимости отъ условій кристаллизаціи характеръ эвтектическаго строенія нѣсколько мѣняется, примѣромъ чего могутъ служить шлифы № 10, 11, 12, принадлежащіе сплавамъ съ содержаніемъ 40, 45, 50% молекул. бромистаго калия. Наичаще наблюдается эвтектика № 11, напоминающая перлитовое строеніе стали.

Въ разсматриваемыхъ шлифахъ мы наблюдаемъ строеніе кристаллическихъ агрегатовъ, образовавшихся въ жидкой эвтектической средѣ и строеніе самой эвтектики.

Характеръ наблюдаемой нами структуры зависитъ отъ условій ея образованія. Если кристаллизацію изъ расплавленнаго состоянія вести въ очень тонкомъ слое между предметнымъ и покровнымъ стекломъ, то здѣсь ростъ кристаллическихъ агрегатовъ происходитъ почти въ плоскости и очертанія ихъ представляются наблюдателю въ формѣ различнаго рода плоскихъ фигуръ. Свободной кристаллизаціи въ нѣкоторомъ объемѣ, когда кристаллическіе агрегаты могутъ развиваться по всемъ направленіямъ, мы изучать подъ микроскопомъ не можемъ. Полученный же сплавленіемъ въ тиглѣ образецъ приходится разрѣзать, подвергать его шлифованію; въ этомъ случаѣ подъ микроскопомъ мы уже наблюдаемъ сѣченіе кристаллическихъ агрегатовъ плоскостью шлифа. Этимъ и объясняется различіе картинъ, наблюдаемыхъ въ тонкихъ шлифахъ солей и въ обычныхъ шлифахъ металлическихъ сплавовъ. Если же приготовить шлифы сплавовъ солей для отраженнаго свѣта, то мы наблюдаемъ почти полное тождество структуръ.

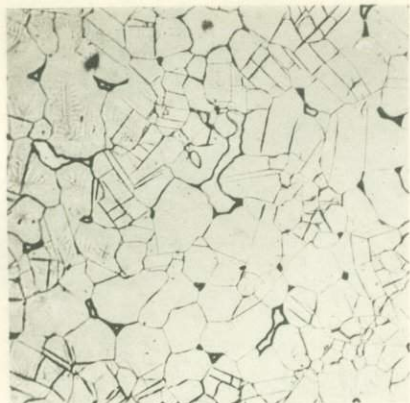
Петроградъ: Политехнической Институтъ

Лабораторія Общей Химіи.

Апрѣль 1915 г.

С. ЖЕМЧУЖНЫЙ.

О сплавах некоторых галогидных солей серебра и щелочных металлов.



№ 1 25% NaBr. Ув. 100.



№ 2 25% NaBr. Ув. 50



№ 3. 25% NaBr. Ув. 50.
(поляризов. свѣтъ)



№ 4 50% NaBr. Ув. 100.



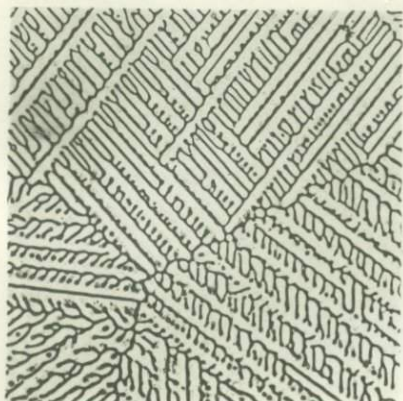
№ 5. 75% NaBr. Ув. 100.



№ 6. 50% NaBr. Ув. 100.
(поляризов. свѣтъ).

С. ЖЕМЧУЖНЫЙ.

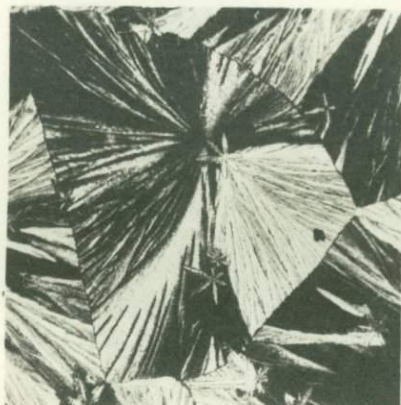
О сплавах некоторых галлонидных солей серебра и щелочных металлов.



№ 7. 5% КВг. Ув. 70.



№ 8. 25% КВг. Ув. 200



№ 9. 32% КВг. Ув. 250.



№ 10. 40% КВг. Ув. 250.



№ 11. 45% КВг. Ув. 250.



№ 12. 50% КВг. Ув. 200.

Объ андезитовой лавы изъ окрестностей г. Чегетъ-Джора въ Балкаріи, на Кавказѣ.

В. Залѣскаго.

Матеріаломъ для даннаго изслѣдованія послужили нѣсколько образцовъ лавы, собранные Д. С. Бѣлянкинымъ во время его экскурсіи по Балкаріи и Бизингіи въ 1914 году и переданные мнѣ, за что, равно какъ за нѣкоторые указанія и совѣты, приношу ему свою искреннюю благодарность. Въ своей работѣ подъ заголовкомъ: „Новѣйшія изверженныя породы третичнаго возраста“, Д. С. Бѣлянкинъ о выходахъ этой лавы, говоритъ слѣдующее: „Главный выходъ образуетъ небольшое лавовое плато на восточномъ краю перевальной сѣдловины изъ долины р. Чайнашки въ долину р. Гюдро-су. Въ долину Чайнашки это плато обрывается отвѣсной стѣной, подъ которой находятся нагроможденія изъ крупныхъ обломковъ лавы. Лава чернаго или сѣраго цвѣта, краснѣющая при вывѣтриваніи, по наружному виду она вполне напоминаетъ лавы Казбека. Разбита плитняковой грубо горизонтальной отдѣльностью.

Второй выходъ той же лавы нѣсколько къ западу отъ перваго въ истокахъ р. Гюдро-су. Несмотря на то, что выходъ коренной, онъ почти не возвышается надъ плоской травянистой поверхностью перевальной сѣдловины. Третій выходъ лавы близъ перевала съ Чайнашки въ долину Кучмесу: только обломки лавы; коренное мѣсторожденіе скрыто, вѣроятно здѣсь же подъ растительнымъ слоемъ“.

Эту лаву изучалъ раньше В. В. Дубянской; образцы Дубянскаго происходили изъ осыпи подъ первымъ изъ упомянутыхъ мѣсторожденій.

Въ своей статьѣ „Изъ лѣтнихъ поѣздокъ въ 1911 и 1912 г.г. (Варшава, 1913)“ В. В. довольно подробно описываетъ микроскопическіе признаки лавы. На основаніи химическаго анализа ея, впрочемъ не совсѣмъ полнаго, онъ относитъ Балкарскую лаву къ щелочно-земельнымъ андезито-тефритамъ.

По наружному виду лава представляетъ изъ себя породу сѣраго или чернаго цвѣта, то плотнаго, то пористаго строенія съ рѣдкими вкрапленниками полевого шпата и пироксена, покрытую мѣстами красной коркой вывѣтриванія (см. фиг. 1).

Подъ микроскопомъ можно наблюдать въ общемъ довольно рѣзко выраженную гіалопилитовую структуру основной массы съ микролитами полевого шпата, пироксена и зернами магнетита. Въ нѣкоторыхъ шлифахъ встрѣчаются участки флюидальнаго строенія, на что указываетъ и В. В. Дубянской (см. фиг. 2 и 3).

Вкрапленники состоятъ изъ кристалловъ полевого шпата и пироксена. Мѣстами можно наблюдать желѣзистые продукты разложенія біотита и апатитъ.

Пироксенъ среди кристаллическихъ выдѣленій встрѣчается почти такъ же часто, какъ и полевой шпатъ. Размѣры и формы отдѣльныхъ индивидовъ очень разнообразны. Степень идиоморфности для обоихъ минераловъ довольно высокая. Въ пироксенахъ иногда попадаются включенія стекла съ газовыми пузырьками; не рѣдки волнистое погасаніе и сдвиги однѣхъ частей относительно другихъ.

Всѣ вкрапленники пироксена безцвѣтны; большинство ихъ съ сравнительно слабымъ двупреломленіемъ; только незначительная часть зеренъ обнаруживаетъ яркую поляризационную окраску отъ желтой до синей. Преобладаетъ ромбическій пироксенъ.

При изслѣдованіи пироксеновъ на универсальномъ столикѣ Федорова во многихъ случаяхъ получались данныя, не вполне отвѣчающія нормальнымъ пироксенамъ.

Для ромбическихъ пироксеновъ, съ прямымъ погасаніемъ относительно трещинъ спайности, результаты получились вполне опредѣленные, подтверждающіе ромбическую систему кристалловъ, что можно видѣть изъ слѣдующихъ измѣреній:

1) $Cn_g = 0^\circ$; уголъ между плоскостью оптическихъ осей $n_g n_p$ и плоскостью призматической спайности равенъ 48° ; $2V = -78^\circ$, и 2) $Cn_g = 0^\circ$; уголъ $n_g n_p$: (110) $46\frac{1}{2}$ и $2V = -62^\circ$. Приведенныя цифры свидѣтельствуютъ о принадлежности данныхъ вкрапленниковъ гиперстену, что согласуется съ опредѣленіемъ ромбическаго пироксена Кавказскихъ лавъ, приводимымъ у проф. Ф. Ю. Левинсона-Лессинга ¹⁾ и у К. И. Тимофѣева ²⁾.

Для другихъ кристалловъ пироксена, дающихъ при изслѣдованіи на плоскомъ столикѣ косое погасаніе, большей частью съ угломъ 14, 15 градусовъ, относительно трещинъ, располагающихся иногда параллельно между собою, иногда же сдвинутыхъ довольно значительно относительно другъ друга, получились данныя, собранныя въ слѣдующей таблицѣ:

Cn_g	Уголъ между $n_g n_p$ и спайностью	$2V$
$7\frac{1}{2}^\circ$	62°	
$0^\circ - 3^\circ$	$67^\circ - 85^\circ$	
$9^\circ; 7^\circ; 3\frac{1}{2}^\circ$	66°	— 48°
$3\frac{1}{2}^\circ$	50°	— 65°
5°	45°	— 76°
$2\frac{1}{2}^\circ; 7\frac{1}{2}^\circ$	$75^\circ; 66^\circ$	— 85°
$3^\circ; 5^\circ; 5^\circ; 13^\circ$	$53^\circ; 48^\circ; 55^\circ; 63^\circ$	— 85°
30°	50°	+ 57°
47°	46°	+ 47°

Расхождение данныхъ для одного и того же кристалла объясняется несовершенствомъ спайности.

Три нижнія строчки таблицы относятся къ кристалламъ съ яркой поляризаціонной окраской.

¹⁾ Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингъ. Вулканы и лавы Центрального Кавказа. Штр. 1913.

²⁾ Ежегодникъ по Геол. и минер. Россіи. Т. XIV, вып. 6. К. Тимофѣевъ. Къ петрографіи Центрального Кавказа.

Изъ этой таблички видно, что уголъ Sp_g въ большинствѣ случаевъ очень невеликъ; что уголъ между плоскостью оптическихъ осей и плоскостью спайности (если исключить углы въ 45° и 50° , отличающіеся отъ обычнаго почти въ предѣлахъ ошибки наблюденія) сильно уклоняется отъ нормальнаго угла въ $43\frac{1}{2}^\circ$, и что знакъ угла оптическихъ осей (за исключеніемъ двухъ послѣднихъ зеренъ) отвѣчаетъ ромбическому пироксену. Объяснить вполне опредѣленно такіе результаты измѣреній я въ данное время не могу, но думаю, что здѣсь возможны слѣдующія предположенія: или мы здѣсь имѣемъ не спайность по призмѣ, а трещины отдѣльности; тогда не имѣя возможности изъ приведенныхъ данныхъ заключать о наличіи косога погасанія и основываясь на знакѣ угла опт. осей, надо признать принадлежность этихъ кристалловъ ромбическому пироксену; или же, считая ихъ ромбическими, слѣдуетъ допустить нѣкоторую сдвинутость оптическаго эллипсоида, благодаря чему измѣнилась ориентировка плоскости спайности относительно плоскости оптическихъ осей. Также не исключена возможность того, что мы имѣемъ здѣсь особый родъ моноклиническихъ пироксеновъ съ малыми углами погасанія. Особый случай представляютъ изъ себя данныя таблицы, приведенныя на третьей строкѣ снизу, изъ которыхъ видно, что и Sp_g и уг. между плоскостями являются здѣсь близкими къ нормальнымъ и характернымъ для діопсида, между тѣмъ, какъ и въ этомъ случаѣ характеръ минерала отрицательный.

Результаты измѣренія, приведенные въ двухъ нижнихъ строкахъ таблички, опредѣленно указываютъ на принадлежность кристалловъ пироксена съ яркой поляризаціонной окраской къ авгитовому ряду, вѣроятно діопсиду.

Вкрапленники полевого шпата, принадлежащіе плагіоклазу, образуютъ бѣльшей частью двойники, иногда полисинтетическіе. Часто встрѣчаются зональные кристаллы съ волнистымъ погасаніемъ. Нѣкоторые плагіоклазы сильно разложены, причемъ продукты разложенія въ видѣ точечныхъ выдѣленій темно-сѣраго цвѣта образуютъ кайму вокругъ сохранившагося ядра, иногда достигающую значительной ве-

личины (см. фиг. 3 и 4). Вѣроятно, подобное явленіе имѣютъ въ виду Мельниковъ¹⁾ и Дубянской въ своихъ работахъ, говоря о сѣтчатой структурѣ плагіоклазовъ.

Результаты изслѣдованія вкрапленникозъ плагіоклаза на универсальномъ столикѣ получились слѣдующіе:

$$B \begin{cases} n_g & . & . & . & . & 41 \\ n_p & . & . & . & . & 73 \\ n_m & . & . & . & . & 54 \end{cases} \quad 2V = +76$$

Периклиновый законъ, плагіоклазъ около № 60 Лабрадоръ.

$$B \begin{cases} n_g & . & . & . & . & 39,5 \\ n_p & . & . & . & . & 60 \\ n_m & . & . & . & . & 66 \end{cases} \quad 2V = +79$$

Альбитовый законъ, плагіоклазъ № 85. Битовнитъ. По углу оптич. осей—лабрадоръ-битовнитъ № 61.

$$B \begin{cases} n_g & . & . & . & . & 43 \\ n_p & . & . & . & . & 59 \\ n_m & . & . & . & . & 64 \end{cases} \quad 2V = +81$$

Альбитовый законъ, плагіоклазъ № 88. По углу оптич. осей—лабрадоръ-битовнитъ № 63.

$$B \begin{cases} n_g & . & . & . & . & 75^{1/2} \\ n_p & . & . & . & . & 36^{1/2} \\ n_m & . & . & . & . & 58 \end{cases} \quad 2V = +85$$

Карлсбадскій законъ, лабрадоръ № 50.

$$B \begin{cases} n_g & . & . & . & . & 79 \\ n_p & . & . & . & . & 65 \\ n_m & . & . & . & . & 28 \end{cases} \quad 2V = +82$$

Двойникъ 3. La Roc Tourné, № 67. Погасаніе \perp РМ отъ + 30° (ядро) до + 15° (край): лабрадоръ.

¹⁾ Записки Импер. Птгр. Минералог. Об-ва 1891 г. 28. М. П. Мельниковъ. Петрографическія замѣтки.

Какъ можно видѣть изъ приведенныхъ данныхъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ получается довольно значительное расхожденіе между номерами плагіоклазовъ, взятыхъ по двойниковой діаграммѣ и по углу опт. осей. Также и проекція двойниковой оси не всегда попадаетъ точно на двойниковыя кривыя, что, можетъ быть, происходитъ въ силу нѣкоторой зональности вкрапленниковъ, на что указываетъ Тимофѣевъ.

Во всякомъ случаѣ, эти данныя, вмѣстѣ со слѣдующими, полученными также на универсальномъ столикѣ для угловъ погасанія въ разрѣзахъ \perp РМ: 30° , 28° , $30^{1/2^\circ}$, 20° , $32^{1/2^\circ}$, 24° , позволяютъ установить, что плагіоклазы вкрапленниковъ данной породы принадлежатъ лабрадору и лабрадоръ-битовниту.

Химическій анализъ лавы далъ слѣдующіе результаты:

		Эквивал. колич.	
SiO ₂ 62,50		
TiO ₂ 0,53		
Al ₂ O ₃ 17,19	SiO ₂	1,0508
Fe ₂ O ₃ 1,21	TiO ₂	0,0067
FeO 3,40	Al ₂ O ₃	0,1700
MnO 0,11	Fe ₂ O ₃	0,0076
MgO 2,63	FeO	0,0491
CaO 4,88	MgO	0,0662
Na ₂ O 3,57	CaO	0,0878
K ₂ O 3,26	Na ₂ O	0,0580
H ₂ O 0,09	K ₂ O	0,0350
Потеря прок. 0,27		
Окисл. FeO при пр. 0,37		
Сумма	100,01		

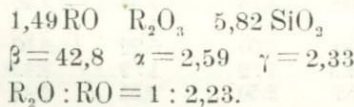
Магматическая характеристика:

$$\begin{aligned}
 &29,61 \overline{RO} \quad 17,76 R_2O_3 \quad 105,8 SiO_2 \\
 &1,667 RO \quad R_2O_3 \quad 5,95 SiO_2; \\
 &\beta = 45; \quad \alpha = 2,54; \quad \gamma = 2,22; \\
 &R_2O : RO = 1 : 2,18.
 \end{aligned}$$

И по минералогическому составу, и по магматической формулѣ лава эта совершенно подходитъ къ Казбекскому типу андезитовъ, установленному Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингомъ, т. е. къ дацитовою вѣтви андезитоваго семейства. Это ясно вытекаетъ изъ сравненія данныхъ анализа со среднимъ анализомъ Казбекскихъ андезитовъ, вычисленнымъ Д. С. Бѣлянкинымъ ¹⁾.

		Эквивал. колич.			
SiO ₂ 63,23				
TiO ₂ 0,51	SiO ₂	. . . 1,062	}	1,0684
Al ₂ O ₃ 16,97	TiO ₂	. . . 0,0064		
Fe ₂ O ₂ 2,52	Al ₂ O ₃	. . . 0,1676	}	0,1835
FeO 2,52	Fe ₂ O ₃	. . . 0,0159		
MnO 0,08	FeO	. . . 0,0352	}	0,1894
MgO 2,51	MgO	. . . 0,0632		
CaO 5,06	CaO	. . . 0,0910	}	0,2744
Na ₂ O 3,95	Na ₂ O	. . . 0,0642		
K ₂ O 1,95	K ₂ O	. . . 0,0208	}	0,0850
Пот. прок.	. . . 0,87				
Сумма	. . . 100,17				

Магматическая формула:



Изъ отдѣльныхъ Казбекскихъ породъ эта лава особенно близка къ лавамъ Чхери № 1 ²⁾ и 3³⁾ и къ андезиту съ ство съ лавой Хорисара и лавой главной сопки Непискало, Цхоаръ-Корта ⁴⁾. Также въ общемъ имѣетъ большое сход-

¹⁾ Извѣстія Птгр. Политехн. Инст. 1914. Т. XXI. Д. Бѣлянкинъ. Къ изученію новѣйш. изверж. горн. породъ Казбека и его окрестностей.

²⁾ Матеріалы для Геолог. Россіи 27. 1904. Левинсонъ-Лессинга Геол. изслѣдов. въ масс. и отрог. Казбека.

³⁾ Изслѣдованія по теоретич. петрограф. Ф. Ю. Левинсонъ-Лессинга.

⁴⁾ Извѣст. Политехн. Инст. 1914. Т. XXI. Д. Бѣлянкинъ. Къ изуч. нов. изв. пор. Казбека и его окр.

ство съ лавой Хорисара и лавой главной сопки Непискало, отнесенными Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингомъ къ андезито-дацитамъ.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены для сравненія анализы этихъ породъ.

	Лава съ Чхери № 1.	Лава съ Чхери № 3.	Андезитъ съ Цхоарь- Корта.	Потокъ съ Хорисара № 23.	Главная сопка Непискало.	Верховье р. Лиахвы № 17.
Аналитики	Левин- сонъ-Лес- сингъ и Севастья- новъ.	Левин- сонъ-Лес- сингъ и Крик- мейеръ.	Преобра- женскій.	Моро- зовъ.	Лебе- девъ.	Тимо- фѣевъ.
SiO ₂ . . .	62,37	63,61	60,96	62,38	61,57	61,37
TiO ₂ . . .	—	—	0,89	0,16	1,12	—
Al ₂ O ₃ . . .	18,10	17,64	16,12	17,38	15,86	19,81
Fe ₂ O ₃ . . .	0,48	1,81	2,68	3,91	4,96	0,48
FeO . . .	3,15	2,09	2,08	0,90	3,33	3,94
MnO . . .	—	—	сл.	—	—	—
MgO . . .	3,28	3,19	2,33	3,51	2,51	2,06
CaO . . .	4,94	5,22	6,49	5,15	3,93	4,67
Na ₂ O . . .	4,32	4,70	4,88	4,52	4,05	4,64
K ₂ O . . .	3,10	1,28	2,08	1,97	2,78	2,21
H ₂ O . . .	—	—	0,18	0,06	0,21	—
Пот. прок.	0,32	0,57	0,56	0,10	0,45	0,81
Сумма	100,06	100,11	99,25	100,47	100,77	99,98
RO . . .	1,72	1,60	1,73	1,44	1,46	1,40
R ₂ O ₃ . . .	1	1	1	1	1	1
SiO ₂ . . .	5,62	5,90	6,00	5,22	5,50	5,30
R ₂ O : RO	1 : 2	1 : 2,3	1 : 2	1 : 2	1 : 1,9	—
α . . .	2,38	2,52	2,50	2,35	2,44	2,40

Близко подходит она и къ лавѣ съ верховьевъ р. Лиахвы, описанной у Тимофѣева.

Если сравнить ее съ лавами районовъ Кавказа, изслѣдованныхъ проф. Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ, то можно замѣтить, что отъ лавъ Кельскаго плато она отличается меньшимъ содержаніемъ окисловъ типа RO и большей кислотностью, что видно изъ сравненія магмат. формулъ.

Лава съ Нарванъ-Хоха: 1.5 RO R₂O₃ 4.7 SiO₂; α = 2,08; R₂O : RO = 1 : 3,3.

Лава Балкарин 1.66 RO R₂O₃ 5.95 SiO₂; α = 2,54; R₂O : RO = 1 : 2,18.

Отъ лавъ Магландори и Эримани, отнесенныхъ проф. Левинсонъ-Лессингомъ къ трахи-дацитамъ, ее отличаетъ меньшая кислотность и иное отношеніе $\overline{RO} : R_2O_3$.

Магм. формула лавы потока у Магландори: $1,34 RO R_2O_3 5,98 SiO_2$; $\alpha = 2,78$; $R_2O : RO = 1 : 1,9$.

Отъ Гудауръ-Млетскихъ лавъ, принадлежащихъ къ андезито-базальтовому типу (магм. фор. одной изъ нихъ: $2,2 RO. R_2O_3 . 4,9 SiO_2$; $\alpha = 1,90$; $R_2O : RO = 1 : 4,1$) отличается всѣми тѣми признаками, на основаніи которыхъ проф. Левинсонъ-Лессингъ и установилъ въ андезитовомъ семействѣ двѣ переходныхъ вѣтви противоположнаго направленія: андезито-базальты и андезито-дациты.

При сравненіи минералогическаго состава изслѣдуемой лавы съ лавами упоминавшихся районовъ, можно замѣтить, что характеръ вкрапленниковъ плагіоклаза ближе всего приближается къ вкрапленникамъ Гудаурскихъ лавъ: и тамъ и здѣсь преобладаетъ лабрадоръ - битовнитъ. Если же попытаться выяснитъ составъ плагіоклаза основной массы, то расхожденіе этихъ двухъ типовъ лавъ вырисовуется рельефно и въ отношеніи минералогическаго состава. Если пересчитать натръ и известь, содержащіяся въ Балкарской лавѣ, на альбитъ и анортитъ, то получимъ слѣдующее: $3,57\% Na_2O$ отвѣчаетъ 30% альбита и $4,88\% CaO = 24\%$ анортита, что даетъ составъ плагіоклаза съ 45% анортита, т. е. лабрадоръ-андезинъ. Слѣдовательно плагіоклазовые микролиты ни въ коемъ случаѣ не могутъ быть основнѣе послѣдняго, фактически же они вѣроятно будутъ кислѣе, благодаря выдѣленію въ первой стадіи кристаллизаціи значительно болѣе основного плагіоклаза, чѣмъ это отвѣчаетъ общему составу породы. Отсюда видно, что составъ плагіоклазовъ основной массы изслѣдуемой лавы и Гудаурской, гдѣ онъ установленъ Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингомъ, какъ лабрадоръ-битовнитъ и лабрадоръ съ минимальнымъ содержаніемъ анортитовой части въ 60% , будетъ уже различнымъ, и въ первомъ случаѣ онъ будетъ уже совпадать съ составомъ микролитовъ болѣе кислыхъ лавъ, чѣмъ Гудаурскія,

т. е. андезитовъ дацитової вѣтви, гдѣ онъ обычно отвѣчаетъ андезину. Такъ какъ по взгляду проф. Левинсонъ-Лессинга: „главное различіе между кислыми лавами андезито-дацитової и дацитової группы съ одной стороны и основными лавами андезито-базальтової группы съ другой заключается въ характерѣ полевыхъ шпатовъ основной массы, а не вкрапленниковъ“, то вышеприведенныя разсужденія могутъ служить лишнимъ подтвержденіемъ принадлежности данной лавы къ группѣ андезито-дацитовъ съ одной стороны, съ другой же являются иллюстраціей приведеннаго положенія въ его обобщенной формѣ (см. стр. 255 В. и Л. Ц. К.), т. к. опредѣленіе лавы какъ андезито-дацита и на основаніи всѣхъ остальныхъ признаковъ врядъ ли можетъ вызвать сомнѣніе.

Въ одномъ изъ зональныхъ плагиоклазовъ (см. выше результаты измѣренія на унив. стол.) уголь погасанія въ разрѣзѣ \perp РМ былъ опредѣленъ въ ядрѣ 30° , въ наружной зонѣ 15° ; послѣднее отвѣчаетъ андезину; такимъ образомъ, составъ внѣшней зоны вкрапленника отвѣчаетъ составу плагиоклаза основной массы, — явленіе, которое проф. Левинсонъ-Лессингъ считаетъ правиломъ при нормальномъ нарастаніи зональныхъ вкрапленниковъ.

Съ андезитами Казбека лаву изъ окрестност. г. Чегеть-Джора сближаетъ также и та склонность къ кристаллизаціонной дифференціаціи, которую отмѣтилъ для первыхъ Д. С. Бѣлянкинъ въ своей работѣ, „Къ изуч. нов. изв. горн. пор. Казб. и его окрестн.“.

Въ описываемой породѣ вкрапленники состоятъ главнымъ образомъ изъ плагиоклаза съ содерж. SiO_2 — 53% , maxim. 55% , и ромбическаго пироксена, составъ котораго, судя по результату оптическаго изслѣдованія и сходству породъ можно принять приблизительно одинаковымъ съ составомъ пироксена, изъ приведенной выше лавы съ верховьевъ рѣки Ліяхвы, выдѣленнаго и проанализированнаго Тимофѣевымъ, для котораго онъ даетъ содержаніе $\text{SiO}_2 = 54,07\%$. Такимъ образомъ, содержаніе SiO_2 въ вкрапленникахъ не больше 55% , тогда какъ въ валовомъ анализѣ оно достигаетъ

62¹/₂%. Въ томъ же направленіи, очевидно, распределено и кали. Можетъ быть, не лишено интереса то обстоятельство, что вкрапленники по своему характеру отвѣчаютъ составу габбро.

При сравненіи лавы Балкаріи съ лавами Эльбрусского массива, средній анализъ которыхъ выведенъ мною изъ анализовъ, приведенныхъ Дубянскимъ въ его работѣ: „Къ петрографіи Эльбруса“, оказывается, что, хотя значительное количество изъ перечисленныхъ анализовъ относится по опредѣленію Дубянского къ андезито-дацитами, тѣмъ не менѣе, между его андезито-дацитами и Казбекско-Балкарскимъ типомъ этихъ породъ существуютъ весьма замѣтныя расхожденія.

Средній составъ Эль- брусской лавы.		Эквив. кол.		
SiO ₂	66,89			
TiO ₂	0,66	SiO ₂	1,115	} 1,1232
Al ₂ O ₃	16,68	TiO ₂	0,0082	
Fe ₂ O ₃	2,03	Al ₂ O ₃	0,1635	} 0,1762
FeO	1,36	Fe ₂ O ₃	0,0127	
MnO	0,19	FeO	0,0188	} 0,1216
MgO	1,61	MgO	0,0402	
CaO	3,51	CaO	0,0626	} 0,2211
NaO ₂	4,11	Na ₂ O	0,0663	
KO ₂	3,12	K ₂ O	0,0332	} 0,0995
H ₂ O	0,30			
Прот. прок.	0,94			
<hr/>				
101,40				

Магматическая характеристика:

$$22,11 \bar{R}O \quad 17,62 R_2O_3 \quad 112,32 SiO_2$$

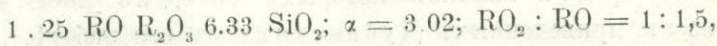
$$1,254 \bar{R}O \quad R_2O_3 \quad 6,374 SiO_2;$$

$$R_2O : RO = 1 : 1,2;$$

$$\beta = 35,3; \quad \alpha = 3; \quad \gamma = 2,82.$$

TiO₂ взято изъ 4 анализовъ; MnO—изъ 4; Fe₂O₃, FeO, K₂O, Na₂O изъ 21; H₂O и потеря при прокалив.—изъ 18 анализовъ;

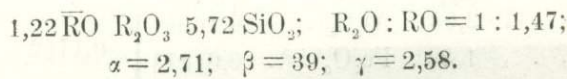
остальное—изъ 27. Какъ можно видѣть изъ приведенной магмат. характеристики, средній составъ Эльбрусскихъ лавъ ближе всего подходитъ къ составу дацита, магмат. формула котораго, взятая изъ таблицъ Левинсона-Лессинга и Бѣлянкина, совершенно совпадаетъ съ Эльбрусской:



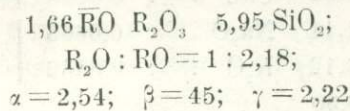
на что указываетъ и самъ Дубянской при выводѣ среднихъ анализовъ по отдѣльнымъ районамъ Эльбруса.

Если разсматривать только ту группу Эльбрусскихъ породъ, которая относится Дубянскимъ къ андезито-дацитамъ, то и тогда различіе между ними и андезито-дацитомъ Балкаріи оказывается довольно значительнымъ.

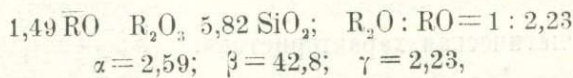
Одинъ изъ случаевъ, наиболѣе подходящихъ къ Казбекскимъ андезито-дацитамъ, мы имѣемъ у Дубянскаго въ анализѣ XXIV изъ его таблицы, гдѣ магматическая формула породы слагается изъ слѣдующихъ цифръ:



Сравнивая ее съ магматической формулой Балкарской лавы:

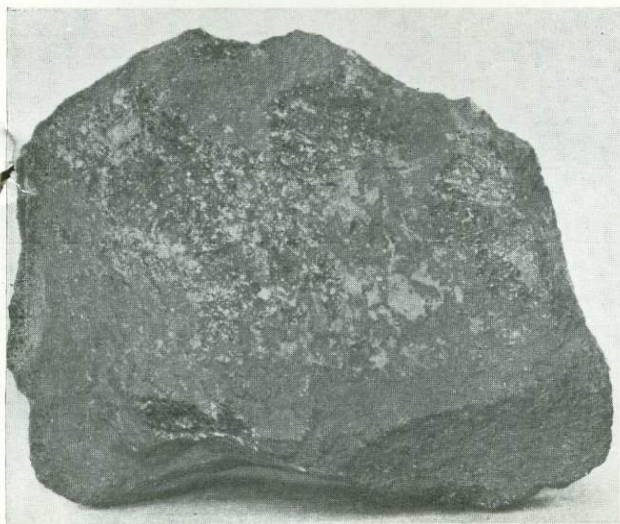


и средняго анализа Казбекскаго андезито-дацита:



можно видѣть, что и въ отношеніи кислотности, и по степени щелочности, все же Эльбрусская порода замѣтно отличается отъ Казбекскаго и отъ Балкарскаго типа андезито-дацитовъ.

Б. В. Залѣскій. Обѣ андезитовой лавѣ изъ окрестностей г. Чегетъ-Джора въ Балкаріи, на Кавказѣ.



Фиг. 2.

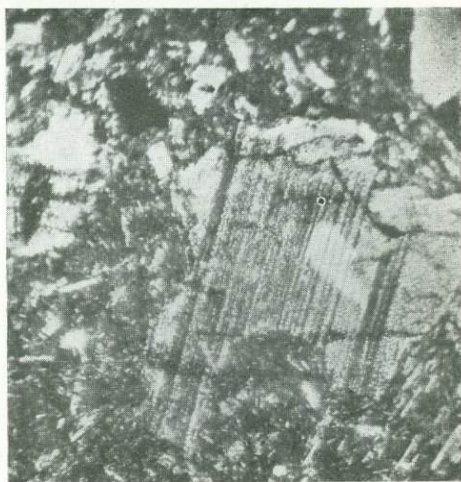
Микроструктура лавы. (Простой свѣт.).

Фиг. 1. Образецъ лавы, покрытый красной коркой вывѣтриванія. Темныя мѣста — части, съ которыхъ корка отбита.

Фиг. 3 и 4 — детали микроструктуры.



Фиг. 3. Въ серединѣ сильно разложившійся кристаллъ полев. шпата съ уцѣлѣвшимъ ядромъ. Снято въ простомъ свѣтѣ.



Фиг. 4. Тотъ-же кристаллъ въ поляриз. свѣтѣ, при большемъ увеличеніи. Ясно видна сохранившаяся полисинтетическая двойниковая штриховка.

Образованіе коллоидальнаго катализатора при дѣйствіи свѣта.

В. А. Кистяковскаго.

Коллоидальное состояніе вещества интересуеъ не только химиковъ, но и минералоговъ и петрографовъ. Условія, при которыхъ образуются въ природѣ коллоидальныя вещества, въ большинствѣ случаевъ намъ не извѣстны. Только лабораторное изученіе вопроса объ образованіи коллоидальныхъ веществъ можетъ насъ приблизить къ теоретическому выясненію этихъ условій. Описанные ниже факты относятся къ новымъ, еще мало изученнымъ случаямъ образованія коллоидальныхъ веществъ подѣ влияніемъ свѣта.

Изучая въ 1899 году свѣточувствительность водныхъ растворовъ желѣзистосинеродистаго и желѣзосинеродистаго калия, чтобы ускорить, наблюденныя на свѣту, процессы возстановленія и окисленія этихъ солей, я прибавилъ перекиси водорода ¹⁾. Можно было ожидать, что на свѣту ускорится также процессъ разложенія самой перекиси водорода. Опытъ вполне подтвердилъ мои предположенія. Растворы, содержащія перекись водорода и небольшія количества упомянутыхъ солей желѣза, закипали на прямомъ солнечномъ свѣту, благодаря бурному выдѣленію кислорода отъ разложенія перекиси водорода. Я былъ крайне удивленъ, когда

¹⁾ H_2O_2 , какъ извѣстно, является не только окислителемъ, но и возстановителемъ, напримѣръ, при дѣйствіи на $KMnO_4$.

замѣтилъ, что послѣ прекращенія дѣйствія прямого солнечнаго свѣта, продолжалось энергичное выдѣленіе кислорода; оно происходило съ той же энергіей, какъ будто дѣйствіе прямого солнечнаго свѣта не прекращалось. Для выясненія вопроса: имѣло ли здѣсь мѣсто свѣтовое послѣдѣйствіе или не было ли выдѣленіе кислорода результатомъ простого пересыщенія воднаго раствора газообразнымъ кислородомъ, пришлось приступить къ систематическому изученію самого процесса разложенія перекиси водорода.

Для химическаго анализа перекиси водорода я выбралъ титрованіе ея марганцовокислымъ калиемъ. Въ растворахъ, содержащихъ K_4FeCy_6 , при этомъ, конечно, титровалась и послѣдняя соль; однако вычислить концентрацію перекиси водорода было не трудно, вводя поправку на то количество марганцовокислаго калия, которое шло на титрованіе желѣзистосинеродистой соли. Въ приведенныхъ ниже случаяхъ поправка эта не превышала шести десятыхъ кубическаго сантиметра. Эта незначительная поправка не требовала очень точнаго знанія концентраціи желтой соли (очевидно, что 1%, ошибки въ величинѣ концентраціи соответствовали максимумъ 0,006 куб. сант. $KMnO_4$) и позволяла пренебречь измѣненіемъ концентраціи желтой соли на свѣту. Послѣднее обстоятельство, конечно, было провѣрено отдѣльнымъ опытомъ.

Въ началѣ изслѣдованія пришлось отыскивать условія для регулярнаго теченія процесса разложенія H_2O_2 ; только большимъ числомъ предварительныхъ опытовъ удалось выяснить, что при опредѣленномъ соотношеніи концентрацій желтой и красной синеродистыхъ солей (отношеніе приблизительно — какъ одинъ въ десяти, больше K_4FeCy_6) скорость реакціи разложенія перекиси водорода $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ слѣдуетъ простѣйшей формулѣ:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

гдѣ a отвѣчаетъ начальной концентраціи перекиси водорода; $a-x$ соответствуетъ концентраціи къ времени t ; ka началь-

ная скорость реакции, т. е. k соответствует, такъ называемой, константѣ химической реакции. При интегрированіи послѣдняго уравненія получается:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{a}{a-x}$$

Въ дальнѣйшемъ насъ интересуютъ не абсолютныя величины k , а только ихъ измѣненіе отъ одного случая къ другому, поэтому въ таблицахъ приведены величины K , вычисленныя согласно уравненію:

$$K = \frac{1}{t} \log._{10} \frac{a}{a-x}$$

Очевидно, что $k = 2,3026 K$.

Т а б л и ц а I.

t время въ ми- нутахъ.	$a-x$ число кубическ. сант. марган- цовок. калия	$K \cdot 10^5$	t время въ ми- нутахъ.	$a-x$ число кубическ. сант. марган- цовок. калия.	$K \cdot 10^5$
<i>Опытъ въ темнотѣ:</i>			<i>На свѣту ¹⁾:</i>		
0	18,45	—	0	—	17,85
74	16,9	51	1	10,8	15,40
99	16,55	48	2	16,7	14,35
141	15,74	49	3	35,7	11,08
			4	40	10,48
			5	50,3	9,00
			6	55,1	8,34
			7	58,1	8,10
			<i>Въ темнотѣ ²⁾:</i>		
			8	71,3	6,70
			9	91,7	5,25
			10	116,3	3,80
			11	137,3	2,78

Данныя таблицы I могутъ служить примѣромъ теченія реакции разложенія перекиси водорода въ темнотѣ и на свѣту.

¹⁾ Свѣтъ дуговой электрической лампы.

²⁾ Лампа погашена на 59-ой минутѣ.

Начальная концентрація перекиси водорода въ приведенныхъ опытахъ была около 0,1 нормальной (0,34⁰/о); концентр. K_4FeCu_6 была 0,014 эквивалентъ нормальной и концентрація K_3FeCu_6 была 0,002 эквивалентъ нормальной. Температура растворовъ была 25°. Титрованіе растворовъ, реакцій протекавшихъ въ темнотѣ, производилось такимъ образомъ, что, на время отбиранія пипеткой раствора, слегка приподнималась затемнявшая комнату занавѣсъ (затемнѣніе фотографической комнаты). Термостатъ помѣщался въ отдаленной отъ окна части комнаты, а у самого окна, гдѣ помѣщался приборъ для титрованія, производился анализъ. Во избѣжаніе вліянія свѣта, все же проникавшаго въ темную комнату, сосуды съ свѣточувствительными растворами были тщательно окутаны стаціономъ и закрыты каучуковыми колпачками. Растворъ отбирался пипеткой, капилляръ которой просовывался сквозь небольшой разрѣзь въ каучуковомъ колпачкѣ. По вынутіи капилляра пипетки, этотъ разрѣзь въ силу упругости каучука замыкался и не давалъ возможности проникнуть даже слѣдамъ свѣта внутрь сосуда.

Изъ данныхъ таблицы I съ ясностью вырисовывается свѣтовое послѣдствіе: послѣ 7-го титрованія электрическая дуговая лампа была погашена, а разложеніе H_2O_2 шло съ той же скоростью, какъ и на свѣту, т. е. почти въ 12 разъ скорѣе, чѣмъ въ темнотѣ.

Оставалось для полного доказательства свѣтового послѣдствія попытаться непродолжительнымъ и сильнымъ освѣщеніемъ ускорить реакцію разложенія перекиси водорода. Условія были благоприятны: былъ мѣсяць іюль и стояли прекрасные солнечные дни. Всѣхъ измѣреній здѣсь приводить мы не будемъ, какъ примѣръ выпишемъ ¹⁾ № 3 и № 5 (см. табл. II). Концентраціи K_4FeCu_6 и K_3FeCu_6 и H_2O_2 мало отличались отъ таковыхъ предыдущихъ опытовъ (табл. I).

¹⁾ Часть измѣреній константъ разложенія H_2O_2 опубликована въ Zeit. für ph. Chemie XXXV, стр. 421, 1900 г.

Т а б л и ц а П.

№ 3.

№ 5.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>K.10⁵</i>	<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>K.10⁵</i>
<i>Въ темнотѣ, температур. 22°</i>			<i>Въ темнотѣ, температура 22°</i>		
0	15,30	—	0	15,35	—
82	14,35	34	75,5	14,21	30
<i>Одну минуту растворъ освѣщался прямымъ солнечнымъ свѣтомъ.</i>			<i>Растворъ одну минуту освѣщался прямымъ солнечнымъ свѣтомъ.</i>		
<i>Въ темнотѣ, температура 22°</i>			<i>Въ темнотѣ, температура 22°</i>		
0	10,35	—	0	9,65	—
10,2	8,90	640	11,8	7,90	740
30,2	6,43	680	27	5,99	770
55,2	4,52	650	52	4,01	730
90	2,31	720	89	2,05	780

Данныя таблицы II показываютъ, что достаточно одной минуты освѣщенія прямымъ солнечнымъ свѣтомъ, чтобы скорость реакціи разложенія H_2O_2 (въ присутствіи комплексныхъ синеродистыхъ солей желѣза) возросла болѣе чѣмъ въ 20 разъ. Прибавимъ, что послѣ освѣщенія, какъ и до освѣщенія, тщательно закутанные станиолемъ, сосуды съ реагирующей смѣсью помѣщались въ закрытые термостаты и выжидалось достаточное время для того, чтобы растворъ принялъ температуру термостата. Титрованіе производилось со всеми необходимыми предосторожностями (какъ раньше), чтобы во время отбирания раствора пипеткой свѣтъ не проникалъ въ сосудъ съ свѣточувствительной смѣсью.

Оставалось рѣшить вопросъ: не связано ли свѣтовое послѣдствіе, столь рѣзко обрисовывающееся изъ данныхъ табл. II, съ временнымъ повышеніемъ температуры при освѣщеніи прямымъ солнечнымъ свѣтомъ. Для этого былъ произведенъ рядъ опытовъ; приводимъ здѣсь только № 8 и № 10 (см. табл. III). Эти опыты опять-таки производились въ темной фотографической комнатѣ. Сосуды съ свѣточувствительными жидкостями закутывались станиолемъ и закрывались каучуковыми запорами, какъ описано раньше, такъ

что во время отбирания пипеткой жидкости свѣтъ почти не проникалъ внутрь сосудовъ.

Т а б л и ц а III.

№ 8.

№ 10.

Въ темнотѣ, температура 21°—20°.			Въ темнотѣ, температура 21°—20°.			Температура.	
<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>K.10⁵</i>	Время.	<i>t</i>	<i>a-x</i>		<i>K.10⁵</i>
0	37,84	—	12 час. 54 м.	—	38,2	—	21°
120	35,20	26	2 час. 53 м.	119	35,5	27	21°
240	33,12	24	3 час. 13 м. <i>Сосудъ съ растворомъ перенесенъ въ термостатъ съ температурой 31°.</i>				
300	32,16	24	3 час. 33 м.	—	34,10	—	31°
1300	22,8	17	4 час. 36,2 м.	63,2	31,42	58	31°
			5 час. 52 м.	139	28,62	61	31,2°
1304	22,8	17	<i>Въ 5 час. 52 м. съ нѣск. секундами сосудъ съ растворомъ перенесенъ въ термостатъ съ 21°.</i>				
1308	22,6		На слѣдующій день (утро):				
			10 час. 42 м.	1010	19,00	18	20°
			10 час. 47 м.	1015	18,85		20°

Изъ данныхъ таблицы III видно, что при повышеніи температуры на 10 градусовъ, скорость химической реакціи, какъ это часто наблюдается, возрастаетъ приблизительно въ два раза. Послѣдующее охлажденіе до первоначальной температуры возвращаетъ реакцію почти къ прежней скорости. Меньшая величина константы № 10 послѣ нагрѣванія согласуется съ данными параллельнаго опыта № 8 и говоритъ только о томъ, что за ночь, отдѣлявшую конецъ реакціи отъ ея начальной стадіи, температура термостата могла упасть ниже 20° и, что въ данныхъ условіяхъ, реакція вообще могла протекать съ замедленіемъ. Во всякомъ случаѣ, данныя опыта № 8 и № 10, а также и другихъ, здѣсь не приведенныхъ ¹⁾, исключаютъ возможность замѣтнаго тепло-

¹⁾ См. Ibid.

вого послѣдствія. Аналогичными изслѣдованіями были устранены и другія возможные причины послѣдствія: щелочная или кислая реакція смѣси и т. п.

На основаніи полученныхъ данныхъ оставалось признать причиной свѣтового послѣдствія—образованіе на свѣту въ изучаемыхъ растворахъ какого-то новаго вещества (катализатора), ускорявшаго разложеніе перекиси водорода. Мнѣ было извѣстно своеобразное дѣйствіе коллоидальныхъ растворовъ на химическія реакціи, и я пришелъ въ 1899 г. къ слѣдующему выводу, который переписываю ¹⁾ дословно:

„Причину своеобразнаго ускоренія химической реакціи должно искать въ образованіи на свѣту изъ K_4FeCu_6 и K_3FeCu_6 катализатора (по всей вѣроятности коллоидальнаго вещества), который сохраняется и послѣ прекращенія дѣйствія свѣта“.

Мои опыты были повторены въ 1907 г. F. Weigert ²⁾ который подтвердилъ найденные мной факты. Въ 1911 году Лозанскій проф. I. Amap, изучая дѣйствіе свѣта на желтую и красную синеродистыя соли, высказывается определенно въ пользу моего предположенія о коллоидальномъ катализаторѣ ³⁾; онъ пишетъ о явленіяхъ, наблюдаемыхъ въ растворахъ красной синеродистой соли, подвергнутыхъ дѣйствію свѣта:

„Весьма вѣроятно, что эта „фотофаза“ какъ разъ отвѣчаетъ коллоидальному катализатору, существованіе котораго предположилъ В. Кистяковский“.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ мнѣ удалось приобрести для лабораторіи Физической Химіи Петроградскаго Политехническаго Института ультрамикроскопъ и получить такимъ образомъ возможность рѣшить вопросъ объ образованіи фотоколлоида непосредственнымъ наблюденіемъ растворовъ въ ячейкѣ бюретки ультрамикроскопа. Одновременно съ изученіемъ растворовъ въ ультрамикроскопѣ я повторилъ

¹⁾ Тамъ же, стр. 439.

²⁾ Ann. der Phys. XXIV, 261, (1907).

³⁾ Zeit. für Chemie und Industrie der Kolloide. VIII, 14, (1911).

нѣкоторые изъ моихъ опытовъ 1899 г. для того, чтобы убѣдиться въ ихъ воспроизводимости ¹⁾).

Источникомъ свѣта для новыхъ опытовъ служила большая ртутно-кварцевая электрическая лампа, т. е. обычный лабораторный источникъ ультрафіолетовыхъ лучей. Растворы во время ихъ освѣщенія помѣщались въ плоскихъ чашкахъ на разстояніи 10—15 сантиметровъ отъ источника свѣта. Составъ растворовъ былъ почти тотъ же, что и въ приведенныхъ выше опытахъ 1899 г. Отличіе новыхъ опытовъ состояло только въ томъ, что къ растворамъ еще прибавлялось ничтожное количество щелочи (около 0,004 куб. сант. 1⁰/₁₀ раствора КНО на 1 куб. сант. смѣси). Предварительныя изслѣдованія 1899 г. показали, что въ присутствіи ничтожнаго количества ѣдкой щелочи реакція протекаетъ регулярнѣе. Роль этой щелочи, по всей вѣроятности, сводится къ нейтрализаціи углекислоты, всегда находящейся въ растворахъ.

Изъ таблицы IV видно, что реакція разложенія перекиси водорода, несмотря на измѣненіе источника свѣта (см. № 2 и № 3), несмотря на то, что освѣщался растворъ только однѣхъ солей до прибавленія перекиси водорода, снова протекаетъ по той же схемѣ и снова наблюдается характерное свѣтовое послѣдѣйствіе. Уменьшеніе абсолютной величины константы разложенія H_2O_2 согласовалось съ тѣмъ, что температура новыхъ опытовъ была ниже, чѣмъ опытовъ 1899 г., именно 17° вмѣсто 25°—20°. Изъ новыхъ данныхъ можно сдѣлать выводъ, который мной былъ подмѣченъ уже въ 1899 году, что достаточно сильный источникъ свѣта ²⁾, при достаточномъ промежуткѣ времени (этимъ объясняется необходимость промежутка въ 10 минутъ при освѣщеніи кварцевой лампой и только одной минуты для солнечнаго свѣта), приводитъ къ образованію нѣкотораго предѣльнаго количества катализатора, которое затѣмъ отъ дальнѣйшаго освѣщенія мало возрастаетъ.

¹⁾ Позволю себѣ и здѣсь поблагодарить В. И. Тихомирова, въ сотрудничествѣ съ которымъ мной произведены изслѣдованія послѣдняго времени.

²⁾ Содержащій часть спектра, вызывающую данную фотохимическую реакцію.

Таблица IV.

№ 1 (1912 г.).

№ 3.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>K. 10⁵</i>	Темпе- ратура.	<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>K. 10⁵</i>	Темпе- ратура.
<i>Въ темнотѣ:</i>							
0	22,30	—	17°	0	22,96	—	17°
120	21,13	19	"	119	21,82	19	"
210	20,70	16	16,8°	180	21,00	21	16,8°
283	20,12	17	"				
440	19,18	15	"				
1325	11,26	22	17,1°				
1335	11,11	23	"				
				<i>Посль освѣщенія раствора въ теченіе 10 минутъ кварцевой лампой.</i>			
№ 2.				<i>Въ темнотѣ:</i>			
<i>Растворъ солей, еще не содер- жавшій перекиси водорода, былъ освѣщенъ 10 минутъ, затѣмъ прилита H₂O₂.</i>							
0	22,16	—	17°	0	18,54	—	17°
42	14,75	420	"	60	12,00	320	16,8°
49	13,05	470	"	91	9,32	330	"
102	5,84	570	"	120	7,68	320	"
106	5,57	570	"	150	6,40	310	"
180	2,45	530	16,8°	210	4,36	300	"
				213	4,30	300	"

Данныя таблицы IV убѣждаютъ въ полной воспроизводимости ранѣе наблюденныхъ фактовъ. Было поставлено также нѣсколько опытовъ, чтобы изучить отношеніе самой перекиси водорода къ дѣйствию свѣта и такимъ образомъ показать, что не сама перекись водорода, а красная и желтая синеродистыя соли являются источникомъ свѣтового послѣдствія.

Изъ данныхъ таблицы V видно, что при новыхъ опытахъ намъ удалось подобрать такіе сосуды и настолько очистить ихъ стѣнки (продолжительнымъ — около получаса — обмываніемъ водянымъ паромъ), что даже по прошествіи полутора сутокъ не наблюдалось замѣтнаго разложенія перекиси водорода (см. № 4, табл. V). Изъ данныхъ № 5 видно, что предварительное освѣщеніе раствора H₂O₂ въ теченіе 10 минутъ, въ отсутствіи синеродистыхъ солей желѣза,

не ускоряет замѣтно ея разложенія. Опыты № 6 и 7 той-же таблицы отличаются отъ № 5 и 6 только тѣмъ, что къ раствору перекиси водорода было прибавлено немного ѣдкаго кали. Въ такихъ условіяхъ наблюдается медленное разложеніе перекиси водорода, но скорость реакціи одна и та же какъ въ темнотѣ, такъ и въ случаѣ предварительнаго освѣщенія въ теченіе 10 минутъ.

Т а б л и ц а V.

Температура опыта 17°.

№ 4. Растворъ H_2O_2 въ темнотѣ.		№ 5 Растворъ H_2O_2 освѣщенъ 10 ми- нутъ кварцевой лампой.		№ 6. Растворъ H_2O_2 содержащій 0,04% KNO_3 .		№ 7. Растворъ H_2O_2 , содержащій 0,04% KNO_3 , какъ № 5.	
t	a-x	t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	18,80	0	18,55	0	17,98	0	17,95
112	18,78	80	18,48	78	17,90	76	17,91
2135	18,80	2170	18,40	2165	16,66	2160	16,52

Данныя таблицы V совмѣстно съ данными предыдущихъ таблицъ не оставляютъ сомнѣнія въ томъ, что причиной свѣтового послѣдствія являются химическія измѣненія синеродистыхъ солей желѣза. Оставалось теперь попытаться отыскать, образующійся на свѣту катализаторъ, при помощи ультрамикроскопа.

Растворы, содержащіе перекись водорода, подъ ультрамикроскопомъ изучать нельзя, ибо выдѣляющіеся пузырьки кислорода являются въ свѣтовомъ конусѣ ультрамикроскопа яркими очагами свѣта, ослѣпляющими глазъ и не дающими возможности увидѣть ультрамикроскопическія частицы. Оставалось изучить реакціонныя смѣси только послѣ продолжительнаго ихъ храненія, послѣ разложенія послѣднихъ слѣдовъ перекиси водорода. Такіе растворы, изученные въ ультрамикроскопѣ, ничего характернаго не обнаружили;

было только замѣчено увеличеніе числа свѣтящихся точекъ, обычно наблюдаемыхъ въ растворахъ желтой и красной соли. Были ли эти точки—новый фотоколлоидъ, или онѣ являлись продуктами простого разложенія солей желѣза перекисью водорода, рѣшить было не возможно. Пришлось перейти къ систематическому изученію какъ растворовъ солей, такъ и ихъ смѣсей.

Въ растворахъ красной соли (K_3FeCu_6), при концентраціи близкой къ 0,1%, помѣщенныхъ въ кварцевой ячейкѣ ультрамикроскопа, по прошествіи 10—20 секундъ, появляется сначала мало замѣтный, а затѣмъ, черезъ нѣсколько секундъ, роскошный свѣтящійся конусъ. Вматриваясь въ него, легко отличить, что весь конусъ состоитъ изъ большого числа свѣтящихся точекъ, находящихся въ непрерывномъ движеніи (Броуново движеніе). Объясняется это явленіе тѣмъ, что въ ячейкѣ ультрамикроскопа, освѣщаемой яркимъ пучкомъ свѣта отъ дуговой лампы, какъ разъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ проходитъ этотъ пучекъ, образуется подъ вліяніемъ свѣта фотоколлоидъ. Убѣдиться въ этомъ очень легко, такъ какъ достаточно небольшого толчка по бюреткѣ ультрамикроскопа и свѣтящійся конусъ исчезаетъ, благодаря его сдвигу въ неосвѣщенное и поэтому невидимое глазомъ наблюдателя пространство, а въ новомъ растворѣ черезъ тѣ же 10—20 секундъ появляется новый—вновь образовавшійся—конусъ. Опытъ этотъ крайне просто воспроизводится; онъ мной былъ демонстрированъ въ разное время многимъ лицамъ. Единственная предосторожность, которую должно соблюдать, кромѣ обычныхъ необходимыхъ при всѣхъ ультрамикроскопическихъ изслѣдованіяхъ, это крайняя чистота бюретки ультрамикроскопа; бюретка ультрамикроскопа, въ которой предварительно былъ разбавленный растворъ кислоты, требуетъ очень продолжительнаго промыванія ¹⁾.

Очень простымъ приѣмомъ удастся доказать, что въ данномъ случаѣ образованіе фотоколлоида принадлежитъ къ

¹⁾ Благодаря неправильной формѣ и, въ особенности, благодаря расширенію въ мѣстѣ ячейки съ кварцевыми стеклами, бюретка ультрамикроскопа промывается труднѣе, чѣмъ обычныя шпетки и бюретки.

типичнымъ фотохимическимъ реакціямъ. Оказалось, что достаточно пучекъ свѣта отъ вольтовой дуги ультрамикроскопа, раньше чѣмъ онъ попадетъ въ ячейку съ K_3FeCu_6 , пропустить черезъ слой толщиной въ 2 или 3 сантиметра того же раствора K_3FeCu_6 , чтобы больше не образовалось свѣтящагося конуса. Общая сила свѣта отъ прохожденія черезъ 0,1% растворъ K_3FeCu_6 при этомъ сравнительно мало измѣняется, но поглощается, согласно извѣстному фотохимическому закону ¹⁾, какъ разъ та часть спектра, которая вызываетъ фотохимическую реакцію, слѣдовательно въ ячейку ультрамикроскопа попадутъ только лучи свѣта не дѣйствующие химически на K_3FeCu_6 .

Дальнѣйшее изученіе вновь открытаго фотоколлоида показало, что врядъ ли ему должно быть приписываемо уско-ряющее дѣйствіе на реакцію разложенія перекиси водорода. Оказалось, что процессъ образованія фотоколлоида красной соли, повидимому, относится къ обратимымъ фотохимическимъ реакціямъ. Въ темнотѣ фотоколлоидъ исчезаетъ, ибо при новомъ освѣщеніи ячейки ультрамикроскопа, при полномъ соблюденіи условій отсутствія ея сдвига, на мѣстѣ раньше бывшаго свѣтового конуса, его больше не наблюдается. Многократнымъ изученіемъ явленія исчезанія фотоколлоида можно было прийти къ выводу, что его исчезаніе происходитъ не путемъ распространенія частицъ фотоколлоида въ остальной неосвѣщенной массѣ раствора. Слѣдовательно, исчезаніе фотоколлоида въ темнотѣ можно объяснять тѣмъ, что онъ устойчивъ только на свѣту. Было также найдено, что фотоколлоидъ красной соли отличается крайней чувствительностью къ слѣдамъ многихъ электролитовъ: достаточно присутствія въ растворѣ красной соли 0,001% сѣрной кислоты, чтобы образованія фотоколлоида не наблюдалось; 0,01% растворъ K_4FeCu_6 производитъ то же дѣйствіе; замѣтно задерживаютъ образованіе коллоида квасцы; нейтральныя соли, на-примѣръ, хлористый калий и натрій, также бертолетова соль

¹⁾ См. Учебникъ Фотохиміи И. Плотникова. Joh. Plotnikow. «Photochemie», изд. W. Knapp, стр. 68.

сравнительно мало вліяють на процесъ образованія фотоколлоида. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что каталитическія дѣйствія на процесъ разложенія перекиси водорода принадлежатъ не данному фотоколлоиду.

При изученіи растворовъ желтой соли (K_4FeCu_6) мнѣ не удалось отыскать какого-либо замѣтнаго подѣ ультрамикроскопомъ фотоколлоида.

При изученіи смѣсей желтой и красной соли удалось подмѣтить въ ультрамикроскопѣ сравнительно медленное образованіе болѣе яркихъ точекъ, повидимому принадлежащихъ болѣе устойчивому фотоколлоиду. Этому вторичному фотоколлоиду весьма вѣроятно принадлежитъ каталитическое дѣйствіе на перекись водорода. Трудно точно указать химическій составъ образующихся фотоколлоидовъ, однако ихъ какъ бы послѣдовательное появленіе ¹⁾ говоритъ за то, что неизвѣстное намъ химическое соединеніе, отвѣчающее фотоколлоиду красной соли, въ присутствіи желтой соли, подвергается дальнѣйшему измѣненію, превращаясь окончательно въ сравнительно устойчивое соединеніе. Окончательнымъ продуктомъ разложенія желтой и красной соли, извѣстнымъ въ коллоидальномъ состояніи, является гидратъ окиси желѣза. Гидратъ окиси желѣза разлагаетъ энергично перекись водорода и слѣдовательно получается большая вѣроятность, что свѣтовое послѣдствіе вызывается коллоидомъ, составъ котораго отвѣчаетъ гидрату окиси желѣза.

Выводы:

1) Открытое въ 1899 г. своеобразное свѣтовое послѣдствіе заставило насъ сдѣлать предположеніе объ образованіи на свѣту изъ смѣсей K_3FeCu_6 и K_4FeCu_6 коллоидальнаго вещества катализатора.

2) Позднѣйшія изслѣдованія при помощи ультрамикроскопа показали, что въ разбавленныхъ растворахъ K_3FeCu_6 при дѣйствіи свѣта образуется коллоидъ. Это красивое явленіе можно сравнительно легко продемонстрировать.

¹⁾ Таково мое впечатлѣніе отъ многократныхъ наблюденій.

3) Наблюденный фотоколлоидъ красной соли въ темнотѣ не устойчивъ и крайне чувствителенъ къ многимъ химическимъ реагентамъ, задерживающимъ его образованіе.

4) Въ смѣсяхъ обѣихъ синеродистыхъ солей желѣза, при дѣйствіи свѣта, также наблюдается образованіе фотоколлоида; общій характеръ процесса таковъ, что можно признать новый фотоколлоидъ болѣе устойчивымъ продуктомъ измѣненія фотоколлоида красной соли. Составъ устойчиваго фотоколлоида, по всей вѣроятности, близокъ къ гидрату окиси желѣза, поэтому онъ вызываетъ каталитическое разложеніе перекиси водорода. Образованіемъ его на свѣту объясняется также свѣтовое послѣдѣйствіе, т. е. значительная скорость разложенія перекиси водорода въ смѣсяхъ комплексныхъ солей желѣза, наблюдаемая послѣ прекращенія дѣйствія свѣта.

Петроградъ.

7 марта 1915 г.

Лабораторія Физической Химіи
Политехническаго Института.

О сплавахъ теллура съ сурьмой.

Н. С. Константинова и В. И. Смирнова.

Сплавы теллура съ сурьмой впервые были болѣе подробно изучены Fay и Ashley ¹⁾.

Въ методикѣ этой работы обращаетъ вниманіе то обстоятельство, что авторы брали для опредѣленія температуръ застыванія очень небольшія количества сплавовъ (около 20 граммъ).

Сплавы были приготовлены въ фарфоровыхъ тигляхъ подъ слоемъ угольнаго порошка. Температуры застыванія опредѣлены термоэлементомъ, соединеннымъ съ гальванометромъ типа d'Arsonval'я.

На основаніи диаграммы плавкости авторы пришли къ слѣдующимъ заключеніямъ.

Теллуридъ состава Sb_2Te_3 даетъ эвтектику съ избыткомъ теллура, причемъ остановки при 420° наблюдаются при всѣхъ сплавахъ отъ 60% до 100% теллура. При прибавленіи же сурьмы теллуридъ даетъ также минимумъ плавкости. Но этотъ минимумъ, по мнѣнію авторовъ, не является эвтектикой, такъ какъ не наблюдалось вторичныхъ эвтектическихъ остановокъ для сплавовъ въ области отъ 0 до 60% теллура. Поэтому авторы считаютъ установленнымъ изоморфизмъ сурьмы и теллурида.

Для подтвержденія своихъ заключеній Fay и Ashley изслѣдовали микроскопически структуру всѣхъ сплавовъ. При приготовленіи образцовъ были встрѣчены значительныя затрудненія вслѣдствіе того, что составляющія сплава обладаютъ очень ясно выраженной способностью образовывать

¹⁾ Fay a. Ashley. American Chem. Journ. 27, 95 (1902 г.).

плоскости скольжения. Вследствие этого почти не удается получить ровную поверхность шлифа без мелких углублений. Процесс травления также потребовал значительной затраты усилий. Обычные вытравители, азотная, соляная кислоты и йод не давали достаточно определенной картины. После ряда предварительных испытаний Fay и Ashley нашли, что травление всего лучше производится электролизом в эфирном растворе хлористого водорода или аммиака.

Приложенные к статье снимки микрофотографии сплавов в области от 60 до 100% теллура наглядно подтверждают результаты термического анализа. Для теллурида Sb_2Te_3 получена вполне однородная структура. В сплавах же более богатых теллуromъ весьма ясно наблюдается большее или меньшее количество эвтектики. Что же касается сплавов с содержанием от 0 до 60% теллура, то авторы не дали их микрофотографий и ограничились только указанием, что и эти сплавы имеют однородную структуру. Исключением был сплав в 5% теллура, в котором ясно можно было наблюдать выделение мелких зерен теллурида на поле чистой сурьмы.

Таким образом, согласно исследованию Fay и Ashley сплавы теллура с сурьмой представляют очень редкий и интересный пример полного изоморфизма между одним из компонентов и образуемым им соединением.

В 1906 г. появилось исследование этих же сплавов, произведенное Pélabon'омъ. В своей статье онъ указывает, что смеси этих металлов плавятся при температурах не выше 620° и дают однородные жидкости. Кривая застывания этих сплавов с несомненностью подтверждает образование соединения состава Sb_2Te_3 . По обе стороны этого соединения наблюдаются два минимума температур плавления. Один отвечает жидкости, у которой состав близок формуле Sb_3Te , другой представляет эвтектику состава близкого к $SbTe_{10}$. Таким образом, Pélabon не высказывается определенно относительно природы первого минимума.

¹⁾ H. Pélabon. Comptes Rendus de l'Acad. d. sc. CXLII, 207, (1906).

Однако, какъ уже было указано, Гау и Ashley работали съ очень небольшими количествами сплавовъ и имѣли гальванометръ малой чувствительности, вслѣдствіе чего при быстромъ охлажденіи могли не замѣтить вторичныхъ остановокъ. Кромѣ того нѣкоторая неопредѣленность результатовъ изученія структуры заставляетъ считать выводы авторовъ не вполне убѣдительными.

Вслѣдствіе этихъ обстоятельствъ по предложенію проф. Н. С. Курнакова первоначально однимъ изъ насъ была изслѣдована діаграмма плавкости этихъ сплавовъ, а затѣмъ совместно была изучена ихъ структура.

Для приготовления сплавовъ были взяты чистый теллуръ и сурьма отъ Кальбаума. Приняты были всѣ предосторожности, чтобы во время приготовления образцовъ не происходило улетучиванія и окисленія. Для плавленія мы пользовались криптольными печами. Сначала въ графитовомъ тиглѣ плавилась смѣсь KCl и LiCl въ равныхъ количествахъ, затѣмъ постепенно вводились навѣски металловъ, причемъ общій вѣсъ сплава былъ всегда около 60 граммъ. Въ жидкой и перемѣшанный сплавъ опускалась платино-родіевая термо-

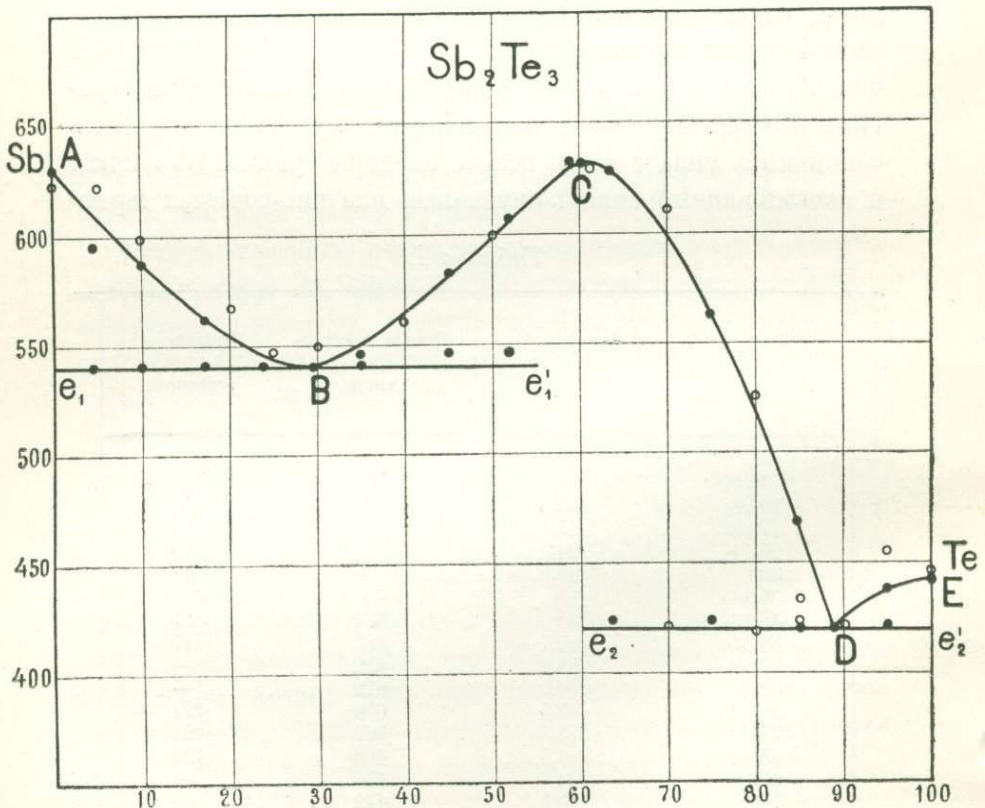
Таблица 1.

Вѣсовые % Te	Атомные % Te	Начало кристал- лизациіи.	Вторичныя остановки.
4,98	4,7	595	540
10,88	10,3	589	542
17,88	17	561	540
25,14	24	—	540
30,6	29,3	—	540
36,4	35	543	540
46,53	45	584	547
53,61	52,1	607	547
60,26	58,8	622	—
61,44	60,0	622	—
64,92	63,5	616	424
75,63	74,5	561	423
85,30	84,5	468	421
95,10	94,8	436	—
100	100	442	—

пара. Для измѣренія температуръ затвердѣванія служилъ регистрирующій приборъ проф. Н. С. Курнакова. Чувствительность прибора была подобрана такъ, что одно дѣленіе шкалы равнялось 2.1° . Основными температурами для градуировки прибора служили температуры плавленія Zn— 419° и Sb— 631° .

Въ таблицѣ I собраны результаты пиromетрическихъ наблюдений. Въ первомъ столбцѣ помѣщены вѣсовые проценты теллура, во второмъ—атомные проценты, въ третьемъ—температуры выдѣленія первыхъ кристалловъ, въ четвертомъ—вторичныя остановки.

На основаніи этихъ данныхъ вычерчена кривая плавкости, помѣщенная на чертежѣ I.



Фиг. 1.

Діаграмма весьма ясно дѣлится на три вѣтви. Первая *AB* соотвѣтствуетъ выдѣленію кристалловъ сурьмы, вторая *BCD* выдѣленію соединенія состава Sb_2Te_3 , причемъ это соединеніе, повидимому, образуетъ небольшой концентрации твердый растворъ съ избыткомъ сурьмы, такъ какъ замѣчается разница въ отношеніи къ вытравителю вѣшнихъ и центральныхъ частей кристалловъ. Эвтектическія остановки при 540° идутъ непрерывно отъ сурьмы приблизительно до 55% *Te*. Точно также соединеніе даетъ непрерывную эвтектику съ избыткомъ теллура. По вѣтви *DE* выдѣляется теллуръ. Что же касается температуръ выдѣленія первыхъ кристалловъ, то въ общемъ онѣ совпадаютъ съ данными *Pélabon'a* и *Fay* и *Ashley*'я. Слѣдуетъ однако замѣтить, что вслѣдствіе большой склонности сурьмы и теллурида къ переохлажденію, всѣ наблюдаемыя температуры, повидимому, нѣсколько ниже истинныхъ.

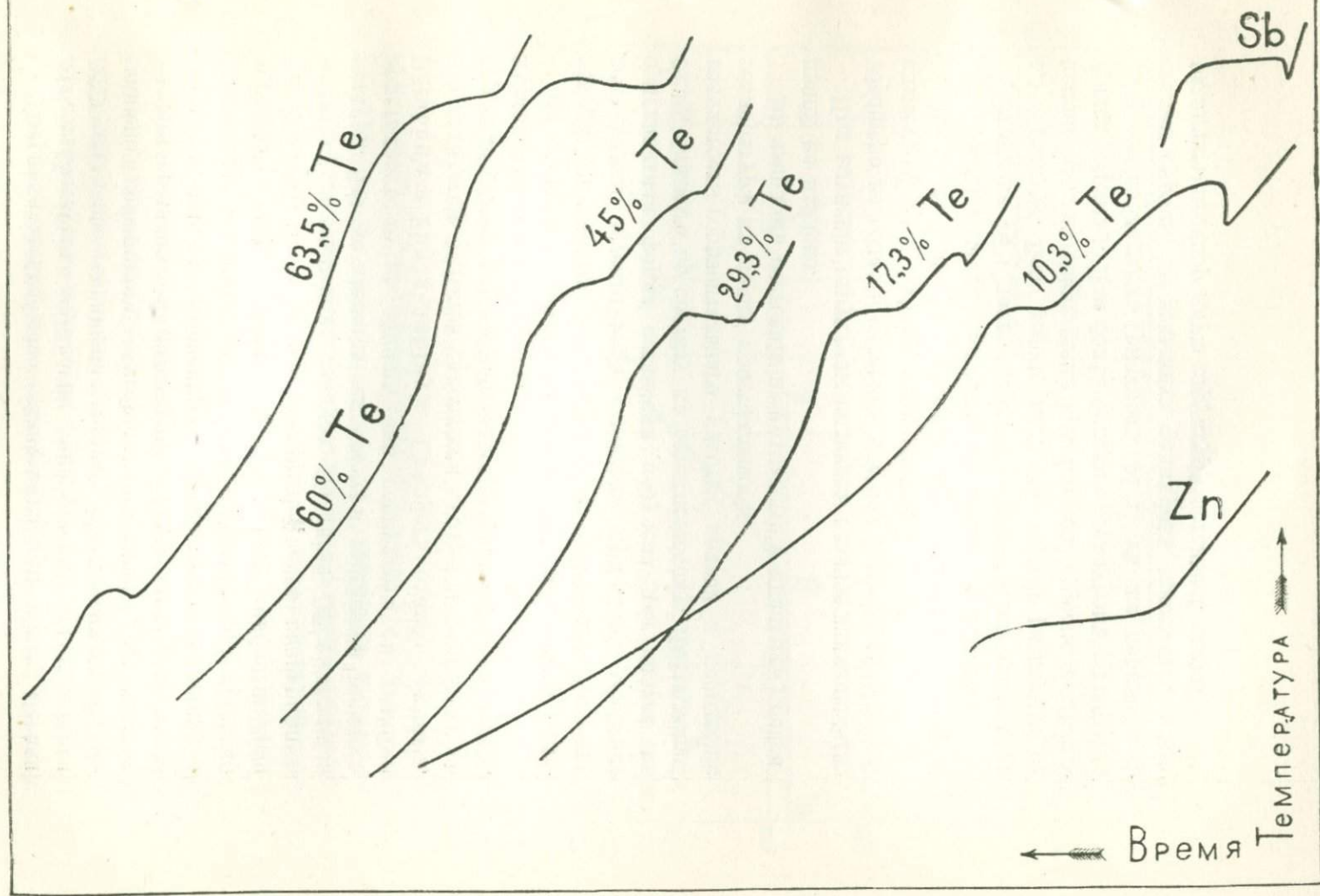
На чертежѣ II приведены нѣкоторыя изъ кривыхъ охлажденія, полученныя регистрирующимъ приборомъ. На нихъ ясно видны эвтектическія остановки при 540° . Особенно оригинальная форма остановки получена для сплава въ 29.3% близкаго по составу къ эвтектическому. Наблюдалась волнистость горизонтальнаго участка кривой и повышеніе температуры къ концу кристаллизаціи.

Въ твердомъ состояніи при охлажденіи никакихъ превращеній не найдено.

При изученіи структуры сплавовъ главное вниманіе было обращено на область сплавовъ, которые должны быть по заключенію *Fay* и *Ashley* однородными.

Оказалось, что при быстромъ дѣйствіи азотной кислотой 1:1 травленіе даетъ удовлетворительные результаты.

Рисунокъ № 1 даетъ картину затвердѣванія сплава въ 4,5% теллура. Ясно видно выдѣленіе сильно развитыхъ съ неправильными очертаніями кристалловъ сурьмы, выдѣляющихся первыми. Для болѣе богатаго теллуromъ сплава (въ 10%) мы наблюдаемъ (рисунокъ № 2) тѣ же первые кристаллы сурьмы, но меньшихъ размѣровъ, кромѣ того можно различить неоднородную структуру остальной части.



Фиг. 2.

Наиболѣе характерную картину даетъ сплавъ въ 29.3% отвѣчающій минимуму плавкости. Здѣсь не происходитъ одновременной кристаллизаціи обоихъ компонентовъ, какъ это наблюдается обычно для эвтектическихъ сплавовъ. Вслѣдствіе болѣе значительной способности сурьмы къ переохлажденію сначала выдѣляется одинъ теллуриды въ видѣ иголь, которыя достигаютъ очень значительныхъ размѣровъ, характеризуя этимъ большую скорость кристаллизаціи теллурида. Вдоль выдѣлившихся кристалловъ соединенія отлагается почти чистая сурьма. И только въ тѣхъ частяхъ сплава, гдѣ произошло переохлажденіе и теллурида, одновременно кристаллизуются оба компонента въ видѣ различной формы многогранниковъ. Такой своеобразный ходъ кристаллизаціи выражается въ волнообразной формѣ остановки на кривой охлажденія данного сплава.

На рисункѣ № 4 (46% теллура) видно выдѣленіе первыхъ кристалловъ теллурида и находящейся между ними эвтектики. Рисунокъ № 5 даетъ однородную картину затвердѣванія соединенія. При 70% теллура (рисунокъ № 6) размѣры кристалловъ соединенія становятся меньше, пространство между ними заполняется эвтектикой, ясно различимой про болѣшемъ увеличеніи.

Необходимо замѣтить, что при быстромъ охлажденіи и намъ приходилось наблюдать почти однородную структуру сплавовъ въ 20 — 30% теллура. Это обстоятельство слѣдуетъ, вѣроятно, объяснить способностью этихъ сплавовъ давать коллоидальные твердые растворы.

Петроградскій Политехническій Институтъ.
Лабораторія Общей Химіи.

27 марта 1915 года.

Н. КОНСТАНТИНОВЪ и В. СМІРНОВЪ.

Сплавы теллура и висмута.



4,5% Te



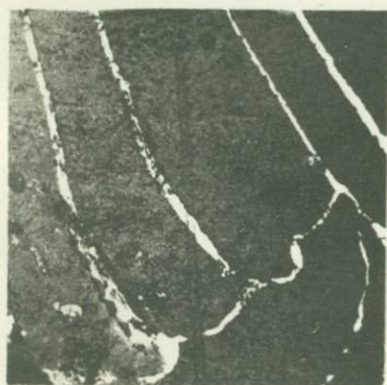
10% Te



29,3% Te



46,5% Te



60% Te



70% Te

О вліяніи скорости охладженія на твердость и микроструктуру эвтектических смѣсей.

Н. С. Курнакова и А. Н. Ахназарова.

Зависимость между твердостью и составомъ двойныхъ металлическихъ сплавовъ слѣдуетъ считать въ общихъ чертахъ вполне установленной.

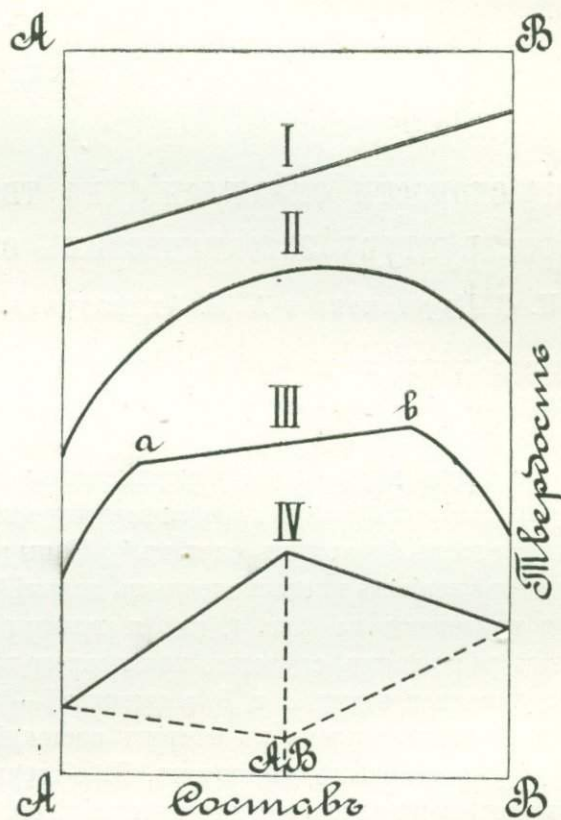
Въ 1908 г. были опредѣлены основные типы діаграммъ, комбинаціями которыхъ исчерпываются всевозможные случаи измѣненія твердости бинарныхъ системъ¹⁾. Типы эти нашли полное подтвержденіе въ многочисленныхъ дальнѣйшихъ работахъ²⁾ и приведены на фиг. 1, гдѣ діаграммы I—IV соответствуютъ различнымъ случаямъ химическаго взаимодействія между компонентами *A* и *B*, а именно: I—механической смѣси обоихъ металловъ въ чистомъ состояніи, II—непрерывному ряду твердыхъ растворовъ, III—твердымъ растворамъ съ разрывомъ сплошности въ интервалѣ *ab*, IV—образованію опредѣленнаго химическаго соединенія *AB*.

Какъ видно изъ приведенныхъ діаграммъ, эвтектическая точка механическихъ смѣсей не выдѣляется особыми свой-

¹⁾ Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Изв. Птгр. Политехн. Инст. 9, 393 (1908).

²⁾ Н. Курнаковъ, Н. Пушинъ и М. Сенковскій. Извѣстія Птгр. Политехн. Инстит. 13, 347 (1910).—И. Б. Вржесневскій. Извѣстія Птгр. Политехн. Инстит. 15, 385 (1911). Н. С. Курнаковъ и И. Вржесневскій. Извѣстія Птгр. Полит. Инстит. 15, 415 (1911).—Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Извѣстія Птгр. Политехн. Инстит. 19, 323 (1913).—Ж. Р. О. 45, 1004 (1913); Ж. Р. Х. О. 43, 752.—Н. Нагорновъ, С. Жемчужный и Н. Курнаковъ. Извѣстія Птгр. Политехн. Инстит. 13, 439 (1910).

ствами среди соседнихъ точекъ. Увеличение сопротивленія разрыву и твердости, наблюденное Робертсъ-Остеномъ ¹⁾ и А. В. Сапожниковымъ ²⁾ вмѣстѣ съ Я. Каневскимъ и



Фиг. 1.

М. Сахаровымъ, для эвтектической точки нѣкоторыхъ системъ въ свое время было объяснено ³⁾ внутренними натяженіями, появляющимися при быстрой совместной кристал-

¹⁾ Металлографическая Комиссія при И. Р. Техн. Обществѣ. Матеріалы для изученія металлографіи. Вып. 3, стр. 75.

²⁾ А. Сапожниковъ и Я. Каневскій. Ж. Р. Х. О. 38, 246 (1906); 39, 901 (1907) (свинецъ—сурьма).—А. Сапожниковъ и М. Сахаровъ. Ж. Р. Х. О. 40 (1908) 92, 95, (свинецъ—олово, алюминій—цинкъ).

³⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изв. Пггр. Политехн. Инст. 9, 393 (1908).

лизации смѣси металловъ и было высказано предположеніе, что эти внутреннія натяженія должны исчезнуть послѣ надлежащаго отжига, причемъ система должна придти въ устойчивое состояніе, характеризуемое приведенными типическими диаграммами. Дѣйствительно, работа А. И. Глазунова ¹⁾ и М. М. Матвѣева въ лабораторіи общей химіи Петроградскаго Политехническаго Института показала, что максимумъ твердости, наблюденный А. Сапожниковымъ ²⁾ въ эвтектической точкѣ системы кадмій—цинкъ, послѣ надлежащаго отжига исчезаетъ совершенно.

Такимъ образомъ оказалось, что эвтектическимъ смѣсямъ металловъ принадлежитъ способность закаливаться. Дальнѣйшему изученію этого любопытнаго свойства и посвящено настоящее изслѣдованіе. Съ этой цѣлью были избраны различные, возможно простѣйшіе примѣры двойныхъ сплавовъ, термическія діаграммы которыхъ характеризуются нахожденіемъ эвтектики. Нами были изучены слѣдующія металлическія системы:

- 1) Кадмій—серебро.
- 2) Серебро—мѣдь.
- 3) Золото—никкель.
- 4) Цинкъ—сурьма.

Послѣдній сплавъ обладаетъ болѣе сложной химической природой, по сравненію съ первыми тремя.

Изъ эвтектическихъ системъ, образованныхъ органическими соединеніями, мы взяли:

- 5) Камфору—нафталинъ.
- и 6) „ —парадибромбензолъ.

Ихъ термическій и микрографическій анализъ былъ произведенъ съ большою тщательностью въ нашей лабораторіи Н. Н. Ефремовымъ.

Методика нашей работы заключалась въ опредѣленіи твердости эвтектическихъ смѣсей въ зависимости отъ скорости охла-

¹⁾ А. И. Глазуновъ и М. М. Матвѣевъ. Изв. Птгр. Политехн. Инст. 19, 471 (1913).

ждения. Съ этой цѣлью были сдѣланы сравнительныя опредѣленія твердости (по методу Бринеля) и микроструктуры для образцовъ, полученныхъ при неодинаковой быстротѣ охлажденія.

Плавка велась въ криптольныхъ печахъ образца, выработанаго въ нашей лабораторіи, а также въ электрическихъ печахъ съ внѣшней обмоткой. Последнія готовились слѣдующимъ образомъ: графитовый тигель размѣра $6 \times 7,5$ см покрывался предварительно слоемъ азбестовой бумаги; на нее наматывались затѣмъ два изолированныхъ другъ отъ друга слоя никелевой проволоки діаметромъ въ 1 мм такъ, чтобы устранить короткое замыканіе тока. Сверху обмотки покрывалась толстымъ слоемъ азбестоваго тѣста. Такія печи медленно грѣются, но очень удобны для регулировки температуры нагрѣва, что было важно для надлежащаго охлажденія образцовъ. Въ нихъ готовились сплавы кадмія и цинка, а также цинка съ сурьмой. Отвѣшенныя количества металловъ (20—100 гр.) сплавлялись въ графитовыхъ тигляхъ, за исключеніемъ золота и никкеля, сплавы которыхъ готовились въ фарфоровыхъ тигляхъ, въ виду способности никкеля растворять углеродъ. Плавка всегда начиналась съ легкоплавкаго металла, чѣмъ избѣгался перегрѣвъ ванны

Для уменьшенія потерь отъ окисленія операціи сплавленія производились подъ слоемъ соотвѣтствующаго шлака. Для цинка съ сурьмой примѣнялась смѣсь хлористаго калия съ хлористымъ магніемъ (искусственный карналлитъ); сплавы серебра и мѣди готовились подъ смѣсью хлористыхъ калия и натрія; золота съ никкелемъ — подъ чистымъ хлористымъ баріемъ; наконецъ, для сплавовъ кадмія съ цинкомъ употребляли парафинъ. Общій угаръ колебался отъ 0,2% для золота съ никкелемъ и до 0,6% для цинка и сурьмы.

Каждый разъ нѣкоторая часть расплавленныхъ металловъ, послѣ тщательнаго перемѣшиванія фарфоровой палочкой, отливалась въ чугунныя формы, а остальное количество охлаждалось медленно.

Самое медленное охлажденіе устанавливалось слѣдующимъ путемъ: послѣ расплавленія металловъ, посред-

ствомъ регулированія реостата, находилась въ возможно узкихъ предѣлахъ сила тока, при прохожденіи котораго сплавы начинали застывать или плавиться. Тогда печь ставилась на охлажденіе при силѣ тока между найденными такимъ образомъ предѣльными величинами. Въ тигельныхъ печахъ съ внѣшней обмоткой застываніе образца шло при температурѣ достаточно близкой къ температурѣ плавленія и продолжалось около двухъ часовъ и болѣе. Такъ напри- мѣръ, эвтектика кадмія и цинка плавилась при 9 амперахъ, застывала быстро при 7 амперахъ; охлажденіе велось при 8 амперахъ. Въ криптольныхъ печахъ регулированіе температуры являлось болѣе затруднительнымъ; застываніе, при пониженной силѣ тока, продолжалось около часа и болѣе, послѣ чего токъ выключался и образецъ охлаждался вмѣстѣ съ печью до комнатной температуры.

Болѣе значительной или средней скорости засты- ванія сплавовъ достигали охлажденіемъ ихъ вмѣстѣ съ печью, но при этомъ токъ выключался совершенно. При этомъ имѣлось въ виду полученіе образцовъ съ болѣе мел- кой структурой, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ, но при та- кой скорости ихъ кристаллизаціи, при которой, по возмож- ности, не возникали бы внутреннія натяженія.

Нѣсколько труднѣе являлась задача приготовленія бы- стро охлажденныхъ образцовъ съ надлежащей закалкой. При этомъ было желательно получить возможно большее измельченіе зеренъ эвтектики, чтобы при увеличеніяхъ микро- скопа до 750 разъ достигалась примѣрно картина однород- ной фазы. Значительная скорость кристаллизаціи металловъ представляетъ вообще большія препятствія при полученіи металловъ въ такомъ измельченномъ состояніи.

Погруженіе расплавленной массы съ тиглемъ въ воду не дало хорошихъ результатовъ. Охлажденіе шло недостаточно быстро и равномѣрно, вслѣдствіе большой величины образца и ничтожной теплопроводности графита. Попытка выливать сплавы въ воду также оказалась неудачной; получались ма- ленькіе шарики или губки, не допускавшіе ихъ дальнѣйшее изученіе. Тогда пришлось обратиться къ отливкѣ меньшихъ

образцовъ въ толстостѣнные чугуныя формы, погруженныя въ смѣсь льда и соли. Результаты получились настолько удовлетворительные, что дальнѣйшая замѣна льда и соли другими охладителями оказалась ненужной, тѣмъ болѣе, что при высокихъ температурахъ плавленія металловъ имѣеть большее значеніе теплоемкость и теплопроводность среды, чѣмъ пониженіе ея температуры на много градусовъ.

Твердость, т. е. сопротивленіе, которое оказываетъ испытуемый предметъ проникновенію другого тѣла, является однимъ изъ самыхъ чувствительныхъ свойствъ, характеризующихъ составъ и физическое строеніе металловъ. Особенно чувствительнымъ является это свойство по отношенію къ тому напряженному состоянію вещества или ложному равновѣсію структурныхъ элементовъ, которое получается закалкой, т. е. быстрымъ охлажденіемъ съ нѣкоторой температуры, причемъ система приводится въ такія условія, когда дальнѣйшее теченіе физико-химическихъ процессовъ для перехода въ устойчивое состояніе становится невозможнымъ.

Съ другой стороны, твердость въ значительной мѣрѣ опредѣляетъ остальные физическія и механическія свойства металловъ (электропроводность, сопротивленіе разрыву и друг.). Естественно было поэтому характеризовать вліяніе скорости охлажденія эвтектическихъ смѣсей именно этимъ главнымъ свойствомъ.

Изъ всѣхъ методовъ измѣренія твердости шариковая проба Бринеля является, благодаря своей простотѣ, самой распространенной. Этотъ способъ и былъ примененъ для опредѣленія вліянія закалки. Образцы давились шарикомъ діаметра = 9,52 мм, посредствомъ прессы кн. А. Г. Гагарина при постоянной скорости опусканія главнаго винта = 0,00018 см въ секунду и при одной и той же величинѣ нагрузки для каждой системы.

Отличительнымъ достоинствомъ названнаго прессы является автоматическая запись кривой давленія, дающая возможность слѣдить за процессомъ самой деформаци и замѣтить мѣстные недостатки испытуемаго образца, напримѣръ, скрытыя раковины, газыя пузыри и т. п. Образцы подвергались

испытанію въ большинствѣ случаевъ не менѣе трехъ разъ. Диаметры отпечатковъ измѣрялись микрометрически въ двухъ взаимно-перпендикулярныхъ направленіяхъ. Числа Бринеля опредѣлялись по среднему диаметру всѣхъ отпечатковъ; точность измѣренія = 0,01 мм. Разница въ диаметрахъ отпечатковъ одного и того же образца колебалась отъ нуля до 0,05 мм, рѣдко до 0,1 мм при абсолютной величинѣ ихъ 1—3 мм; при болѣе значительной разницѣ готовился для испытанія новый сплавъ.

Твердость вычислялась по формулѣ

$$H = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})},$$

гдѣ P —нагрузка на шарикъ (50—500) въ килограммахъ,

„ D —діаметръ шарика = 9,52 мм,

„ d — „ отпечатка въ миллиметрахъ.

Знаменатель приведенной формулы представляетъ поверхность шарового сегмента (отпечатка) въ кв. миллиметрахъ. Прессъ для большей точности работаль при малой нагрузкѣ.

Эвтектическія смѣси, послѣ опредѣленія ихъ твердости и микроструктуры въ закаленномъ состояніи, подвергались отжигу: сплавы кадмія и цинка — при 200°, серебра съ мѣдью—при 500°. При послѣдней температурѣ и такое же время (6 сутокъ по 12 часовъ) отжигалась эвтектическая смѣсь золота и никкеля. Отжигъ производился въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ, которыя помѣщались въ трубчатая электрическія печи. Во избѣжаніе диффузіи между сплавами различныхъ составовъ образцы заворачивались въ азбестовую бумагу и передъ запаиваніемъ изъ стеклянныхъ трубокъ выкачивался воздухъ.

Тѣ же образцы, которые служили для опредѣленія твердости, примѣнялись также и для изслѣдованія микроструктуры. Послѣ надлежащей шлифовки сплавы кадмія и цинка травятся очень хорошо водой, слегка подкисленной соляной кислотой, серебра съ мѣдью—крѣпкимъ амміакомъ, сурьмы съ цинкомъ—посредствомъ разведенной соляной кислоты; си-

стема золото—никкель обрабатывалась азотной кислотой. Нѣкоторыя подробности объ этихъ операціяхъ будутъ приведены при разсмотрѣніи каждой комбинаціи въ отдѣльности.

I. Системы: кадмій—цинкъ и серебро—мѣдь.

Сплавы кадмія съ цинкомъ и серебра съ мѣдью выказали полную аналогію въ своихъ свойствахъ по отношенію къ скорости застыванія, почему мы разсмотримъ ихъ вмѣстѣ.

Впервые система кадмій—цинкъ была изучена по методу электропроводности Матиссеномъ, на основаніи данныхъ котораго слѣдуетъ заключить, что цинкъ и кадмій въ твердомъ состояніи образуютъ механическую смѣсь. Термическую діаграмму этихъ сплавовъ изучали Готье, Гейкокъ съ Невиллемъ, а позднѣе—Гиндрихсъ ¹⁾ и Бруни ²⁾. Всѣ изслѣдователи пришли къ аналогичному выводу, что сплавы кадмія съ цинкомъ не образуютъ въ твердомъ состояніи химическаго соединенія и даютъ механическую смѣсь, характеризующуюся эвтектикой, лежащей:

по Гейкоку и Невиллю—при 82,4 % вѣс. кадмія и 264,5°
 „ Бруни „ „ „ 82,29 % „ „ „ 262°.

Въ вопросѣ объ образованіи твердыхъ растворовъ существуетъ разногласіе: Гиндрихсъ наблюдалъ эвтектическія остановки при содержаніи 1% кадмія и 1% цинка, что указываетъ на кристаллизацію изъ расплавленнаго состоянія или чистыхъ металловъ или твердыхъ растворовъ очень незначительной концентрации. Съ другой стороны, въ нашей лабораторіи ³⁾ записями кривыхъ охлажденія посредствомъ регистрирующаго прибора были опредѣлены составы твердыхъ растворовъ кадмія въ цинкѣ = 0,8% вѣс. Cd и цинка въ кадміи = 1,5% вѣс. Zn при температурѣ эвтектической точки (264°).

¹⁾ G. Hindrichs. Zeit. anorg. Chem. 55, 415 (1907).

²⁾ G. Bruni, C. Sandonini u. Quereigh. Zeit. f. anorg. Chem. 68, 75 (1910).

³⁾ Н. Курнаковъ и С. Жежчужный. Изв. Пѣтр. Политехн. Инст. 9, 428 (1908); Zeit. anorg. Chem. 60, 32 (1908).

Также Бруни нашель, что сплавы съ содержаніемъ въ 97,5% — 99% кадмія не даютъ эвтектической остановки и поэтому предполагають, что эвтектика не простирается до чистаго кадмія, т. е. цинкъ даетъ твердые растворы въ кадміи. На основаніи совокупности данныхъ, мы должны заключить, что съ пониженіемъ температуры ниже эвтектической концентрація твердыхъ растворовъ постепенно уменьшается и при обыкновенной температурѣ становится настолько незначительной, что не оказываетъ вліянія на свойства твердаго вещества.

Твердость сплавовъ кадмія съ цинкомъ изучали А. В. Сапожниковъ и М. Сахаровъ ¹⁾. Позднѣе, въ 1913 году, въ лабораторіи общей химіи Петроградскаго Политехническаго Института твердость и электропроводность этой системы были подробно изслѣдованы А. И. Глазуновымъ и М. М. Матвѣевымъ ²⁾.

На фиг. 2 приведены діаграмма плавкости ABC , а также твердости — $A_2EFGB_2C_2$ (Сапожниковъ) и — A_1C_1 (Глазуновъ и Матвѣевъ). Какъ видно изъ чертежа, результаты этихъ изслѣдованій сильно расходятся, а именно: максимумы B_2 и E , наблюденные Сапожниковымъ и Сахаровымъ въ эвтектической точкѣ и при 80% вѣс. цинка, на прямолинейной діаграммѣ A_1C_1 Глазунова и Матвѣева отсутствуют. По опытамъ послѣднихъ наблюдателей повышеніе твердости въ эвтектической точкѣ проявлялось въ литыхъ образцахъ, какъ это показано на пунктирной діаграммѣ $A_1B_1C_1$, но послѣ надлежащаго отжига твердость падала до прямой линіи A_1C_1 . Что касается второго максимума твердости E (ок. 80% Zn), то онъ не наблюдался вовсе.

Сплавы серебра съ мѣдью изучались многими изслѣдователями. Работами Леголя, Робертсъ-Остена, Гейкока и Невилля, Фридриха и Леру ³⁾, Ленковскаго ⁴⁾ можно считать установленнымъ, что кривая плавкости этой

¹⁾ А. Сапожниковъ и М. Сахаровъ. Ж. Р. Х. О. 39, 647, 907 (1907).

²⁾ А. Глазуновъ и М. Матвѣевъ. Изв. Пггр. Политехн. Инст. 19, 472 (1913).

³⁾ Metallurgie, 4, 293 (1907).

⁴⁾ В. Ленковскій. Ж. Р. Х. О. 41, 1137 (1909).

системы состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся въ эвтектической точкѣ при 778° (72% вѣс. Ag). По вопросу объ образованіи твердыхъ растворовъ Осмондъ показалъ, что мѣдь и серебро, какъ структурные элементы въ шлифахъ, появляются при концентраціи въ 1% по вѣсу. Исслѣдованія же Фридриха и Леру по методу плавкости даютъ для твердаго раствора мѣди въ серебрѣ величину = 5% Cu. Что же касается до твердаго раствора серебра въ мѣди, то здѣсь по методу плавкости не удалось установить его существованіе. Измѣренія твердости и электропроводности, которыя являются болѣе чувствительными средствами для нахожденія твердыхъ растворовъ, вполне выяснили природу сплавовъ серебра и мѣди. Наблюденіями Матиссена, Баруса и Стругаля, а въ послѣднее время Н. Курнакова, Н. Пушина и М. Сенковскаго ¹⁾ несомнѣнно доказано, что мѣдь и серебро даютъ взаимно твердые растворы съ предѣльными концентраціями: 6,6% вѣс. Ag и 5,2 вѣс. Cu (см. заштрихованныя области на фиг. 3, диаграмма ABC).

Полученныя нами экспериментальныя данныя приведены въ таблицахъ 1 и 2, а соответствующія кривыя твердости по-

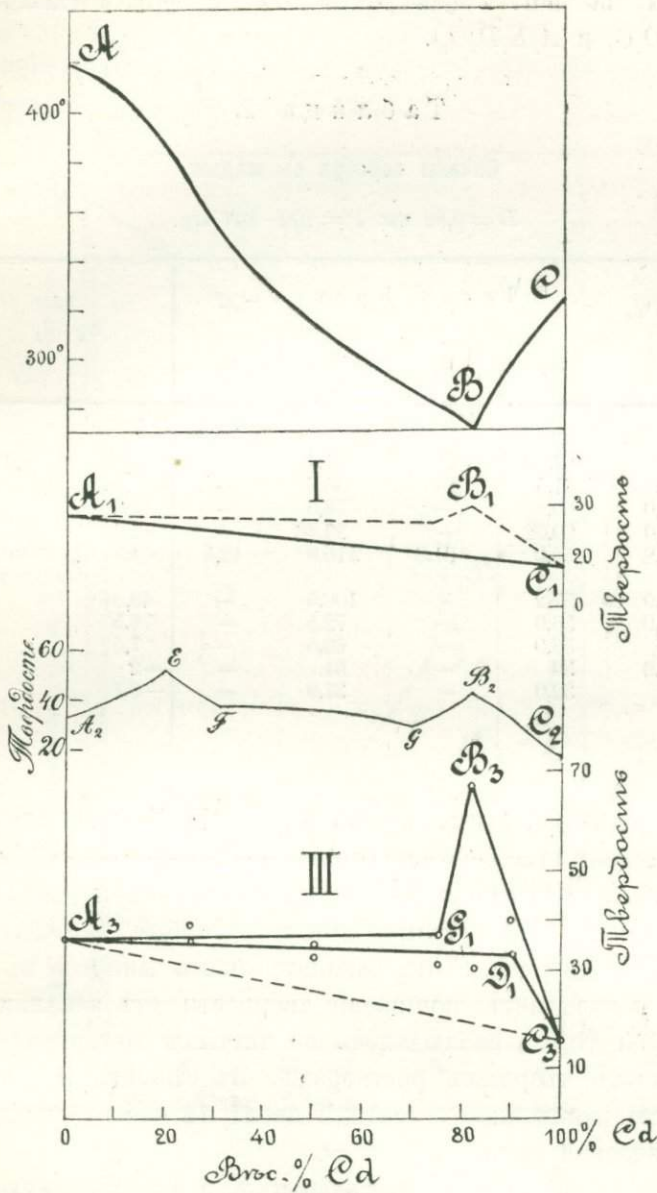
Т а б л и ц а 1.

Сплавы кадмія съ цинкомъ.

 $D = 9,52$ мм; $P = 100-104$ кгр.

Вѣс. % Cd	Ч и с л а Б р и н е л я.				$H_3 - H_1$
	H_1	H_2	H_3	H_4	
100	16,5	—	17,5	—	1,0
90	33,6	—	40,2	—	6,6
82,3	30,2	33	67,0	37	36,8
75	31	—	36,5	—	5,5
50	33	—	37,0	—	4,0
25	36	—	39,5	—	3,5
0	36,5	—	36,5	—	0,0

¹⁾ Н. Курнаковъ, Н. Пушинъ и М. Сенковскій. Изв. Птгр. Политехн. Инст. 13, 347 (1910).



Фиг. 2.

- ABC — диаграмма плавкости.
- I. $A_1B_1C_1$ — твердость до отжига } Глазуновъ и Матвѣевъ.
- A_1C_1 — » послѣ отжига }
- II. $A_1EFGB_2C_2$ — твердость литыхъ сплавовъ (Саножииковъ).
- III. $A_3G_1B_3C_3$ — твердость быстро охлад. сплавовъ } Н. К. и А. А.
- $A_3D_1C_3$ — » медленно » }

мѣщены на фиг. 2 (діаграмма III) и фиг. 3 (діаграммы $A_1E_1B_1D_1C_1$ и $A_1E_1D_1C_1$).

Т а б л и ц а 2.

Сплавы серебра съ мѣдью.

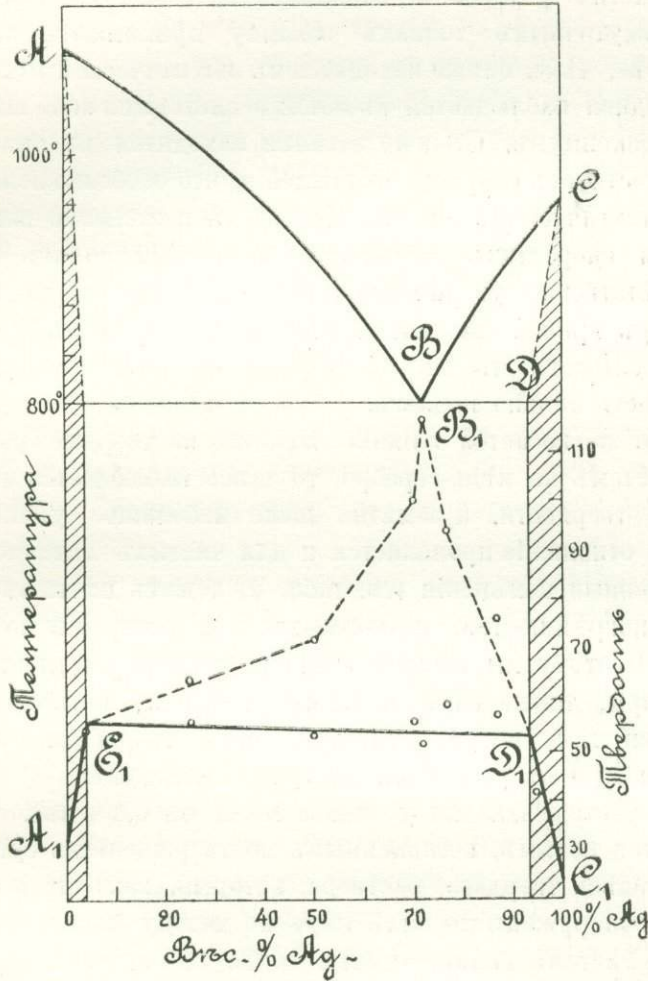
 $D = 9,52$ мм; $P = 100-104$ кгр.

Вѣс. % Ag	Ч и с л а Б р и н е л я .				$H_3 - H_1$
	H_1	H_2	H_3	H_4	
100	27,02	—	24,4	—	2,62
94,79	41,5	—	35,6	—	5,9
87,0	60,7	—	76,3	—	15,6
77,0	60,02	—	94,46	—	34,4
71,8	52,0	61,8	116,9	42,5	64,9
					Эвтектиче- ская точка
67,0	57,2	—	100,5	—	43,3
50,0	56,0	—	72,5	—	16,5
25	56,0	—	63,5	—	7,5
6,6	56	—	54	—	-2
0	32,0	—	31,9	—	-0,1

Въ таблицахъ 1 и 2, въ столбцахъ H_1, H_2, H_3 даны числа полученные нами твердости по Бриелю, соответственно для медленнаго, средняго и быстраго охлажденія (см. выше). Величины $H_3 - H_1$ въ послѣднемъ столбцѣ опредѣляютъ повышение твердости отъ закалки; знакъ минусъ въ этой графѣ показываетъ пониженіе твердости отъ закалки, что въ слабой формѣ наблюдалось на чистыхъ металлахъ и на нѣкоторыхъ твердыхъ растворахъ. Въ столбцѣ H_4 указана твердость закаленной эвтектики послѣ 72 часовъ отжига въ электрической печи.

Какъ видно изъ таблицъ 1 и 2 и соответствующихъ діаграммъ фиг. 2 и 3, полученные нами данныя въ системахъ $Cd-Zn$ и $Ag-Cu$ для литыхъ и медленно-охлажденныхъ образцовъ въ общихъ чертахъ сходятся съ наблюденіями Курнакова, Пушина, и Сенковского, а также Глазу-

нова и Матвѣева. Такимъ образомъ кривыя твердости сплавовъ въ устойчивомъ (медленно-охлажденномъ и отожженномъ) состояніи вполне отвѣчаютъ приведеннымъ вначалѣ типическимъ диаграммамъ I и III (фиг. 1).



Фиг. 3.

ABC — кривая плавкости Фридриха и Леру.
 $A_1E_1B_1D_1C_1$ — » твердости быстроохлажд. образцов.
 $A_1E_1D_1C_1$ — » » медл. охлажд. »

Переходя къ вліянію быстрого охлаждения и послѣдующаго затѣмъ отжига на величины чисель твердости, надо отмѣ-

тять, что въ этихъ системахъ вполне оправдалось объясненіе, данное ранѣе ¹⁾ относительно наблюденій А. Сапожникова и М. Сахарова ²⁾ для нѣкоторыхъ металлическихъ системъ.

Таблица 1—2 и діаграммы фиг. 2—3 показываютъ наглядно, что чистые металлы не закалываются вовсе; сплавы же въ промежуточныхъ точкахъ закалку принимаютъ и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ ближе находятся къ эвтектической точкѣ. Для послѣдней наблюдается въ обѣихъ системахъ ясно выраженный максимумъ. Степень закалки находится въ прямой зависимости отъ скорости охлажденія, что особенно ясно видно на эвтектическомъ сплавѣ. При трехъ постепенно повышающихся скоростяхъ застыванія, названный сплавъ имѣетъ соответственно увеличивающіяся величины твердости. Характеръ кривой закалки для изучаемыхъ системъ одинаковъ и показываетъ, что въ обѣ стороны отъ эвтектической точки твердость сильно падаетъ.

Что же касается вліянія закалки на твердые растворы въ системѣ на мѣдь-серебро, то здѣсь наблюдается не повышение твердости, а замѣтно даже небольшое уменьшеніе. То же отношеніе проявляется и для чистыхъ металловъ. Но полученныя измѣненія (см. табл. 2) лежатъ почти въ предѣлахъ погрѣшностей, возможныхъ для измѣреній подобнаго рода. Поэтому мы можемъ считать, что однородные твердые растворы, также какъ и чистые металлы, не принимаютъ закалки, т. е. не увеличиваютъ своей твердости при кристаллизаціи въ условіяхъ быстрого охлажденія.

Отсутствіе закалки у сплава мѣди съ 6,6% вѣс. серебра является новымъ, независимымъ подтвержденіемъ существованія здѣсь твердаго раствора, который, какъ извѣстно, не былъ обнаруженъ до сихъ поръ по методу плавкости.

Въ системѣ кадмій—цинкъ далѣе 4% отъ эвтектической точки закалка почти не проявляется. Точно также и для серебра съ мѣдью увеличеніе твердости при быстромъ

¹⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изв. Птгр. Политехн. Инст. 9, 427 (1908).

²⁾ А. Сапожниковъ и М. Сахаровъ. Ж. Р. Х. О. 38, 246, (1906); 39, 901 (1907); 40, 92, 95 (1908).

охлажденіи оказывается гораздо болѣе выраженнымъ при составахъ, близкихъ къ эвтектическому, вслѣдствіе чего соответствующая діаграмма (фиг. 3) оказывается состоящей изъ двухъ кривыхъ, которыя обращены выпуклостью къ оси состава и пересѣкаются подъ острымъ угломъ въ максимальной точкѣ. По всей вѣроятности подобныя отношенія объясняются тѣмъ, что эвтектика въ сплавахъ, находящихся по обѣ стороны отъ эвтектической точки, застываетъ въ болѣе крупныхъ кристаллахъ, чѣмъ чистая эвтектическая смѣсь. Такъ напримѣръ, сравнивая фотограмму № 4, табл. 1, которая отвѣчаетъ чистой эвтектикѣ (71,8% вѣс. Ag), полученной при медленномъ охлажденіи, съ фиг. № 5, табл. 1 сплава съ 67% вѣс. Ag, охлажденнаго съ той же скоростью, можно замѣтить, что эвтектика во второмъ случаѣ кристаллизуется болѣе крупными зернами, расположенными среди черныхъ дендритовъ мѣди.

Съ измѣненіемъ скорости застыванія сплавовъ, кромѣ твердости измѣняются одновременно и другія свойства, напримѣръ микроструктура и сопротивление дѣйствию реактивовъ.

Наблюденіе шлифовъ показало, какъ и слѣдовало ожидать, что съ увеличеніемъ скорости охлажденія постепенно уменьшаются зерна эвтектики, а также и размѣры первичныхъ кристалловъ; это видно съ наглядностью на микрограммахъ №№ 1, 2, 3 (табл. 1) сплавовъ кадмія съ цинкомъ. №№ 1—2 (табл. 1) изображаютъ крупнозернистую структуру эвтектической смѣси при медленномъ охлажденіи (увеличеніе 100 разъ). Препаратъ № 3 (табл. 1) приготовленъ быстрымъ охлажденіемъ и указываетъ на почти полную однородность даже при большемъ увеличеніи (въ 250 и болѣе разъ); только мѣстами на шлифѣ замѣтна болѣе ясная раскристаллизация эвтектики.

Аналогичную картину мы замѣчаемъ и на сплавахъ серебра съ мѣдью. Фотографія № 4 (табл. 1) представляетъ препаратъ эвтектики (71,8% вѣс. серебра), медленно охлажденной въ печи при послѣдовательномъ уменьшеніи силы тока. Соответствующая микрограмма сплава того же со-

става, но закаленного выливаемымъ въ чугунную изложницу, находившуюся въ смѣси льда съ солью, не приведена въ таблицѣ, такъ какъ представляла бѣлое однородное поле, въ которомъ нельзя было дифференцировать отдѣльныхъ структурныхъ элементовъ даже при увеличеніяхъ микроскопа до 750.

Микрограмма № 6 (таб. 1) относится къ закаленному сплаву мѣди съ 67% вѣс. серебра, т. е. съ болѣе значительнымъ количествомъ мѣди, противъ чистой эвтектической смѣси (см. № 4, табл. 1). Сравненіе №№ 5 и 6 (табл. 1), отвѣчающихъ одинаковому составу объектовъ, ясно показываетъ рѣзкое уменьшеніе размѣровъ какъ первичныхъ дендритовъ мѣди, такъ и структурныхъ элементовъ эвтектики подъ вліяніемъ быстрого охлажденія.

Замѣчательно, что съ увеличеніемъ зеренъ эвтектики возрастаетъ сопротивленіе закаленного сплава травящему дѣйствию реактивовъ.

Такъ, закаленная эвтектика кадмія и цинка не травилась уже слабой соляной кислотой, тогда какъ медленно охлажденный сплавъ протравляется очень легко водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Сплавы серебра съ мѣдью легко реагируютъ съ слабымъ воднымъ растворомъ амміака, въ то время, какъ крѣпкій амміакъ не дѣйствовалъ на закаленную эвтектику, которая требуетъ примѣненія болѣе энергичнаго реактива — хлорной мѣди.

Изъ приведенныхъ данныхъ слѣдуетъ, что измельченіе зеренъ эвтектики посредствомъ закалки вліяетъ на активность металла въ обратномъ направленіи, по сравненію съ эффектомъ измельченія того же металла въ присутствіи растворителя въ коллоидальныхъ системахъ. Какъ извѣстно, въ послѣднемъ случаѣ, способность металла къ химическимъ реакціямъ возрастаетъ вмѣстѣ съ уменьшеніемъ размѣровъ зеренъ, т. е. съ увеличеніемъ степени дисперсности. Поэтому одновременное возрастаніе твердости и сопротивленія дѣйствию протравляющихъ реагентовъ представляетъ большой интересъ и заслуживаетъ дальнѣйшаго систематическаго изученія.

При отжигѣ закаленной эвтектики наблюдается также отношение, которое свойственно эвтектоиднымъ смѣсямъ; послѣ 72 часовъ отжига при температурѣ:

200°—для сплавовъ кадмія съ цинкомъ,

500°— „ „ серебра съ мѣдью:

наступала перекристаллизация и зерна эвтектики увеличились настолько, что были видны даже при малыхъ увеличенияхъ. Одновременно съ перекристаллизацией твердость сильно падаетъ, какъ это видно изъ сравненія чиселъ въ столбцахъ H_v въ табл. 1 и 2.

2. Система золото—никкель.

Сплавы золота съ никкелемъ еще очень мало изучены. Впервые диаграмма плавкости была изслѣдована М. Левинымъ въ 1905 году ¹⁾. По кривой плавкости золото и никкель не образуютъ химическихъ соединеній и даютъ эвтектическую смѣсь съ содержаніемъ 23,5% вѣс. никкеля, затвердѣвающую при температурѣ 950°. Структурными элементами эвтектическаго сплава являются твердые растворы, для предѣльныхъ концентрацій которыхъ Левинъ даетъ слѣдующія величины: для золота въ никкель—9,5% вѣс. Au, для твердаго раствора никкеля въ золотъ—4,5% вѣс. Ni.

Въ послѣднее время твердый растворъ никкеля и другихъ металловъ въ золотъ начинаетъ пріобрѣтать техническое значеніе; оказывается, что такъ назыв. „бѣлое золото“, въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ замѣнить болѣе дорогой металл—платину.

Сплавы золота съ никкелемъ выказали нѣкоторыя особенности, болѣе детальное изученіе которыхъ представляетъ большой интересъ. Система эта проявляетъ неодинаковое отношеніе къ той или иной скорости застыванія ея сплавовъ. Такъ, медленно охлажденная и закаленная эвтектическая смѣсь даетъ въ микроскопѣ различныя картины. Въ первомъ

¹⁾ M. Levin. Zeit. anorg. Chem. 45, 238 (1905).

случаѣ при большихъ увеличеніяхъ хорошо замѣтна чрезвычайно мелкая эвтектическая структура, безъ первичныхъ выдѣленій (микрограмма № 7, табл. II). Въ закаленномъ сплавѣ того же состава наблюдаются въ бѣлой основной массѣ мелкіе дендриты твердаго раствора золота въ никкелѣ. Основная масса представляетъ закаленную и сильно измельченную эвтектику и не травится совершенно азотной кислотой (№ 8, табл. II). Это наблюдение указываетъ, что при увеличеніи скорости застыванія эвтектической сплавъ оказывается переохлажденнымъ по отношенію къ кристаллизациі золота. Подобныя явленія переохлажденія нарушаютъ порядокъ выдѣленія структурныхъ элементовъ и дѣлаютъ затруднительнымъ сравненіе чиселъ твердости; поэтому пришлось отказаться отъ систематическихъ наблюдений при условіяхъ быстрого охлажденія. Несомнѣнно только то, что эвтектическая смѣсь золота съ никкелемъ (76,5% вѣс. Au) дала максимальное значеніе для твердости (235 кгр/мм), по сравненію со всѣми другими сплавами той же системы.

Однако структура медленно охлажденной эвтектики была уже настолько мелка, что эвтектическое строеніе ея было замѣтно только при большихъ увеличеніяхъ. Это обстоятельство дало поводъ думать, что здѣсь эвтектической сплавъ долженъ имѣть максимумъ твердости помимо очень быстрого охлажденія. Дальнѣйшія наблюденія подтвердили такое предположеніе.

Числа твердости по Бринелю для сплавовъ золота съ никкелемъ приведены на табл. 3; соответствующія діаграммы $A_1E_1B_1D_1C_1$ и $A_1E_1B_2D_1C_1$, вмѣстѣ съ кривою плавкости ABC Левина, изображены на фиг. 4.

Въ столбцѣ H_1 (табл. 3) указаны числа твердости для сплавовъ, охлажденныхъ при средней скорости; величины H_2 относятся къ малой скорости охлажденія, H_3 —къ закаленнымъ сплавамъ. Послѣдній столбецъ H_4 даетъ твердость эвтектической смѣси послѣ отжига въ электрической печи при 500° .

Значенія твердости для чистыхъ золота и никкеля въ литомъ состояніи, при медленномъ охлажденіи, взяты по

Т а б л и ц а 3.

Сплавы золота съ никкелемъ.

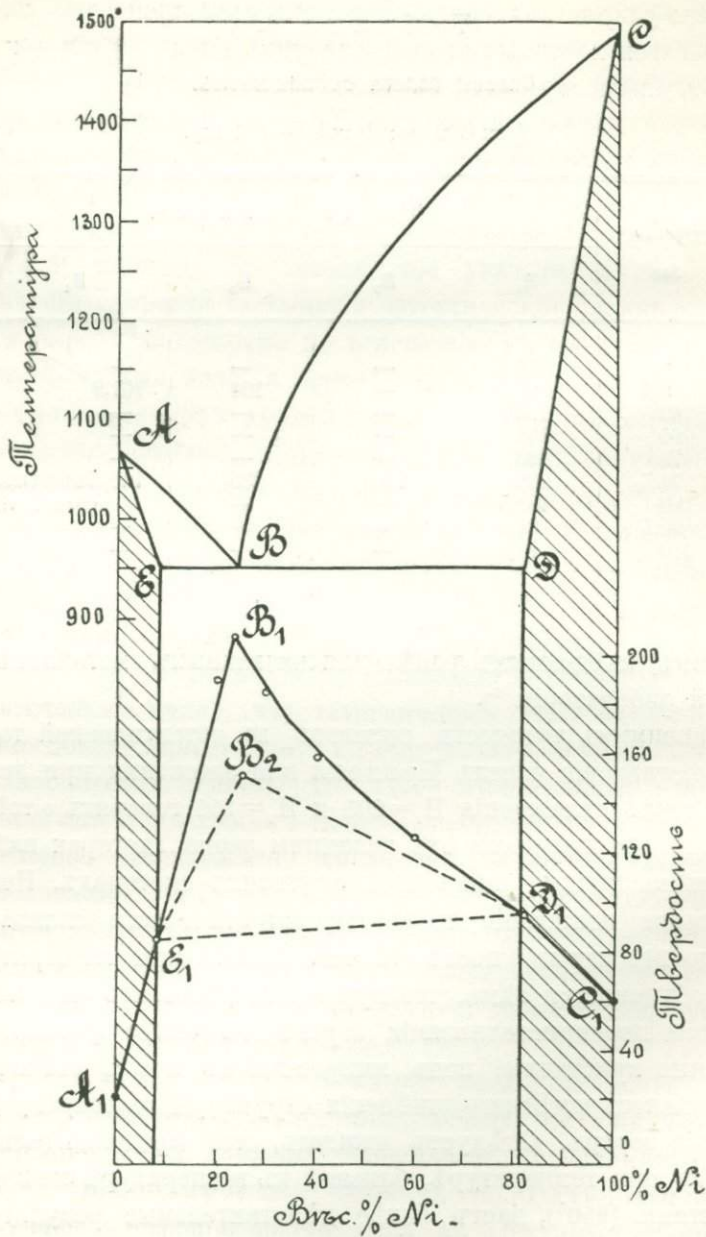
 $D = 9,52$ мм; $P = 500-504$ кгр.

Въс. % Au	Ч и с л а Б р и н е л я .			
	H_1	H_2	H_3	H_4
0	56,4	—	—	—
9,5	95,5	—	104	101,5
40	126	—	—	—
60	159	—	—	—
70	183	—	—	—
76,5	205	150	235	140 Эвтектиче- ская точка
80	191,5	—	—	—
90,5	84,0	—	—	—
100	13,6	—	—	—

даннымъ, найденнымъ ранѣе для названныхъ металловъ въ нашей лабораторіи ¹⁾.

Максимумъ твердости сплавовъ въ эвтектической точкѣ и сопоставленіе чиселъ Бринеля для эвтектики при двухъ скоростяхъ охлаждения $H_1 = 205$ и $H_2 = 150$ говорятъ о той же зависимости твердости отъ величины зерна, которая наблюдалась въ предыдущихъ металлическихъ системахъ. Незначительное пониженіе твердости эвтектическаго сплава съ 150 до 140 кгр/мм² послѣ 72 час. отжига при температурѣ 500° объясняется тѣмъ, что при этихъ условіяхъ еще не наступила перекристаллизація зеренъ въ болѣе устойчивыя крупныя кристаллы; подъ микроскопомъ послѣ отжига не наблюдалось замѣтнаго измѣненія структуры въ сторону увеличенія зеренъ. Слѣдуетъ ожидать, что продолжительный отжигъ при температурѣ, близкой къ температурѣ плавленія эвтектики (950°), дастъ болѣе дѣйствительные результаты; тогда, помимо уничтоженія механическихъ натяженій, насту-

¹⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изв. Пггр. Политехн. Инст. 19, 361 (1913).



Фиг. 4.

ABC — диаграмма плавкости (Левинъ).
A₁E₁B₁D₁C₁ — твердость при средней скорости охлаждения,
A₁E₁B₂D₁C₁ — » » малой » »

пять перекристаллизація компоненто́въ и твердость должна понизиться до теоретической величины около 88 кгр/мм², согласно прямолинейной диаграммѣ E_1D_1 (фиг. 4).

Незначительное повыше́ніе твердости закаленного твердаго раствора золота въ никкелѣ (9,5% Au) и слабое пониже́ніе ея послѣ отжига, показываетъ, какъ это мы видѣли и въ предыдущихъ системахъ, что твердый растворъ не принимаетъ закалки.

Точно также и увеличеніе сопротивленія дѣйствія реагентовъ проявляется на эвтектической смѣси золота съ никкелемъ. Желтоватый цвѣтъ медленно охлажденной эвтектики становится бѣлымъ съ увеличеніемъ скорости застыванія; одновременно съ этимъ эвтектика выказываетъ большое противодѣйствіе азотной кислотѣ, посредствомъ которой легко травится медленно охлажденный образецъ. Закаленная эвтектика поддается только дѣйствію царской водки.

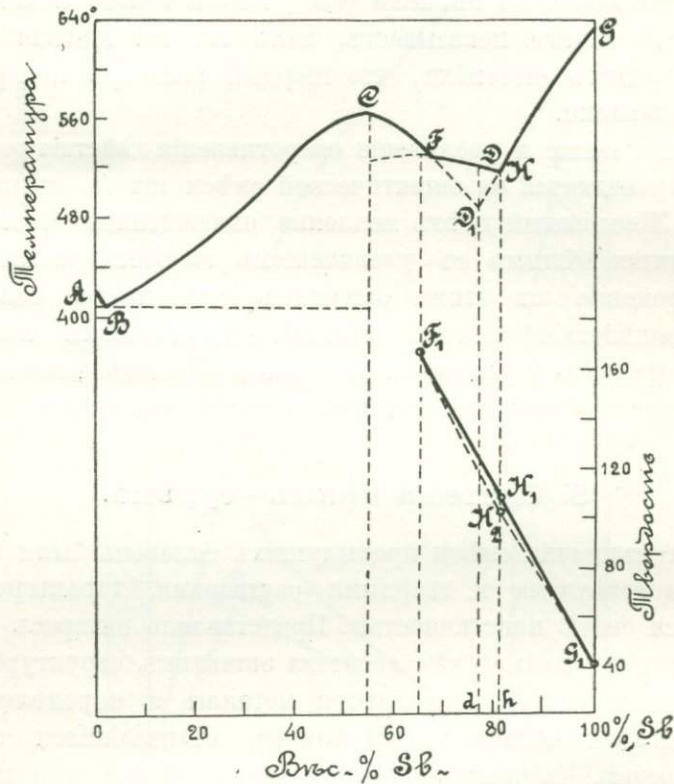
3. Система цинкъ—сурьма.

Эвтектическія смѣси предыдущихъ сплавовъ были образованы металлами и твердыми растворами, характеризующимися своей пластичностью. Представляло интересъ подвергнуть изученію также свойства эвтектикъ, структурными элементами которыхъ являются металлы и опредѣленные химическія соединенія (металлиды), отличающіяся своею хрупкостью. Къ числу подобныхъ веществъ относятся сплавы цинка съ сурьмой. Диаграмма плавкости послѣдней системы подробно изслѣдована различными наблюдателями. Работы Кука, Мёнкемейера ¹⁾ и особенно С. Ф. Жемчужнаго ²⁾ установили химическую природу этихъ сплавовъ съ достаточной опредѣленностью. Здѣсь образуются два опредѣленныхъ химическихъ соединенія Zn_3Sb_2 и $ZnSb$ (фиг. 5); первому изъ нихъ принадлежитъ максимумъ температуры плавленія C при 566°; второе соединеніе обладаетъ переходной точкой F и не можетъ быть расплавлено безъ разложенія.

¹⁾ К. Moenkemeier. Zeit. f. anorg. Chem. 43, 182 (1905).

²⁾ С. Ф. Жемчужный. Изв. Пггр. Политехн. Инст. 4, 191 (1905).

Взаимное пересѣченіе отдѣльныхъ вѣтвей діаграммы плавкости указываетъ на существованіе трехъ эвтектикъ B , D_1 , H ; изъ нихъ B и H являются устойчивыми, а точка D_1 , принадлежитъ неустойчивому состоянію.



Фиг. 5.

$ABC FHG$ — діаграмма плавкости (С. Жемчужный).
 $F_1H_2G_1$ — твердость медленно охлажден. сплавовъ.
 $F_1H_1G_1$ — » быстро » »

Діаграмма плавкости С. Ф. Жемчужнаго $ABC FHG$, изображенная на фиг. 5, даетъ намъ возможность объяснить явленія, которыя были наблюдаемы въ этой системѣ въ связи съ измѣненіемъ скорости застыванія.

Съ первыхъ же опытовъ выяснилось, что процессы идутъ здѣсь въ неодинаковомъ направленіи при различныхъ скоростяхъ охлажденія, о чемъ можно судить по измѣненію

микроструктуры. Сплавъ состава d (фиг. 5) при медленномъ охлажденіи даетъ эвтектическую смѣсь D_1 , которая въ силу большой склонности сурьмы къ переохлажденію имѣетъ не совсѣмъ обычный видъ, представленный на фотографіи № 9, табл. II; структурные компоненты — соединеніе Zn_3Sb_2 и сурьма—выдѣлились здѣсь въ видѣ большихъ отдѣльныхъ кристалловъ. Сплавъ, отвѣчающій тому же составу d , но приготовленный при быстромъ охлажденіи даетъ механическую смѣсь призматическихъ кристалловъ антимонида $ZnSb$ съ эвтектикой H (№ 10, табл. II).

Эвтектической сплавъ H выказалъ обратныя свойства. Здѣсь чистая эвтектика получалась при быстромъ застываніи сплава (см. № 12, табл. II), а при медленномъ—наблюдалась механическая смѣсь сурьмы съ эвтектикой (№ 11, табл. II). Рядомъ повторныхъ наблюденій удалось установить, что указанныя различія структуры обусловливаются неодинаковой скоростью охлажденія. Диаграмма фиг. 5 даетъ намъ возможность наглядно объяснить эти явленія. Въ самомъ дѣлѣ, сплавы въ точкахъ d и h , какъ видно изъ чертежа, послѣ застыванія могутъ придти въ нѣкоторое равновѣсіе, которое опредѣлится для сплава d или эвтектической смѣсью D_1 , или же точкой D , соответствующей кристалламъ соединенія $ZnSb$ въ присутствіи эвтектики H . Для сплава h структурные элементы указываются въ одномъ случаѣ эвтектикой H , лежащей на пересѣченіи кривыхъ FH и GH и въ другомъ случаѣ—нѣкоторой точкой H на кривой GD_1 (смѣсь сурьмы съ эвтектикой D_1). Съ наглядностью видно это различное отношеніе къ скорости охлажденія изъ фотографій №№ 11 и 12, табл. II двухъ образцовъ одного и того же состава, взятаго между d и h (80% вѣс. сурьмы).

Объекты, приготовленные съ прививкой и безъ прививки, были настолько хрупки, что разрушались часто отъ нагрузки въ 50 кгр., не давая отпечатка. Полученныя числа твердости по Бринелю приведены въ табл. 4; графически эти результаты выражаются диаграммами $F_1H_2G_1$ и $F_1H_1G_1$ (фиг. 5). Величины твердости H относятся къ медленному, H_1 —къ болѣе быстрому (среднему) охлажденію.

Т а б л и ц а 4.

Система Zn—Sb.

Диаметръ шарика $D = 9,52$ мм.; $P = 100$ кгр.

Вѣс. % Sb	Ч и с л а Б р и н е л я .			
	H_1	H_2	$H_2 - H_1$	
0	36,5	36,5	0	
55,05	62,0	разруш.	—	Zn_3Sb_2
64,8	165	»	—	ZnSb
74,96	разруш.	87	—	Сплавъ d .
81,2	102,5	102	-0,5	
100	38	40	2	» h .

Несмотря на отсутствіе чиселъ твердости, которыхъ нельзя было получить въ силу чрезвычайной хрупкости образцовъ и несмотря на разницу физическаго и химическаго строенія сплавовъ одного и того же состава, фактическія данныя даютъ возможность установить, что величины твердости эвтектической смѣси сплавовъ d и h (фиг. 5) находятся на прямой, соединяющей твердости структурныхъ компонентныхъ сплавовъ: сурьмы и антимонида ZnSb. Незначительное пониженіе твердости въ точкѣ H_2 при медленномъ охлажденіи объясняется выдѣленіемъ при этомъ болѣе мягкихъ кристалловъ сурьмы (см. микрогр. № 11, табл. II) и свидѣтельствуетъ о томъ, что эвтектика здѣсь не закаляется.

Это малое повышеніе твердости эвтектическихъ смѣсей при быстромъ охлажденіи сплавовъ цинка съ сурьмой, составленныхъ изъ хрупкихъ составляющихъ—Sb и ZnSb—приводитъ къ заключенію, что въ металлическихъ системахъ способность эвтектикъ къ закалкѣ уменьшается по мѣрѣ возрастанія хрупкости составныхъ частей. Подобное отношеніе дѣлается нагляднымъ изъ сопоставленія полученныхъ нами на табл. 5 величинъ твердости для различныхъ металлическихъ системъ.

Т а б л и ц а 5.

Системы.	Числа Бринеля.		Увеличение твердости.
	Медленное охлаждение.	Быстрое охлаждение.	
Au + Ni	88	205	115
Ag + Cu	52	117	65
Cd + Zn	30	67	37
Sb + ZnSb	102,5	102,0	-0,5

Въ приведенной таблицѣ металлы помѣщены въ порядкѣ уменьшенія ихъ пластическихъ свойствъ. Четвертый столбецъ показываетъ повышение твердости эвтектическихъ смѣсей, являющееся результатомъ закалки, причемъ структурные элементы сплава переводятся посредствомъ быстрого олаждения въ мелкозернистое, деформированное состояніе. Какъ видно, числа увеличеній твердости постепенно падаютъ отъ 115 до $-0,5$, начиная отъ пластической системы золото-никкель до чрезвычайно хрупкихъ смѣсей антимонида ZnSb съ сурьмой.

4. Системы: камфора — парадибромбензолъ камфора—нафталинъ.

Приведенный выше фактической матеріалъ касается различныхъ металлическихъ сплавовъ. Представлялось весьма интереснымъ прослѣдить вліяніе быстроты охлаждения на твердость эвтектики, образованныхъ органическими соединениями. Но опредѣленія по методу Бринеля для этихъ веществъ далеко не всегда выполнимы; поэтому для характеристики твердости пришлось обратиться къ измѣренію да-

¹⁾ Число твердости = 88 кгр/мм² для эвтектики системы золото-никкель взято теоретическое, отвѣчающее полному устраненію закалки сплава при охлажденіи. Оно получено вычисленіемъ по даннымъ твердости для двухъ предѣльныхъ твердыхъ растворовъ, которые являются структурными элементами эвтектической смѣси.

влений истечения. Какъ извѣстно, между величинами давлений истечения и твердостью существуетъ полнѣйшій параллелизмъ ¹⁾. Въ качествѣ объектовъ изслѣдованія нами были избраны двойныя системы:

Камфора—нафталинъ,

Камфора—парадибромбензолъ,

изслѣдованныя по методу плавкости въ нашей лабораторіи Н. Н. Ефремовымъ. Пользуемся случаемъ выразить ему нашу признательность за сообщенныя фактическія данныя.

Діаграммы плавкости названныхъ системъ изображены на фиг. 6 и 7; какъ видно, онѣ состоятъ изъ двухъ отдѣльныхъ вѣтвей *AB* и *BC*, опредѣляющихъ кристаллизацію компонентъ и пересѣкающихся въ эвтектической точкѣ *B*.

Образцы сплавовъ готовились въ пробиркахъ, помѣщенныхъ въ стаканъ съ касторовымъ масломъ, которое нагревалось газовой горѣлкой. Послѣ расплавленія исходныхъ матеріаловъ часть жидкости выливалась маленькими каплями на никкелевую пластинку, находившуюся въ смѣси льда и соли, а остальная часть вещества охлаждалась вмѣстѣ со стаканомъ. Охлажденіе въ послѣднемъ случаѣ было достаточно медленное и продолжалось часъ и болѣе. Что касается охлажденія при закалкѣ, то и здѣсь можно было замѣтить, какъ кристаллизація начинается въ очень немногихъ точкахъ и распространяется вокругъ нихъ довольно постепенно правильными кругами. Давленія опредѣлялись на прессѣ кн. А. Г. Гагарина; діаметръ поршня давящаго сосуда = 8,66 мм, діаметръ цилиндрическаго отверстія, служащаго для истечения = 1,41 мм; скорость пониженія главнаго винта = 0,00031 см въ сек, что соотвѣтствуетъ одному обороту барабана прессы въ 45 минутъ.

Наблюденныя кривыя истечения относятся къ первому типу, который характеризуетъ пластическія, текучія вещества. Числовые результаты измѣреній приведены въ табли-

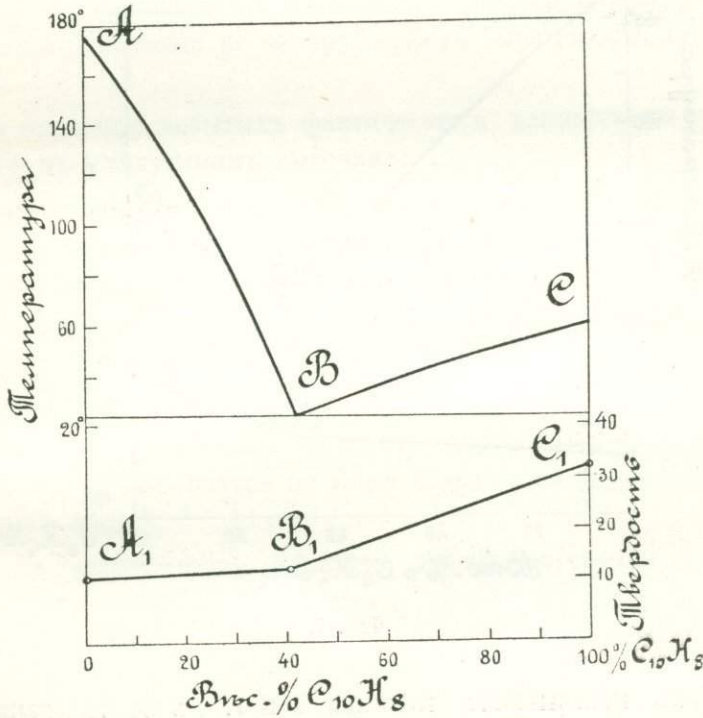
¹⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изв. Птгр. Политехн. Инст. 11, 367 (1909); 19, 323 (1913).

цахъ 6 и 7 и изображены графически на диаграммахъ $A_1B_1C_1$ фиг. 6 и 7.

Т а б л и ц а 6.

Камфора—нафталинъ.

Вѣс. % нафталина.	Давленіе истеченія въ кгр/мм ² при охлажденіи	
	медленно	быстро
0	9,5	9,1
28	10,0	9,8
41	10,5	9,6
48	15	9,8
100	32,2	27,8

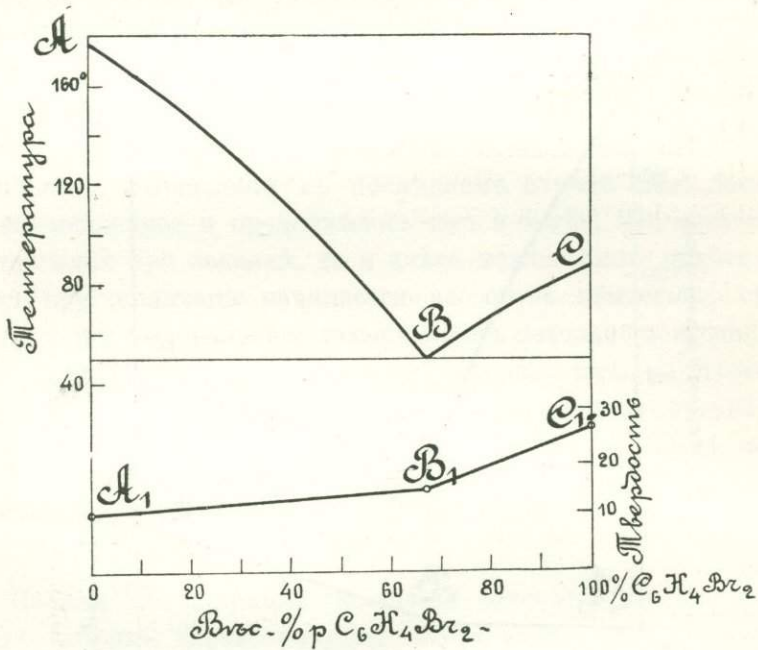


Фиг. 6.

Таблица 7.

Камфора—парадибромбензолъ.

Въсов. % пара-дибром- бензола.	Давленіе истеченія въ кг/мм ² при охлажденіи	
	медленномъ	быстромъ
0	9,5	9,1
50	9,5	6,1
67	13,9	10,5
84	14,7	12,5
100	27,1	23,0



Фиг. 7.

Какъ показываютъ таблицы 6 и 7, въ изслѣдованныхъ углеродистыхъ веществахъ закалки не наблюдается. Наобо-

ротъ, здѣсь наблюдается обратное отношеніе: съ увеличеніемъ скорости охлажденія давленіе истеченія нѣсколько падаетъ. Такое отношеніе органическихъ соединеній напоминаетъ объ опытахъ І. Вржесневскаго ¹⁾, который замѣтилъ, что у хлористаго калия быстрое охлажденіе расплавленной соли понижаетъ соотвѣтствующее давленіе истеченія. Но въ системахъ, образованныхъ камфорой съ нафталиномъ и парадибромбензоломъ, вліяніе различія скоростей охлажденія на величину давленій истеченія незначительно. Наблюдаемая измѣненія колеблутся въ предѣлахъ 0,2—5,2 кг/мм² и для многихъ опытовъ не выходятъ изъ границъ погрѣшностей измѣреній.

Повидимому, результаты, полученные для органическихъ тѣлъ, не противорѣчатъ тому выводу, который былъ сдѣланъ выше относительно способности металлическихъ веществъ къ закалкѣ, въ зависимости отъ ихъ пластическихъ свойствъ. Являясь по сравненію съ металлами болѣе хрупкими, углеродистыя соединенія не обнаруживаютъ способности къ закалкѣ.

На основаніи добытыхъ фактическихъ данныхъ мы приходимъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1. Эвтектическая смѣсь въ металлической системѣ обладаетъ наибольшою способностью принимать закалку и увеличивать твердость при быстромъ охлажденіи.

2. Повышеніе твердости находится въ прямой зависимости отъ скорости застыванія металла и степени измельченія кристаллическихъ зеренъ.

3. Въ металлическихъ системахъ способность эвтектикъ къ закалкѣ уменьшается по мѣрѣ возрастанія хрупкости составныхъ частей.

4. Съ увеличеніемъ мелкости зеренъ эвтектики возрастаетъ сопротивленіе закаленного сплава дѣйствию травящихъ реактивовъ.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 43, 1383 (1911).

5. Однородная фаза чистыхъ металловъ и твердыхъ металлическихъ растворовъ не обнаруживаетъ существенныхъ измѣненій твердости при закалкѣ.

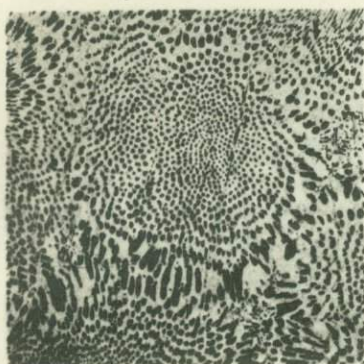
6. Эвтектика органическихъ соединеній не принимаетъ закалки.

Петроградъ.

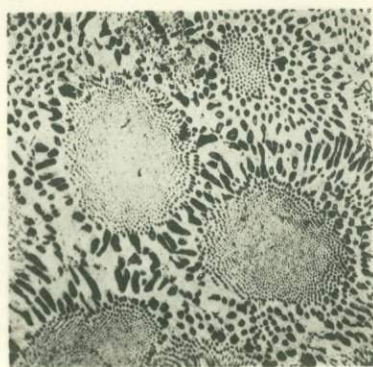
Политехнической Институтъ

Лабораторія Общей Химіи.

21 Апрѣля 1915 г.



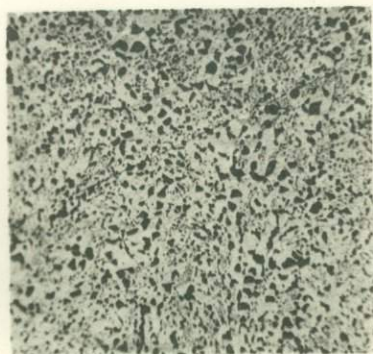
№ 1. Эвт. Cd-Zn Ув. 100.
Медл. охл.



№ 2. Эвт. Cd-Zn Ув. 100.
Медл. охл.



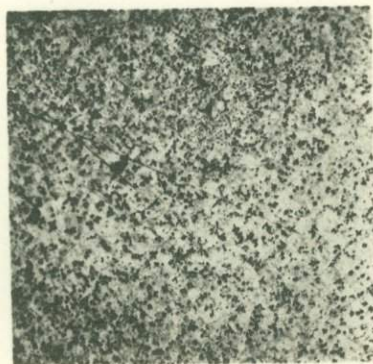
№ 3. Эвт. Cd-Zn Ув. 350.
Быстр. охл.



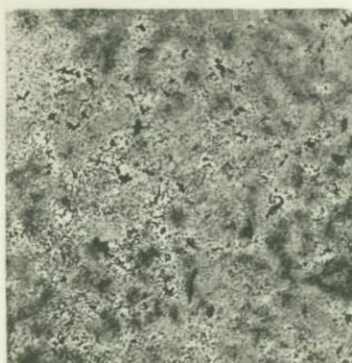
№ 4. Эвт. Cu-Ag Ув. 100.
Медл. охл.



№ 5. 33% Cu + 67% Ag. Ув. 100
Медл. охл.



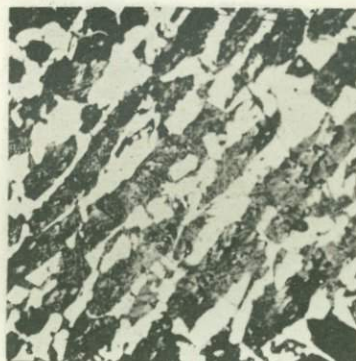
№ 6. 33% Cu + 67% Ag. Ув. 100.
Быстр. охл.



№ 7. 23,5% Ni + 76,5% Au.
Медл. охл.



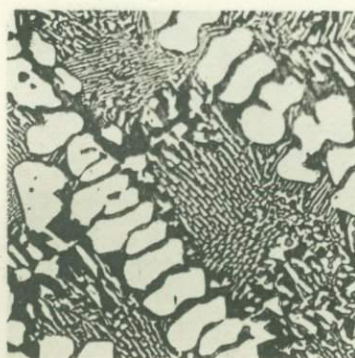
№ 8. 23,5% Ni + 76,5% Au.
Закал.



№ 9. 25,1% Zn + 74,9% Sb
Медл. охл.



№ 10. 25,1% Zn + 74,9% Sb
Закал.



№ 11. 19,5% Zn + 80,5% Sb
Медл. охл.



№ 12. 19,5% Zn + 80,5% Sb
Закал.

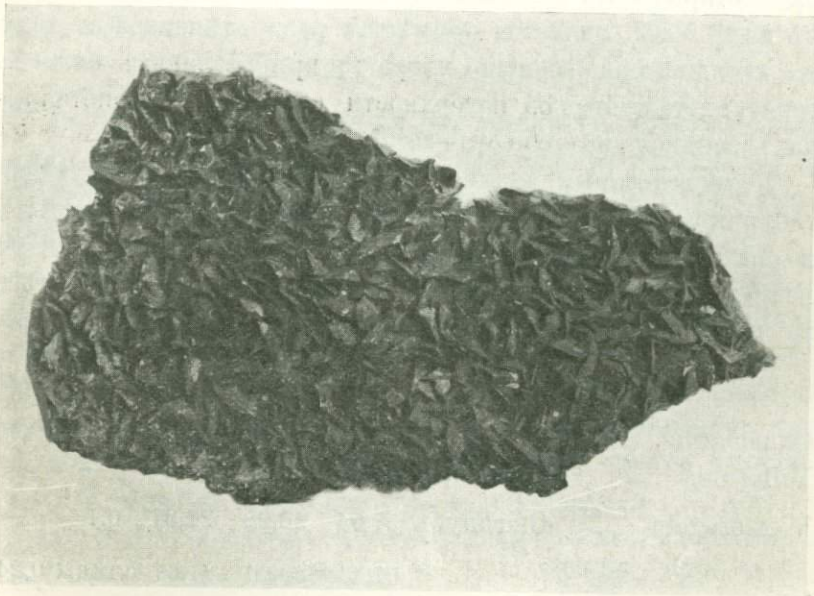
№№ 7-12 увелич. 1:100.

О глауберитѣ изъ Харьковской губерніи.

Студ. Н. Любичева.

Во время моего пребыванія на практикѣ лѣтомъ 1909 годѣ мною былъ добытъ минералъ, который впоследствии былъ изслѣдованъ въ Минералогической Лабораторіи Политехническаго Института. Минералъ былъ найденъ на лѣвомъ берегу рѣки Казенный Торецъ (въ верстѣ отъ Славянскихъ соляныхъ озеръ, Харьковской губерніи) при рытѣхъ ровъхъ подъ вновь возводимое заводское зданіе.

Взятый мною для изслѣдованія образецъ представляетъ изъ себя корку изъ сросшихся кристалловъ.



Славянскій глауберитъ (фот. $\frac{1}{1}$)

Верхняя часть образца заполнена прекрасно образованными кристаллами лососинно-краснаго цвѣта съ жирнымъ стекловиднымъ блескомъ. Кристаллы покрыты бурой пленкой и кое-гдѣ бѣлыми пятнами вывѣтриванія.

Въ пламени паяльной трубки минераль растрескивается и затѣмъ легко плавится въ бѣлый эмалевидный шарикъ, окрашивая пламя въ желтый цвѣтъ. При прокаливаніи обнаруживаетъ щелочную реакцію, въ водѣ трудно растворимъ. По этимъ даннымъ, согласно таблицамъ Кобелля, минераль былъ признанъ глауберитомъ. Подробный химическій анализъ вполне подтвердилъ это предположеніе.

При качественномъ анализѣ были открыты металлы: Ca, Na, Fe^{'''} (слѣды); кислоты: SO₄ и Cl'.

Съ цѣлью узнать, входитъ ли Cl' въ составъ частицы минерала или является примѣсью, сопутствующею данному минералу, былъ продѣланъ слѣдующій опытъ. Незмельченные кристаллы опускались на нѣсколько минутъ въ горячую воду. Затѣмъ обмытые кристаллы растворялись въ водѣ, подкисленной азотной кислотой и уже теперь хлора нельзя было открыть. На основаніи этого хлоръ, предположительно въ видѣ NaCl, является примѣсью, распределенной къ тому же неравномѣрно: больше хлора въ кристалликахъ нижней, тоннокристаллической поверхности образца; въ кристалликахъ верхней поверхности—0,22% Cl.

Количественный анализъ минерала въ нижеслѣдующей табличкѣ сопоставленъ съ анализами наиболѣ чистыхъ и совершенно кристаллизованныхъ глауберитовъ другихъ извѣстныхъ мѣсторожденій: Villarubia и Westeregeln. Здѣсь же приведенъ составъ теоретическаго глауберита.

		SO ₃	CaO	Na ₂ O	Cl	H ₂ O
Славянскъ		57,13	20,42	22,54	0,22	0,43
Villarubia	Броньяръ	56,5	20,2	22,3	—	—
Westeregeln	нижній ярусъ Оксеніусъ	57,54	20,08	22,37	0,1	—
"	верхній ярусъ "	57,44	20,64	21,67	слѣды	0,24
Теоретическій г.		57,56	20,14	22,30	—	—

Составъ глауберита изъ Славянска довольно близко приближается къ требуемому формулою $\text{CaSO}_4\text{Na}_2\text{SO}_4$ соотношенію.

Безцвѣтный самъ по себѣ, славянскій глауберитъ является окрашеннымъ въ лосошиново-красный цвѣтъ отъ подмѣси кристаллической Fe_2O_3 , сосредоточенной въ наружной пленкѣ.

Измѣреніе кристалловъ славянскаго глауберита на отражательномъ гониометрѣ произведено было Д. С. Бѣлянкинымъ; оно показало, что кристаллы эти слагаются формами a ($\bar{1}00$, ортопинакоидъ), c (001 , базопинакоидъ) и s ($\bar{1}1\bar{1}$, задняя гемипирамида). Измѣренные углы:

	Бѣлянкинъ.	Цефаровичъ.	Ласпейресь.	Шульцъ.
$c : a$	112°	$112^\circ 10' 30''$	$112^\circ 10' 27''$	$112^\circ 11'$
$s : s$	$63^\circ 30'$	—	—	$63^\circ 39' 30''$
$s : c$	137°	—	—	$136^\circ 58' 42''$

Въ приведенной табличкѣ они выписаны вмѣстѣ съ данными Цефаровича (кристаллы изъ Вестеръ-Эгельна близъ Стассфурта), Ласпейреса (кристаллы изъ Аранжуеца, Испанія) и Шульца (кристаллы изъ Вестеръ-Эгельна).

Глауберитъ впервые найденъ въ 1808 г. Дюмерилемъ въ разработкахъ каменной соли въ Вилларуби въ Новой Кастиліи (Испанія). Найденный новый минералъ былъ изслѣдованъ Броньяромъ и названъ имъ глауберитомъ. Мѣстороженія глауберита находятся въ связи съ залежами каменной соли и селитры. Сопутствующими минералами, кромѣ каменной соли и селитры, являются гипсъ, тенардитъ и блѣдитъ. По Vant'Hoff'у глауберитъ непосредственно изъ морской воды не образуется, а представляетъ изъ себя вторично образовавшійся минералъ. Въ Стассфуртскомъ мѣстороженіи

глауберитъ встрѣчается въ поясѣ карналлита подь слоемъ глины. Образованіе глауберита объясняютъ проникновеніемъ въ верхніе слои карналлитоваго пояса воды, принесшей гипсъ и хлористый натрій.

Въ Россіи глауберитъ найденъ въ устьѣ рѣки Анабары (Ледовитый океанъ) въ видѣ острыхъ пирамидальныхъ кристалловъ, превращенныхъ въ арагонитъ.

Къ характеристикѣ изверженныхъ горныхъ породъ изъ окрестностей г. Красноводска.

II. Низковскаго.

Въ 1913 г., въ качествѣ коллектора, я ѣхалъ съ проф. Н. И. Андрусовымъ въ Закаспійскую область; по дорогѣ мнѣ довелось задержаться на два дня въ Красноводскѣ и собрать тамъ небольшую коллекцію изверженныхъ горныхъ породъ, находящуюся въ настоящее время въ Петроградскомъ Политехническомъ Институтѣ. Въ нижеслѣдующемъ читатель найдетъ предварительные и самые общіе результаты моего изученія этихъ породъ.

На всемъ громадномъ пространствѣ Закаспійской области выходы изверженныхъ породъ имѣются лишь у Красноводска: возвышенности Шахъ-Адамъ и Уфра, и въ восточной части небольшого острова Дагъ-Ада.

Шахъ-Адамъ и Уфра расположены около хребта Куба-Дага, бѣлые обрывы котораго, сложенные изъ юрскихъ доломитозированныхъ известняковъ, являются красивымъ контрастомъ черныхъ, покрытыхъ блестящей коркой „загара пустынь“ остроконечныхъ разорванныхъ скалъ изверженныхъ породъ. Последнія образуютъ, повидимому, лакколитоподобныя излінія среди известняковъ. Изслѣдователями этой мѣстности были: Абихъ, Титце, фонъ-Кохкуль, Штукенбергъ, Зайцевъ и Н. А. Андрусовъ, причемъ петрографическій матеріалъ нѣсколько разработанъ лишь у Зайцева.

Главная составная часть массива Шахъ-Адама и Уфрака—сѣрая порода съ порфировидными бѣлыми вкрапленниками полевыхъ шпатовъ. Основная масса плотная,

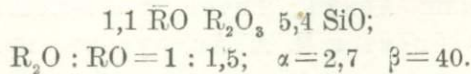
слабо дѣйствующая на поляризованный свѣтъ, проникнута весьма мелкими зернышками полевого шпата и другихъ, не опредѣлимыхъ точно минераловъ.

Среди вкрапленниковъ преобладаютъ, судя по низкому свѣтопреломленію и по малымъ угламъ погасанія, кислые плагиоклазы. Въ меньшемъ количествѣ содержится моноклинической пироксенъ, свѣтло-бурая роговая обманка, немногочисленныя рудныя выдѣленія и иголки апатита. Роговая обманка отчасти съ пойкилитовой структурой, причемъ вростками служатъ мелкіе кристаллики плагиоклаза. Псевдоморфозы хлорита, образовавшіяся, повидимому, засчетъ роговой обманки.

Химическій анализъ породы показываетъ, что она относится къ среднимъ, кератофировымъ или трахитовымъ породамъ, довольно богатымъ щелочами.

	По приведенію къ 100%.		Мол. кол.	
SiO ₂	62,21	63,33	1,055	} 0,206
Al ₂ O ₃	19,24	19,59	0,192	
Fe ₂ O ₃	2,30	2,34	0,014	} 0,141
FeO	2,25	2,28	0,032	
MgO	1,75	1,78	0,044	} 0,235
CaO	3,64	3,70	0,065	
Na ₂ O	3,67	3,73	0,060	} 0,094
K ₂ O	3,20	3,25	0,034	
H ₂ O при 110°	0,15	—		
Потеря при прокаливаніи	1,28	—		
	99,69	100,00		

Магматическая формула по Левинсону-Лессингу:



Описанной сейчасъ главной породѣ подчинены черный мелкокристаллическій лабрадоровый порфиритъ и свѣтлый красновато-бурый кварцевый порфиръ. Лабрадоровый порфиритъ образуетъ шлиры въ главной породѣ; болѣе

значительное скопление его находится въ западной части полуострова Шахъ-Адамъ, у самаго берега моря. Кварцевый порфиръ наблюдается въ видѣ жилъ, разсѣкающихъ массу главной породы преимущественно въ меридіональномъ направленіи.

Лабрадорый порфиритъ при микроскопическомъ обозрѣніи представляетъ изъ себя однородную, плотную массу, минералогическій составъ и особенности строенія которой распознаются только въ шлифѣ подь микроскопомъ.

Спилитовая основная масса состоитъ изъ микролитовъ полевого шпата, зернышекъ пироксена и кристалликовъ магнетита. Вкрапленники полевого шпата—лабрадора (судя по угламъ погасанія 28°—33° въ разрѣзахъ \perp РМ), хотя и многочисленны, но отличаются крайне малыми размѣрами, едва выступая изъ основной массы. Изрѣдка кусочки кварца, хлорита и эпидота, повидимому, выполненія мелкихъ пустотъ. Вся порода сильно кальцинирована. Изъ мелкихъ новообразованій въ полевоомъ шпатѣ слѣдуетъ отмѣтить серицитовидный минералъ съ очень малымъ угломъ оптическихъ осей и съ положительнымъ знакомъ главной зоны.

	По прив. къ 100 ⁰ /о		Молек кол.	
SiO ₂	44,80	49,07	0,817	
TiO ₂	1,10	—	—	
Al ₂ O ₃	20,68	22,10	0,216	} 0,261
Fe ₂ O ₃	6,61	7,24	0,045	
FeO	5,62	6,15	0,085	
MnO	0,10	—	—	} 0,310
MgO	2,05	2,25	0,058	
CaO	8,57	9,38	0,167	} 0,365
Na ₂ O	2,54	2,78	0,044	
K ₂ O	0,94	1,03	0,011	} 0,055
Пот. 110°	0,20	—	—	
Пот. прок.	7,00	—	—	
	100,21	100,00		

Магматическая формула по Левинсону-Лессингу:

$$1,47 RO \quad R^2O^3 \quad 3,1 SiO_2;$$

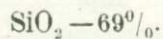
$$R_2O : RO = 1 : 5,5; \quad \alpha = 1,47; \quad \beta = 80.$$

Хотя порода сильно разложена, тѣмъ не менѣе, я счелъ за лучшее произвести ея химическій анализъ, чтобы подчеркнуть ея основной базальтовидный характеръ.

Кварцевый порфиръ подъ микроскопомъ является въ видѣ тонкозернистой аплитовидной смѣси кварца и полевого шпата, пронизанной жилками и кристалликами эпидота.

Немногочисленныя порфиroidныя выдѣленія кислаго плагиоклаза.

Въ этой породѣ мною опредѣлена только кремнекислота:



Всѣ эти свѣдѣнія предварительныя; при первой возможности я постараюсь вновь посѣтить Красноводскъ. Вмѣстѣ со сборомъ новаго и болѣе богатаго петрографическаго матеріала я сдѣлаю также попытку выяснитъ вопросъ о точномъ возрастѣ изверженныхъ породъ Красноводска и о характерѣ ихъ залеганія.

Объ упругости паровъ ртути и ея критической температурѣ.

Л. Ротинянца и В. Суходскаго.

I.

„Важно знать упругія силы, оказываемыя ртутнымъ паромъ при разныхъ температурахъ, ибо этотъ металлъ часто фигурируетъ въ нашихъ физическихъ опытахъ. Кромѣ того его легко получить въ чистомъ видѣ“¹⁾.

Къ этимъ словамъ Реньо нужно еще прибавить, что въ газообразномъ состояніи молекула ртути состоитъ изъ одного атома, что позволяетъ сравнивать ее съ благородными газами и ожидать наиболѣе простыхъ закономерностей.

Реньо, Гебгардтъ, Каллендаръ и Гриффитсъ пользовались динамическимъ методомъ, т. е. прямо кипятили ртуть подъ разными давленіями. Герцъ, Рамзай и Юнгъ, Коллардо, Калльетэ и Ривьеръ, а также Смитъ и Мензисъ пользовались статическимъ методомъ. Изъ остальныхъ изслѣдователей двое: Пфаундлеръ и Морлей увлекали пары ртути нейтральнымъ газомъ и опредѣляли количество увлеченныхъ паровъ. Юетъ опредѣлялъ количество ртути, заполняющей въ парообразномъ состояніи данный объемъ. Оригинальный методъ Кнудсена былъ основанъ на измѣреніи количества ртутныхъ паровъ, продиффундировавшихъ черезъ тонкое отверстіе. Нужно отмѣтить, что всѣ косвенные методы подразумѣваютъ приложимость къ парамъ ртути, при малыхъ давленіяхъ, закона идеальнаго газа.

¹⁾ Regnault. Mémoires de l'Académie des Sciences. Tome XXVI. (1862). 506.

Такимъ образомъ полученный разными авторами и разными методами матеріаль былъ подвергнутъ сводкѣ Лэби¹⁾. Лэби поступалъ слѣдующимъ образомъ: сперва онъ вычислилъ по тремъ точкамъ кривую вида $\lg p = +\frac{A}{T} + B \lg T + C$ и вычертилъ ее, потомъ разбилъ имѣвшіяся въ его распоряженіи экспериментальныя точки на группы (точки лежащія приблизительно около одной температуры) и снесъ всѣ точки каждой группы къ этой температурѣ, передвигая ихъ параллельно вычерченной кривой. Затѣмъ онъ бралъ среднія изъ полученныхъ снесенныхъ точекъ и снова аналитически вычислялъ уравненіе того же вида.

Ур-іе $\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + C$ очень гибко и на нѣкоторомъ небольшомъ участкѣ всегда хорошо согласуется съ опытомъ, но при попыткахъ сдѣлать при помощи него экстраполяцію всегда даетъ систематическія отклоненія. Если же мы изъ трехъ наблюденій найдемъ A , B и C и построимъ по нимъ аналитически кривую, то она въ большинствѣ случаевъ пересѣкаетъ опытную кривую.

Нежеланіе заранѣе связывать себя видомъ ур-ія, а также то обстоятельство, что Лэби не могъ принять во вниманіе позднѣйшихъ данныхъ²⁾ Кнудсена³⁾ и Мензиса⁴⁾, побудило насъ сдѣлать новую сводку, использовавши по возможности всѣ имѣющіяся въ настоящій моментъ данныя для упругости паровъ ртути, и дать не уравненіе, а таблицу упругости черезъ 10° , наиболѣе согласуемую съ опытомъ.

Для нашей сводки мы воспользовались данными слѣдующихъ авторовъ: 1) Ренъо, 2) Гертца, 3) Рамзая и Юнга,

¹⁾ T. H. Laby. Phil. Mag. (6). Vol. XVI. (1908). 789—796.

²⁾ Данныя для плотности паровъ Юста перечислены на упругость пара у Лэби неправильно.

³⁾ Annal. d. Phys. (4). Bd. XXIX. (1909). 179—193.

⁴⁾ The Journ. of the Amer. Chem. Soc. Vol. XXXII. (1910). 1434—1447.

¹⁾ M. V. Regnault. Mémoires de l'Académie des Sciences. Tome XXVI. (1862). 506—525.

²⁾ H. Hertz. Wied. Ann. XVII. (1882). 177—200.

³⁾ W. Ramsay. & S. Young. Journ. of Chem. Soc. XLIX. (1886). 37—50.

4) Юнга, 5) Каллендара и Гриффитса, 6) Пфаундлера, 7) Коллардо, Каллетэ и Ривьера, 8) Юета, 9) Морлея, 10) Гебгарда, 11) Кнудсена и 12) Смита и Мензиса.

Изъ данныхъ Ренъо нами были взяты лишь три точки для участка, гдѣ другихъ экспериментальныхъ данныхъ почти не имѣется. Были совершенно оставлены въ сторонѣ данныя: 1) Ванъ-деръ-Плаатса, 2) Гагена и 3) Макъ-Леода, совершенно не сходящаяся съ числами остальныхъ изслѣдователей, что можно усмотрѣть хотя бы изъ сопоставленій Лэби.

Изъ существа методовъ опредѣленія упругости пара ртути намѣчается дѣленіе данныхъ на три группы, охватывающія: 1) низкія давленія и температуры и косвенные методы опредѣленія, 2) давленія около атмосфернаго и не особенно высокія температуры, при которыхъ еще можно пользоваться стекломъ какъ матеріаломъ для приборовъ, и 3) давленія значительно превышающія атмосферное. Мы обработали, собственно говоря, лишь 1 и 3-ую категорію, такъ какъ 2-я, въ которую входятъ главнымъ образомъ данныя Смита и Мензиса, по нашему мнѣнію, можетъ считаться безупречной по точности и тщательности.

При обработкѣ конца перваго участка мы естественно должны были принять во вниманіе и начальныя данныя втораго, чтобы получить плавный ходъ кривой. Также было поступлено и при обработкѣ третьяго участка, которая началась съ послѣднихъ данныхъ втораго.

⁴⁾ S. Ljung. Journ. of Chem. Soc. LIX. (1891). 643—651.

⁵⁾ H. L. Kallendar & E. H. Griffiths. Philosoph. Trans. CLXXXII. (1892). 43—72 и 119—157.

⁶⁾ L. Pfaundler. Wied. Ann. LXIII. (1897). 36—43.

⁷⁾ Cailletet, Collardeau & Rivière. C. R. (1900). CXXX. 1585—1591.

⁸⁾ F. B. Jewett. Phil. Mag. (6). IV. (1902). 546—554.

⁹⁾ E. W. Morley. Phil. Mag. (6). VII. (1904). 662—667.

¹⁰⁾ A. Gebhardt. Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. (1905). 184—186.

¹¹⁾ M. Knudsen. Ann. d. Phys. XXIX. (1909). 179—193.

¹²⁾ A. Smith & A. Menzies. The Journ. of the Americ. Chem. Soc. XXXII. (1910). 1434—1447.

Первую группу данных мы обработали графическим способом: мы построили на миллиметровой бумагѣ три кривыя $0^\circ-106^\circ$, $90^\circ-196$, $180^\circ-286^\circ$, причѣмъ по оси абсциссъ откладывались градусы ($1^\circ-5$ мм.), а по оси ординатъ $\lg p$ ($1=10$ см. для первыхъ двухъ кривыхъ и $1=20$ см. для третьей). Такимъ образомъ мы могли свободно отсчитывать $0,02^\circ$ и $0,002-0,0004$ для $\lg p$.

Опытныя данныя, которыми мы пользовались при построении нашихъ кривыхъ, помѣщены ниже въ таблицѣ № 1, гдѣ

Т а б л и ц а № 1.

Экспериментальныя данныя для 1-го участка кривой упругости.

Авторъ.	t°	p	p'	$\frac{p-p'}{p \cdot 100}$	Авторъ.	t°	p	p'	$\frac{p-p'}{p \cdot 100}$
<i>K</i>	0	0,0001846	0,000185	0	<i>G</i>	140	1,8	1,862	- 4
<i>K</i>	7	0,0003677	0,000369	- 0,3	<i>I</i>	140	1,78	1,862	+ 4,5
<i>P</i>	15	0,00081	0,00077	+ 5	<i>G</i>	150	2,8	2,800	0
<i>M</i>	16	0,0010	0,000845	+15	<i>H</i>	154,2	3,49	3,32	+ 5
<i>K</i>	19,6	0,001138	0,001156	- 2	<i>G</i>	160	4,3	4,17	+ 3
<i>K</i>	19,9	0,001165	0,001189	- 2	<i>I</i>	160	4,08	4,17	- 2
<i>M</i>	30	0,0027	0,00275	- 2	<i>H</i>	165,8	5,52	5,25	+ 5
<i>K</i>	30,2	0,002806	0,00281	- 0,2	<i>G</i>	170	6,3	6,24	+ 1
<i>K</i>	35,5	0,004285	0,004236	+ 1	<i>H</i>	177,4	8,20	8,20	0
<i>K</i>	39,7	0,005834	0,00585	- 0,3	<i>G</i>	180	9,20	9,02	+ 2
<i>K</i>	39,8	0,005966	0,00590	+ 1	<i>I</i>	180	8,82	9,02	- 2
<i>M</i>	40	0,0052	0,00596	-15	<i>Y</i>	183,7	9,85	10,02	- 2
<i>J</i>	40	0,007	0,00596	+17	<i>Y</i>	183,8	9,94	10,02	- 0,6
<i>K</i>	46,2	0,009599	0,009506	+ 1	<i>H</i>	184,7	11,04	10,06	+ 9
<i>M</i>	50	0,0113	0,01260	-12	<i>G</i>	190	13,0	12,73	+ 2,5
<i>K</i>	50,8	0,01331	0,01327	+ 0,3	<i>H</i>	190,4	12,89	12,94	- 0,4
<i>P</i>	56,3	0,01801	0,01945	- 7	<i>G</i>	200	17,7	17,66	+ 0,3
<i>I</i>	60	0,031	0,0248	+20	<i>I</i>	200	23,3	17,66	?
<i>M</i>	60	0,0214	0,0248	-16	<i>H</i>	203,0	20,35	19,44	+ 4,5
<i>M</i>	70	0,0404	0,0462	-15	<i>H</i>	206,9	22,58	21,88	+ 3,5
<i>I</i>	70	0,048	0,0462	+ 4	<i>G</i>	210	24,0	23,99	0
<i>I</i>	80	0,077	0,0851	-10	<i>G</i>	220	33,4	32,36	+ 3
<i>H</i>	89,4	0,16	0,1445	+10	<i>I</i>	220	31,05	32,36	- 4
<i>I</i>	90	0,136	0,155	-12	<i>RX</i>	222,15	34,4	34,40	0
<i>P</i>	98,8	0,26305	0,2455	+ 7	<i>G</i>	230	44,9	42,95	+ 4
<i>I</i>	100	0,245	0,272	- 1	<i>Y</i>	236,9	51,85	51,85	0
<i>I</i>	110	0,478	0,460	+ 4	<i>G</i>	240	58,5	56,36	+ 4
<i>H</i>	117,0	0,71	0,660	+ 8	<i>I</i>	240	60,1	56,36	+ 5
<i>I</i>	120	0,736	0,767	- 5	<i>G</i>	250	77,0	74,10	+ 4,5
<i>G</i>	130	1,1	1,216	- 8					

t° обозначает температуру по Цельсию, p — наблюдаемое давление в мм., p' — давление взятое по нашей кривой и $p-p'$ — разность давлений. Буквы, стоящая в первой графѣ, обозначают автора приводимаго даннаго: K —Кнудсенъ, P —Пфаундлеръ, M —Морлей, J —Юетъ, H —Гертцъ, G —Гебгардтъ, Y —Юнгъ и RY —Рамзай и Юнгъ.

Для второго участка кривой были нами приняты данныя Смита и Мензиса изъ ихъ окончательныхъ таблицъ, гдѣ даются p для каждаго 2° , слегка исправленные противъ эксперимента по интерполяціонной формулѣ вида Дюпре.

Нужно сказать, что участокъ экспериментально обработанный Смитомъ и Мензисомъ формула Дюпре беретъ весьма хорошо.

Таблица № 2.

Данныя для второго участка кривой упругости.

t°	P	t°	P
253,97	82,08	(CG) 357,08	760,00
260,35	96,84	357,32	765,44
264,16	106,52	357,72	769,26
267,99	117,04	361,04	817,00
271,82	128,57	362,43	836,43
275,68	141,05	365,62	885,76
283,61	169,82	368,54	932,66
293,07	210,79	372,74	1002,55
298,34	236,96	378,66	1108,68
304,75	273,24	383,95	1210,58
310,75	309,73	386,66	1265,60
314,33	334,92	389,56	1326,12
326,65	428,93	394,01	1425,97
329,87	457,10	404,28	1675,34
334,16	498,01	407,17	1744,34
338,21	537,55	410,66	1847,35
342,82	586,76	417,17	2037,15
347,13	635,00	420,10	2125,78
347,74	642,22	426,52	2334,34
352,13	697,73	434,02	2599,17
352,24	697,72	434,71	2624,35
354,85	732,13	(RY) 443,39	2896,9
355,98	747,81	(RY) 444,49	2904,5

Экспериментальныя данныя для второго участка приводятся въ таблицѣ № 2, гдѣ буквой CG обозначены числ

Каллендара и Гриффитса и KY —Рамзая и Юнга. Определения Рамзая и Юнга при температурах кипения сѣры подъ соответствующими давленіями перечислены нами по формулѣ Гольборна и Геннинга¹⁾ для зависимости упругости паровъ сѣры отъ температуры. Температура кипения сѣры принята, какъ и Мензисомъ, = 445,0°.

Третья группа данныхъ было нами обработана также графически, но въ основу построения была нами взята зависимость Рамзая и Юнга.

Какъ извѣстно, зависимость Рамзая и Юнга можетъ быть формулирована слѣдующимъ образомъ: для двухъ веществъ кривыя упругости паровъ выражаются:

$$p_1 = \varphi(a', b', c' \dots T). \dots \dots \dots (1)$$

$$p_2 = \varphi(a'', b'', c'' \dots T). \dots \dots \dots (2)$$

Сравнивая двѣ точки, гдѣ $p_1 = p_2$, мы имѣемъ:

$$\varphi(a', b', c' \dots T') = \varphi(a'', b'', c'' \dots T'') \dots \dots \dots (3)$$

$$T' = \Psi(a', b', c' \dots a'', b'', c'' \dots T'') \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{T'}{T''} = \chi(a', b', c' \dots a'', b'', c'' \dots T'') \dots \dots \dots (5)$$

Мы вычислили для четырехъ точекъ Смита и Мензиса (M), трехъ точекъ Реньо (R) и точекъ Кальетэ, Коллардо, Ривьера, снятыхъ нами съ чертежа изъ статьи авторовъ, отношеніе $\frac{T'}{T''}$ вторымъ веществомъ намъ служила вода, данная для которой мы взяли изъ таблицъ Ландольта²⁾.

По полученнымъ точкамъ нами была построена на миллиметровой бумагѣ плавная кривая: по оси абсциссъ отложены температуры ртути ($10^\circ = 1$ см.), а по оси ординатъ $\frac{T'}{T''}$ ($10^\circ = 1$ см.).

Построенная кривая мало отклоняется отъ прямой: максимальное отхожденіе 0,8% всей величины $\frac{T'}{T''}$.

¹⁾ Holborn u. Henning. Ann. d. Phys. 35, p. 761, 1911 г.

²⁾ Landolt. Tabellen. IV Aufl. (1912). 363. Данные Holborn'a и Henning'a.

По этой кривой было отсчитано отношение $\frac{T'}{T''}$ для каждой 10° температуры кипѣнія ртути, вычислена соответствующая температура для воды и по таблицамъ Ландольта опредѣлены искомыя упругости.

Въ приводимой ниже таблицѣ № 3 помѣщены экспериментальныя данныя, относящіяся къ третьему участку кривой.

Т а б л и ц а № 3.

Данныя для третьяго участка кривой упругости.

P въ мм.	H _g		H ₂ O	$\frac{T_{Hg}}{T_{H_2O}}$	$\frac{T_{Hg}}{T_{H_2O}}$ вспр.	P' вычисл.	P' - P
	t	T	T				
169,82 (M)	283,61	556,71	335,88	1,6575	—	—	—
457,10 (M)	329,87	602,97	359,44	1,6775	—	—	—
1210,59 (M)	393,95	657,05	386,68	1,6992	—	—	—
2334,34 (M)	426,52	699,62	407,99	1,7148	—	—	—
5966,2 (R)	499,9	773,0	443,3	1,744	1,741	6065	+ 99
6990,1 (R)	508,5	781,6	450,0	1,737	1,744	6720	- 270
7316,7 (R)	511,7	784,8	452,0	1,736	1,745	6990	- 327
10600	552	825	463,5	1,761	1,761	10600	0
11400	570	843	472,0	1,786	1,766	12730	+1330
12900	570	843	478,0	1,764	1,766	12730	- 170
12900	572	845	475,0	1,779	1,767	12990	+ 790
23300	634	907	509,0	1,782	1,788	22700	+ 600
25800	650	923	514,5	1,794	1,793	25820	+ 20
35000	700	973	533,0	1,826	1,808	38120	+3120
37200	700	973	536,5	1,814	1,808	38120	+ 920
44800	720	993	548,5	1,810	1,814	44230	- 370
50900	736	1009	557,0	1,812	1,818	49470	-1430
52400	744	1017	559,0	1,819	1,820	52250	- 150
60800	770	1043	569,0	1,833	1,827	62300	+1500
65400	774	1047	574,0	1,824	1,828	64100	-1300
91200	830	1103	601,5	1,834	1,841	91400	-2800
89700	834	1107	597,5	1,853	1,843	93700	+4000
97300	840	1113	604,0	1,843	1,843	97250	- 50
122400	878	1151	622,0	1,851	1,851	121900	- 500

Въ результатѣ всей нашей сводки мы получили слѣдующую таблицу № 4 для упругостей пара ртути при разныхъ температурахъ.

Таблица № 4.

Упругости паровъ ртути.

t°	P_{mm}	t°	P_{mm}	t°	P_{mm}	t°	P_{mm}
0 ^o	I 0,000185	260 ^o	55,94	510 ^o	6830	760 ^o	58340
10 ^o	0,000484	270 ^o	123,02	520 ^o	7620	770 ^o	62300
20 ^o	0,00120	280 ^o	156,29	530 ^o	8455	780 ^o	66700
30 ^o	0,00275	290 ^o	196,81	540 ^o	9425	790 ^o	71000
40 ^o	0,00596	300 ^o	245,85	550 ^o	10435	800 ^o	75900
50 ^o	0,0126						
60 ^o	0,0248	310 ^o	301,69	560 ^o	11580	810 ^o	80540
70 ^o	0,0462	320 ^o	374,82	570 ^o	12730	820 ^o	85850
80 ^o	0,0951	330 ^o	457,85	580 ^o	14040	836 ^o	91400
90 ^o	0,155	340 ^o	555,54	590 ^o	15350	840 ^o	97250
100 ^o	0,272	350 ^o	669,77	600 ^o	16390	850 ^o	103400
110 ^o	0,460	360 ^o	802,62	610 ^o	18470	860 ^o	109700
120 ^o	0,767	370 ^o	956,25	620 ^o	20090	870 ^o	116500
130 ^o	1,216	380 ^o	1133,0	630 ^o	21930	880 ^o	123300
140 ^o	1,862	390 ^o	1335,4	640 ^o	23860	890 ^o	130600 экстр.
150 ^o	2,799	400 ^o	1566,1	650 ^o	25820	900 ^o	138700 >
160 ^o	4,169	410 ^o	1827,5	660 ^o	27970	910 ^o	146800 >
170 ^o	6,237	420 ^o	2123,4	670 ^o	30330	920 ^o	155300 >
180 ^o	9,016	430 ^o	2456,0	680 ^o	32800	931 ^o	164900 >
190 ^o	12,73	440 ^o	2828,8	690 ^o	35360		
200 ^o	17,66	450 ^o	3245,0	700 ^o	38120		
210 ^o	23,99	460 ^o	III 3695	710 ^o	41000		
220 ^o	32,36	470 ^o	4225	720 ^o	44230		
230 ^o	42,95	480 ^o	4775	730 ^o	47440		
240 ^o	56,36	490 ^o	5410	740 ^o	50820		
250 ^o	II 74,10	500 ^o	6065	750 ^o	54400		

По уже упомянутой причинѣ мы не дѣлали попытокъ взять полученную кривую упругости однимъ уравненіемъ, но для полноты картины мы все же приводимъ въ слѣдующей таблицѣ № 5 для сравненія наши данныя и данныя, вычисленныя по ур-ямъ Лэби, Кнудсена и Мензиса черезъ 50°.

Таблица № 5.

t	P	P Лэби.	P Кнудсенъ.	P Мензисъ.
0°	0,000185	—	0,000184	0,000207
50°	0,0126	0,0122	0,0126	0,0134
100°	0,272	0,276	0,272	0,2793
150°	2,799	2,88	2,80	0,2811
200°	17,66	17,81	17,41	17,22
250°	74,13	75,83	75,76	74,10
300°	245,85	248,6	253,1	245,85
350°	669,77	673,3	692,9	669,77
400°	1566,1	1566	1625	1566,1
450°	3245,0	3229	3372	3245,0
500°	6065	6107	6344	~
550°	10435	10456	11020	~
600°	16890	16943	17900	~
650°	25820	—	27530	~
700°	38120	38109	40410	~
750°	54400		57000	~
800°	75900		77730	~
850°	103400		102900	~

II.

Опредѣлить экспериментально критическую температуру ртути нагреваніемъ въ капиллярахъ изъ прозрачнаго кварца пытались Траубе и Тейхнеръ ¹⁾, Мензисъ ²⁾ и Кенигсбергеръ ³⁾. Первымъ двумъ авторамъ критическую температуру наблюдать не удалось.

На основаніи своихъ опытовъ они пришли къ заключенію, что критическая температура ртути лежитъ во всякомъ случаѣ выше 1000° С.

При температурѣ 1275° С. Мензисъ еще ясно видѣлъ менискъ жидкости; выше этой температуры онъ не могъ идти, такъ какъ капилляръ раздувало давленіемъ паровъ ртути.

¹⁾ Traube u. G. Teichner. Ann. d. Phys. 13. p. 620. 1904.

²⁾ A. W. Menzies. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. p. 1065. 1913.

³⁾ J. Königsberger. Chemik. Ztg. 36. p. 1321. 1912.

Въ такихъ же капиллярныхъ трубкахъ ¹⁾ работалъ и Кенигсбергеръ, при чемъ онъ трубку до половины наполненную ртутью прямо грѣлъ въ пламени газовой горѣлки. Для измѣренія температуры авторъ обмоталъ трубку спирально платиновой проволокой, по каленію которой оптическимъ пирометромъ опредѣлялась температура. Авторъ самъ считаетъ свои измѣренія температуры лишь приблизительными. Около 1200° менискъ ртути становился уже совершенно плоскимъ, при чемъ ярко свѣтится только ртутная нить, пары же ртути и сама трубка свѣтятся слабо. При температурѣ около 1400° авторъ наблюдалъ, какъ отъ поверхности ртути отдѣлялись маленькія ярко свѣтящіяся капли жидкости, которыя, обращаясь въ парообразное состояніе, гасли. Кромѣ того при поднимающейся температурѣ около 1400° С. Кенигсбергеръ наблюдалъ, какъ интенсивность свѣченія жидкости быстро ослабѣвала и трубка по всей длинѣ становилась равномерно слабо свѣтящейся. Въ этомъ состояніи трубки пребывали только нѣсколько секундъ и разрывались съ большимъ шумомъ, хотя въ нихъ заключалось всего 5 mgr. Hg. Авторъ самъ дѣлаетъ непонятное для насъ заключеніе, что критическая температура должна лежать около 1270° С.

Мы имѣемъ уже нѣкоторый опытъ въ наблюденіи критическихъ явленій при высокихъ температурахъ, описанія же Кенигсбергера очень подходятъ къ тому, что бываетъ видно вблизи критической температуры; поэтому мы дѣлаемъ выводъ, что критическая температура ртути лежитъ около 1400° С или въ круглыхъ числахъ считая отъ абсолютнаго нуля:

$$T_k = 1700^{\circ}.$$

Критическую температуру можно опредѣлить еще и косвеннымъ путемъ, опираясь на принципъ корреспондирующихъ состояній Ванъ-деръ-Ваальса. Для этой цѣли Гап-

¹⁾ Кварцевыя трубки Мензиса были отъ The Silica Company London, а Кенигсбергера отъ Zirkonglas-Gesellschaft. Frankfurt a. M.

пель ¹⁾ воспользовался соотношением между температурой и упругостью пара, установленным Ванъ-деръ-Ваальсомъ ²⁾ эмпирическимъ путемъ:

$$\log \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right)$$

гдѣ f постоянная.

Какъ извѣстно константа f въ дѣйствительности зависитъ и отъ температуры и отъ природы вещества.

Гаппель вычислилъ значеніе константы f для аргона, криптона и ксенона по опытнымъ даннымъ Рамзая и Траверса ³⁾ и нашелъ величины f для этихъ веществъ близкими между собой, но значительно отличающимися отъ значенія f для эфира и слѣдовательно для веществъ съ нимъ корреспондирующихъ. На этомъ основаніи онъ сдѣлалъ заключеніе, что одноатомныя вещества образуютъ особую группу хорошо между собой корреспондирующую и не корреспондирующую съ другими веществами.

Такъ какъ есть много основаній считать и ртуть одноатомной, то Гаппель сдѣлалъ попытку вычислить T_k и p_k , подставивъ въ вышеприведенное уравненіе Ванъ-деръ-Ваальса значеніе f для аргона и данныя упругости пара Кальете, Колардо и Ривьера для 600° и 880° С. Такимъ образомъ получилось $T_k = 1370^\circ$ и $p_k = 456$ атм. Величины эти слишкомъ низки, такъ какъ, какъ было уже выше сказано, Мензисъ экспериментально нашелъ, что $T_k > 1550^\circ$.

Вышеприведеннымъ уравненіемъ Ванъ-деръ-Ваальса мы воспользовались для провѣрки вопроса, дѣйствительно ли ртуть корреспондируетъ съ одноатомными газами.

Если для какого-нибудь вещества извѣстны упругости паровъ p_1 и p_2 , при двухъ температурахъ T_1 и T_2 , то изъ двухъ уравненій элиминируя p_k сразу можно вычислить fT_k , ибо

$$\log \frac{p_2}{p_1} = f T_k \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

¹⁾ Н. Hoppel. Ann. d. Phys. 13, p. 340. 1904.

²⁾ I. D. van der Waals, Continuität I, p. 158. 1899.

³⁾ W. Ramsay u. M. W. Travers. Zs. f. phys. Ch. 38, p. 641. 1901.

Изъ таблицы № 4 мы взяли значенія T и p черезъ 100° начиная отъ 0°C . Для каждой послѣдовательной пары сопряженныхъ значеній мы вычислили произведеніе $f T_k$. Результаты этихъ вычисленій приведены въ таблицѣ № 6. Такъ какъ въ произведеніи $f T_k$ величина T_k постоянная, то все колебаніе величины зависитъ отъ f ; колебанія эти съ температурой получились для f характерными. Въ третьемъ столбцѣ таблицы № 6 приведены значенія f , вычисленныя въ предположеніи $T_k = 1770^{\circ}$.

Т а б л и ц а № 6.

T	$f T_k$	f
273	3230	1,82
373	3199	1,81
473	3101	1,75
573	3101	1,75
673	3059	1,73
773	3002	1,70
873	3003	1,70
973	3123	1,76
1073	3296	1,86
1173		

Постоянная f , какъ выше было сказано, зависитъ и отъ температуры и отъ природы тѣла и можетъ служить хорошимъ признакомъ для классификаціи веществъ.

Для веществъ, корреспондирующихъ другъ съ другомъ, f должно быть равно для равныхъ долей критической температуры.

Участокъ температуръ, для котораго изслѣдована упругость пара ртути, простирается отъ 0,15 до 0,65 T_k . По

уравненію состоянія Ванъ-деръ-Ваальса въ этомъ температурномъ промежуткѣ f измѣняется отъ 1.61 до 1.48 ¹⁾).

На опытѣ f получается значительно больше и менѣе зависитъ отъ температуры, чѣмъ по уравненію состоянія.

Для класса нормальныхъ тѣлъ f близко къ 3, для аномальныхъ веществъ: воды, уксусной кислоты и алкоголей f измѣняется отъ 3.2 до 4.2, для одноатомныхъ газовъ f близко къ 2.3 и наконецъ для Hg получается наиминизшая величина, около 1.8. Изъ этого сопоставленія видно, что ртуть стоитъ ближе къ одноатомнымъ газамъ, чѣмъ къ классу нормальныхъ веществъ, но отличается отъ одноатомныхъ газовъ столь значительно, что можно съ увѣренностью сказать, что она съ ними не корреспондируетъ; слѣдовательно въ группѣ одноатомныхъ веществъ наблюдается не большая правильность, чѣмъ въ другихъ группахъ.

Къ такому же заключенію пришли Паттерсонъ, Криппсъ и Грей ²⁾), опредѣлившіе вновь критическія постоянныя ксенона.

По уравненію состоянія напрімѣръ для соотношенія $\frac{RT_k}{p_k V_k}$ получается величина = 2.67; этотъ же коэффициентъ для аргона по даннымъ Кроммелина ³⁾) = 2,85 для ксенона вышеназванные авторы нашли = 3.605, для класса нормальныхъ веществъ величина эта колеблется между 3.4—3.9, для аномальныхъ веществъ отъ 4 до 5.

Изъ сопоставленія этого соотношенія и величины f для аргона съ величинами вычисляемыми по уравненію состоянія видно, что аргонъ подходит довольно близко къ уравненію состоянія. Дѣйствительно Гаппель ⁴⁾) показалъ, что уравненіе состоянія Ванъ-деръ-Ваальса беретъ тщательно

¹⁾ J. P. Kuenen. Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten p. 101. Braunschweig. 1907.

²⁾ H. S. Patterson, R. S. Cripps u. R. Whytlaw-Gray. Proc. Roy. Soc. 86. p. 579. 1912.

³⁾ Crommelin. Comm. Phys. Lab. Leiden, № 115 и 118. 1910.

⁴⁾ Ann. d. Phys.

ислѣдованія Кроммелиномъ изотермы аргона съ точностью до 5%.

Такъ какъ константа f для ртути еще ближе подходитъ къ теоретическому числу, чѣмъ для аргона, то мы рѣшили приложить къ ней уравненіе Ванъ-деръ-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT.$$

Это выраженіе содержитъ три постоянныя, изъ которыхъ R —газовая константа и $= 82.07$ см.³ атм. Константа $b = V_{lim}$ при $T^{\circ} = 0$ и можетъ быть вычислена по даннымъ Дьюара ¹⁾ для плотностей и расширения твердой ртути между -83° и -188° С.

Плотность ртути при -188° С. $= 14,383$, коэффициентъ расширения $= 0.0000881$. По этимъ даннымъ вычисляется экстраполированіемъ молекулярный ($M = 200.0$) объемъ при $T^{\circ} = 0$ равный $13.80 = b$. Чтобы вычислить третью постоянную a , нужно знать молекулярный объемъ жидкой ртути при какой-нибудь температурѣ.

При $T = 633^{\circ}$ молекулярный объемъ ртути $= 15.70$ ²⁾. Подставляя все эти величины въ уравненіе и пренебрегая $p = 1$ атм. по сравненію съ членомъ $\frac{a}{V^2}$, получаемъ

$$\frac{a}{(15.70)^2} (15.70 - 13.80) = 82.07 \cdot 633$$

откуда $a = 6753000$.

По известнымъ соотношеніямъ Ванъ-деръ-Ваальса между коэффициентами уравненія и критическими данными:

$$T_k = \frac{8a}{27b \cdot R}; \quad V_k = 3b; \quad p_k = \frac{a}{27b^2};$$

вычисляется:

$$T_k = 1770^{\circ}; \quad V_k = 41.4 \text{ к. см.}; \quad p_k = 1313 \text{ атм.} = 990 \text{ метр.}$$

¹⁾ J. Dewar. Chem. News. 85. p. 277. 1902.

²⁾ Landolt-Börnstein. Tabellen p. 45 и 46. 1912.

Совпаденіе вычисленной величины T_k съ указаніями эксперимента прекрасное.

Для провѣрки величины V_k можно приложить правило прямолинейнаго діаметра Кальета—Матіаса, по которому полусумма плотностей жидкости и пара есть линейная функція температуры. Изъ таблицъ Ландольта¹⁾ плотность ртути при $-20^\circ \text{C.} = 13.64499$, при $360^\circ \text{C.} = 12.7405$. Плотностью пара при -20° можно вполне пренебречь.

При 360° по уравненію идеальнаго газа d_n вычисляется $= 0.04065$. Изъ этихъ данныхъ вычисляется слѣд. уравненіе

$$\frac{d_{ж} + d_n}{2} = 7.1100 - 0.001136 T.$$

Такъ какъ при критической температурѣ $d_{ж} + d_n = 2d_k$, то рѣшая это уравненіе для $T_k = 1770^\circ$, получаемъ $d_k = 5.099$ и слѣдов. V_k для граммоллекулы $= 39.2$ к. см.

Разница въ величинѣ V_k вычисленной по уравненію Ванъдеръ-Ваальса и по правилу Матіаса около $5,5\%$.

Принимая во вниманіе экстраполяцію въ 1100° , такое совпаденіе нельзя не признать разительнымъ.

Сосновка.

Политехнической Институтъ.
Лабораторія Физической Химіи.

15 апрѣля 1915 г.

Госларитъ съ рѣки Черка.

Студ. В. Сырокомскаго.

Госларитъ, или цинковый купоросъ, относится къ минералогической группѣ сѣрнокислыхъ солей изоморфнаго ряда магна, общей формулы $RSO_4 \cdot nH_2O$, гдѣ $R = Mg, Fe'', Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Cu$, а n можетъ быть равно 5 и 7.

Образованіе большинства этихъ переходныхъ, крайне неустойчивыхъ на земной поверхности минераловъ, происходитъ путемъ окисленія, въ зонѣ вывѣтриванія, соответствующихъ сѣрнистыхъ соединений. Образовавшіяся сѣрнокислыя соединения, вслѣдствіе своей легкой растворимости, вступаютъ въ реакцію обмѣннаго разложенія съ углекислыми и кремнекислыми солями, или, подъ вліяніемъ органическихъ веществъ, восстанавливаются въ сѣрнистыя соединения вышеуказанныхъ элементовъ. Цинковый купоросъ существуетъ въ природѣ, главнымъ образомъ, въ видѣ растворовъ въ рудничныхъ водахъ и въ сѣрнокислыхъ минеральныхъ источникахъ. Всякое мѣсторожденіе цинковой обманки даетъ начало подобнымъ растворамъ, изъ которыхъ затѣмъ образуются многочисленные цинковые минералы, какъ напр. смитсонитъ, каламинъ, гидроцинкитъ и т. д.

Клэркъ ¹⁾ приводитъ слѣдующіе анализы природныхъ растворовъ сѣрнокислаго цинка:

¹⁾ F. Clarke. «The data of geochemistry», p. 177.

	1	2	3
Cl.	0,16	0,03	0,48
SO ₄	64,47	63,26	52,76
CO ₂	—	—	8,00
Na	1,14	0,50	0,67
K	0,10	слѣды	0,46
Li	—	слѣды	—
Ca	14,36	3,55	11,32
Mg	1,36	0,26	0,71
Mn	0,08	0,02	0,42
Fe ^{''}	6,49	4,88	0,11
Ni	—	—	слѣды
Co	—	—	слѣды
Zn	10,74	24,80	22,31
Cd	0,02	0,09	0,10
Cu	слѣды	0,04	0,04
Al	0,20	0,46	0,08
SiO ₂	0,86	1,11	2,54
Сумма	100,00	100,00	100,00
Твердыхъ частей на 1.000.000	4232	9754	540

Анализы первый и второй, произведенные Стоксомъ, относятся къ рудничнымъ водамъ Миссурійскаго цинконосваго района, а третій — Гиллебранда — къ сѣрнокислomu источнику Shoal Creeek, окрестности Joplin, Сѣв. Америка.

Выпаденіе сѣрнокислаго цинка въ видѣ семиводной соли — минерала госларита возможно лишь при особо благоприятныхъ условіяхъ, такъ какъ онъ крайне легко растворимъ; мѣсторожденія его поэтому встрѣчаются довольно рѣдко. Такъ онъ былъ найденъ въ Раммельсбергѣ, близъ Гослара, на Гарцѣ, въ Венгріи, въ Уэльсѣ и на о-вѣ Эльбѣ. Генезисъ ихъ можно представить себѣ слѣдующимъ образомъ: растворы сѣрнокислаго цинка, образующіеся изъ сфалерита, отлагаютъ госларитъ или при быстромъ испареніи въ жаркомъ и сухомъ климатѣ или же при медленномъ испареніи и постепенномъ увеличеніи концентрации въ трещинахъ и пустотахъ породы. Лѣтомъ 1914 года было открыто новое мѣсторожденіе этого интереснаго минерала на Кавказѣ.

Находится оно въ Балкаріи, въ гранитномъ обрывѣ, при впаденіи р. Кишлыкъ-су въ Черекъ Бизингійскій. Мѣстность эта носитъ названіе Мыстикяма. (см. геологическую карту и фотографіи въ статьѣ Д. С. Бѣлянкина: „Опытъ петрографической характеристики Бизинги-Балкаріи“). Мнѣ довелось посѣтить это мѣсторожденіе во время экскурсіи по Балкаріи съ проф. Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ и Д. С. Бѣлянкинымъ, когда именно и былъ найденъ нашъ минераль, Гранитъ Мыстикяма проникнуть аплитовыми кварцевополевошатовыми жилами со слѣдующими минералами: флюоритомъ, свинцовымъ блескомъ, ковеллиномъ, халькопиритомъ, мѣдной зеленью, азуритомъ и цинковой обманкой. Въ кварцевыхъ жилахъ на Мыстикямѣ содержится молибденовый блѣскъ. Эта ассоціація минераловъ во многомъ сходна съ изученными Findlayson'омъ Британскими мѣстороженіями Pb и Zn ¹⁾. Онъ полагаетъ, что эти металлы были принесены изъ глубины восходящими водными растворами, содержащими также сѣрнистыя щелочи и фторъ. Порядокъ отложенія по его мнѣнію слѣдующій: халькопиритъ, флюоритъ, сфалеритъ и пиритъ.

Въ данномъ случаѣ образованіе госларита можно объяснить слѣдующимъ образомъ: въ верхнихъ частяхъ жилъ шло энергическое вывѣтриваніе и сфалеритъ далъ начало растворамъ сѣрнокислаго цинка, при концентраціи которыхъ и выпалъ госларитъ въ трещинахъ породы. Крутой, почти отвѣсный склонъ препятствовалъ растворенію госларита атмосферными осадками. Описываемый минераль былъ найденъ въ видѣ вывѣтрившагося порошка, цвѣтъ котораго варьируетъ отъ чисто-бѣлаго до землистаго; загрязненъ продуктами вывѣтриванія гранита—кварцемъ и слюдой.

Вкусъ сладкій и вяжущій. Легко растворимъ въ водѣ. Передъ паяльной трубкой выдѣляетъ много воды; съ содой на углѣ даетъ сѣрную печень и налетъ Zn; съ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ послѣ прокаливанія Риманову зелень. По таблицѣ Кобеля

¹⁾ Findlayson Quart. Jour. Geol. Soc., vol. 66, 1910, p. 299; цитировано по Кларку, стр 643.

опредѣлень, какъ госларитъ. Минераль былъ подвергнутъ мною полному химическому анализу. Для анализа отобрана порція, нацѣло растворимая въ водѣ. Качественное испытаніе дало слѣдующіе результаты: (сырой матеріаль) Zn, Mg, Fe^{''}, слѣды Cu, SO₄ и SiO₂.

Ниже даны результаты количественнаго анализа Черекскаго госларита, анализы, заимствованные изъ литературы, и идеальный составъ ZnSO₄ · 7H₂O. Для трехъ приводимыхъ мною литературныхъ анализовъ, эквиваленты перечислены на іоны и, вслѣдствіе различія ранѣе употреблявшихся атомныхъ вѣсовъ, получились колебанія въ суммѣ, перечисленной на сто. Для этихъ же анализовъ вычислены мною молекулярныя соотношенія.

	1	2	3	4	5
SO ₄	36,06	35,41	33,70	33,57	33,40
Zn	21,47	17,34	[22,14] ¹⁾	22,02	22,73
Fe ^{''}	—	—	0,23	0,20	—
Mg	1,46	3,73	—	—	—
Cu	слѣды	—	0,91	—	—
H ₂ O	40,27	[42,72] ¹⁾	43,93	44,32	43,87
Сумма	99,26	99,20	100,10	100,11	100,00

	1	2	3	4
Zn	0,376 = 1	0,281 = 1	0,345 = 1	0,340 = 1
SO ₄	0,374 = 0,99	0,369 = 1,3	0,357 = 1,02	0,349 = 1,03
H ₂ O	2,24 = 5,96	2,37 = 8,5	2,44 = 7,04	2,46 = 7,24

№ 1 соответствуетъ анализъ Черекскаго госларита, № 2 Frenzel'a ²⁾, № 3 Hillebrand'a ³⁾, № 4 Graf'a ⁴⁾, № 5—теоретическій составъ ZnSO₄ · 7H₂O.

¹⁾ изъ разности.

²⁾ Jb. Min. 1875, 675.

³⁾ Proc. Colorado Soc. 2, 12, 1885

⁴⁾ Jb. Min. 1899, 1, 76.

Определение цинка, наиболее трудно поддающего сяточному вѣсовому определению, было произведено два раза—электролитически и іодометрически, по способу Pouget-Muller'a ¹⁾.

Изъ данныхъ анализа видно, что описываемый минераль представляетъ собой изоморфную смѣсь сѣрнокислаго цинка и магнезія (послѣдній, вѣроятно, является продуктомъ разрушенія слюдистыхъ компонентовъ гранита) съ 6 частицами воды: потерю одной частицы слѣдуетъ приписать вывѣтрянью.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Fr. IV, 1, 13, 1907.

Къ петрографіи Крыма.

Нѣкоторыя породы окрестностей Балаклавы и Георгіевскаго монастыря.

Студ. Н. Торсуева.

Лѣтомъ 1913 года, слѣдуя указаніямъ профессора Ф. Ю. Левинсона-Лессинга, я посѣтилъ западную часть Крымскаго побережья, а именно окрестности Балаклавы и Георгіевскаго монастыря. Мое вниманіе, главнымъ образомъ, привлекли основныя и кислыя лавы, выходящія между Мраморной балкой и мысомъ Фіолентъ. Кромѣ того, я посѣтилъ окрестности Балаклавы, разсчитывая найти тамъ породы, имѣющія непосредственную связь съ породами Георгіевскаго монастыря. Собранный матеріалъ былъ мной обработанъ въ Минералогической Лабораторіи Петроградскаго Политехническаго Института. Кромѣ матеріала, собраннаго лично мной, я воспользовался также коллекціей Д. С. Бѣлянкина, собранной имъ въ 1910 году и предоставленной въ мое распоряженіе.

Важнѣйшая геологическая литература, относящаяся къ изслѣдованной мной мѣстности, сводится къ нижеслѣдующимъ четыремъ работамъ.

I. A. Laroquio. Itinéraire géologique d'Alouchta a Sébastopol. Guide d. Exc. du Congr. Géol. I. 1897 г.

III. Bakhtchissarai-Sébastopol.

Глава содержитъ описаніе изверженныхъ породъ, какъ окрестностей Балаклавы, такъ и Георгіевскаго монастыря. Лароquio указываетъ на довольно обширный выходъ этихъ породъ къ С. отъ Севастопольско-Ялтинскаго шоссе, начиная съ 13-й версты отъ Севастополя. Породы представлены въ

видѣ настоящаго гранита (granites de Michel Lévy), гранитита, роговообманковаго гранита, гранитоваго порфѣира и кварцеваго діорита. Въ отношеніи настоящаго гранита къ осадочнымъ породамъ Лагоріо указываетъ, что гранитъ лежитъ ниже неокомскаго песчаника и прорываетъ юрскіе конгломераты. Возрастъ его Лагоріо относитъ къ концу юрскаго или началу мѣловаго періода. Породы Георгіевскаго монастыря, выходящія по берегу моря, Лагоріо опредѣляетъ какъ кератофіры и мелафіры. Кромѣ петрографическаго разбора даны также и химическіе анализы породъ; нѣкоторыми изъ нихъ я воспользовался для сравненія.

II. А. К. Мейстеръ. Матеріалы по петрографіи Крыма. Изв. Геол. К. 27 Т. Работа Мейстера представляетъ изъ себя петрографическую обработку коллекціи, собранной А. А. Борисякомъ. Изъ окрестностей Балаклавы Мейстеръ описываетъ промежуточныя породы между гранитомъ и кварцевымъ діоритомъ, относя ихъ къ адамеллитамъ и банатитамъ. Породы Георгіевскаго монастыря онъ опредѣляетъ какъ кератофіры, а основныя породы какъ близкія къ порфиритамъ. Анализовъ породъ въ работѣ Мейстера нѣтъ.

III. А. Зайцевъ. Къ петрографіи Крыма. Ежегодн. по Геол. и Мин. Р. Т. 12.

Гл. 8. Изверженныя породы окрестностей Балаклавы.

Краткая замѣтка о работѣ Лагоріо и описаніе своихъ наблюденій, сдѣланныхъ въ 1909 году. Зайцевъ указываетъ, что изверженныя породы были встрѣчены имъ въ видѣ „валуновъ“ къ С. отъ Севастопольско-Ялтинскаго шоссе, начиная съ 13 версты отъ Севастополя. Изученныя породы сходны съ породами, изслѣдованными Мейстеромъ (банатиты и адамеллиты) и Лагоріо (кварцевый порфѣиръ).

Гл. 9. Изверженныя породы Георгіевскаго монастыря.

Описаніе изверженныхъ породъ съ указаніемъ, что Лагоріо опредѣляетъ ихъ какъ кератофіры и мелафіры. Химическихъ анализовъ въ работѣ Зайцева нѣтъ.

IV. В. В. Аршиновъ. Къ геологіи Крыма.

Работа Аршинова состоитъ изъ двухъ частей: первой, посвященной описанію вулканическаго туфа окрестностей

Балаклавы, и второй, посвященной описанію валуновъ, или какъ называетъ ихъ Аршиновъ, „эратическихъ камней“, лежащихъ близъ Севастопольскаго шоссе недалеко отъ Балаклавы.

Породы Георгіевскаго монастыря.

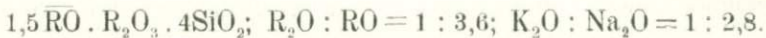
Интересуясь береговыми выходами изверженныхъ породъ, я предпринялъ поѣздку въ шлюпкѣ вдоль берега отъ Балаклавы до мыса Фиолентъ. Къ западу отъ Балаклавской бухты до Мраморной Балки въ береговыхъ обнаженіяхъ выходовъ изверженныхъ породъ мной обнаружено не было. Отъ балки начинается цѣлый рядъ небольшихъ выходовъ основной темносѣрой эффузивной породы съ великолѣпной шаровой отдѣльностью, отдѣльные шары которой достигаютъ иногда до аршина въ діаметрѣ. По мнѣнію А. А. Борисяка (какъ я понялъ изъ личной бесѣды съ нимъ), Мраморная балка является дислокаціонной линіей, по которой произошелъ сбросъ (сдвигъ), и возможно, что аналогичные выходы, лежавшіе къ востоку отъ балки, перемѣстились такимъ образомъ изъ сферы нашего наблюденія.

Шаровая порода сильно кальцинирована, испещрена сѣтью кальцитовыхъ прожилокъ и зеренъ иногда довольно большихъ размѣровъ. Цвѣтъ породы колеблется отъ сѣраго почти до чернаго съ зеленоватымъ отгѣнкомъ. Сложеніе ея тонко-зернистое, почти плотное. Микроскопическое изслѣдованіе показало, что порода имѣетъ порфировую структуру. Основная масса витрофированаго типа. Вкрапленники составляютъ кристаллы плагіоклаза, принадлежащаго, судя по углу оптическихъ осей ($2V = +76$) и по свѣтопреломленію (ниже канадскаго бальзама), къ ряду альбита, чѣмъ очень близко подходитъ къ альбитовымъ діабазамъ Бѣлянкина и Щербаква. Мейстеръ въ вышеупомянутой статьѣ опредѣляетъ плагіоклазъ Крымскихъ діабазовъ какъ лабрадоръ, иногда кислый андезинъ до альбита. Микроклинъ, ортоклазъ и кварцъ, на которые указываетъ Мейстеръ какъ на несущественную часть діабазовыхъ породъ (въ нѣкоторыхъ образ-

цахъ), мной обнаружены не были. Изъ вторичныхъ образованій надо отмѣтить большое содержаніе кальцита съ характерной для него двойниковой штриховкой. Наравнѣ съ кальцитомъ въ породѣ много также хлоритовыхъ агрегатовъ, окружающихъ почти каждый кристаллъ плагиоклаза. Оливинъ въ неразложенномъ видѣ не обнаруженъ, но возможно, что за его счетъ образовалась главная масса хлоритово-змѣвиковыхъ агрегатовъ. Пироксена нѣтъ. Мной былъ произведенъ химическій анализъ образца этой породы, взятый у Мраморной балки.

Анализъ № 1.	%	Молек. кол.	
SiO ₂	50,78	0,840	
Al ₂ O ₃	20,45	0,200	} 0,220
Fe ₂ O ₃	3,25	0,020	
FeO	4,27	0,056	} 0,244
CaO	7,16	0,128	
MgO	2,40	0,060	} 0,313
Na ₂ O	3,15	0,051	
K ₂ O	1,65	0,018	
Потеря при 110° . .	1,28		
Пот. при прокал. . .	5,27		
Сумма	99,66		

Магматическая формула по Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингу:



Коэффициентъ кислотности $\alpha = 1,7$.

Для сравненія привожу анализы А. Е. Лагоріо изъ вышеупомянутой статьи (1, 2, 3) и анализы Д. С. Бѣлянкина (4) и Д. И. Щербакова (5).

При пересчетѣ анализовъ Лагоріо здѣсь и въ послѣдующихъ случаяхъ отношеніе между Fe₂O₃ и FeO я бралъ такое же, какъ и въ моемъ анализѣ.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	52,61	49,99	51,96	47,15	46,40	50,78
TiO ₂	—	—	—	1,32	0,44	—
Al ₂ O ₃	18,96	15,11	20,47	16,09	22,74	20,45
Fe ₂ O ₃	9,60	14,25	9,55	4,59	4,61	3,25
FeO	—	—	—	9,43	4,88	4,27
MnO	—	—	—	0,23	слѣды	—
CaO	9,14	6,04	4,14	8,86	9,09	7,16
MgO	3,56	4,71	2,27	4,43	2,05	2,40
Na ₂ O	2,62	3,52	3,90	4,46	3,44	3,15
K ₂ O	0,86	1,42	2,15	0,39	1,04	1,65
Потеря при 110°	3,27	4,78	5,65	0,29	1,06	1,28
Пот. при прокал.	—	—	—	2,39	3,80	5,27
+ отъ окисл. FeO	—	—	—	0,92	0,54	—
Сумма	99,70	99,77	100,08	100,61	100,09	99,66

Магматическая формула по Ф. Ю. Левинсонъ-Лесингу:

	1	2	3	4	5	6
RO	1,8	2,2	1,3	2,6	1,3	1,5
R ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
SiO ₂	4	4	3,9	4,3	3	4
R ₂ O : RO	1 : 6	1 : 4,8	1 : 2,4	1 : 5,2	1 : 4,2	1 : 3,6
α	1,7	1,7	1,9	1,6	1,4	1,7
K ₂ O : Na ₂ O	1 : 4,4	1 : 3,6	1 : 2,9	1 : 18	1 : 5	1 : 2,8

1. Mélaphyre (Navittypus) de Kobosa sur la rivière Alma.
2. Mélaphyre. Rivière Badrak.
3. Mélaphyre près de Karagatch, entre les rivières Badrak et Alma.
4. Альбитовый диабазъ изъ Красной Поляны. (Д. Бѣлякинъ. Объ альбитовомъ диабазѣ изъ Красной Поляны и о контактѣ его со сланцами. Изв. Петр. Пол. Инст. Т. 15).

5. Альбитовый диабазъ съ Севастопольскаго шоссе въ окрестности дер. Лимены. (Д. Щербаковъ. Матеріалы по петрографіи Крыма. Изв. Петр. Пол. Инст. Т. 21).

6. Мелафиръ. Н. Торсуевъ. Георгіевскій Монастырь.

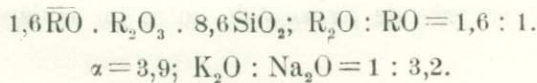
Изъ анализа и изъ сравненій видно, что порода, изслѣдованная мной, является химически типичнымъ диабазомъ (мелафиромъ).

Кромѣ мелафировъ у самаго монастыря по дорогѣ, ведущей къ морю, выходятъ также болѣе свѣтлыя плотныя породы съ прекрасной призматической отдѣльностью. Химическій анализъ образца этой породы изъ собранія Д. С. Бѣлянкина выразился слѣдующими цифрами:

Анализъ № 2.

	%	молек. кол.	
SiO ₂	69,73	1,115	
Al ₂ O ₃	13,39	0,131	} 0,133
Fe ₂ O ₃	0,32	0,002	
FeO	1,19	0,017	} 0,074
CaO	0,81	0,015	
MgO	1,69	0,042	} 0,221
Na ₂ O	6,91	0,111	
K ₂ O	3,37	0,036	
Потеря при 110° . .	0,56		
Потеря при прокал.	1,45		
Сумма	99,42		

Магматическая формула:



Для сравненія привожу анализы Лагорио и Щербакова:

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	74,27	74,09	72,34	74,92	62,00	69,73
TiO ₂	—	—	—	—	0,45	—
Al ₂ O ₃	13,59	12,43	14,07	13,21	14,62	13,39
Fe ₂ O ₃	2,03	2,15	2,92	0,87	5,75	0,32
FeO	—	—	—	—	1,93	1,19
MnO	—	—	—	—	слѣды	—
CaO	0,73	0,60	0,41	0,40	3,16	0,81
MgO	1,32	1,08	1,27	0,71	2,07	1,69
Na ₂ O	4,66	5,01	6,28	4,92	5,16	6,91
K ₂ O	0,81	1,52	1,13	0,66	1,37	3,37
Потеря при 110°.	1,42	2,42	1,41	3,52	0,90	0,56
Пот. при прокал.	—	—	—	—	2,32	1,45
+ отъ окисл. FeO	—	—	—	—	0,21	—
Сумма	98,83	99,35	99,83	99,26	99,95	99,42

Магматическія формулы:

	1	2	3	4	5	6
RO	1,1	1,2	1,3	1	1,3	1,6
R ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
SiO ₂	9	9,9	8,4	9,3	5,8	8,6
R ₂ O : RO	1,3 : 1	1,6 : 1	1,6 : 1	2,5 : 1	1 : 1,36	1,6 : 1
α	4,4	4,5	3,9	4,8	2,7	3,9
K ₂ O : Na ₂ O	1 : 8,5	1 : 5	1 : 8,5	1 : 10	1 : 5,5	1 : 3,2

1. Monastère de St-Georges. Roche d'un blanc verdâtre.
2. Monastère de St-Georges. Roche d'un gris verdâtre.
3. Monastère de St-Georges. Roche de couleur brunâtre.
4. Monastère de St-Georges Roche blanche.
5. Альбитофиръ окрестностей деревни Лимены. Д. И. Щербаковъ.

6. Кератофиръ Георгіевскаго Монастыря. Н. Торсуевъ.

Изъ приведенныхъ анализовъ видно, что изслѣдованная мной порода въ химическомъ отношеніи мало отличается отъ образцовъ, изслѣдованныхъ Лагорію. Она нѣсколько кислѣе альбитофира Щербакова и основнѣе натровыхъ липаритовъ

Лагорию. Полагаю, что ее можно назвать кератофиромъ. Микроскопическое изслѣдованіе кератофира показываетъ, что основная масса кератофира пилотакситовая; главное участіе въ ея строеніи принадлежитъ микролитовому плагіоклазу. Вкрапленники составляютъ кристаллы плагіоклаза, иногда довольно большой величины. Плагіоклазъ какъ основной массы, такъ и вкрапленниковъ по изслѣдованію на Федоровскомъ столикѣ ($2V = +76^\circ$) и по даннымъ свѣтопреломленія оказался альбитомъ. Ортоклаза и микролина, а также и кварца не удалось обнаружить. Изъ цвѣтныхъ минераловъ попадаются въ ничтожномъ количествѣ хлоритовые агрегаты.

Кератофиры Георгіевскаго монастыря обнажаются вдоль берега на сравнительно маленькомъ протяженіи, а дальше опять появляются мелафиры вплоть до мыса Фиолента, гдѣ они исчезаютъ подъ известняками. Взаимное расположеніе кератофировъ и мелафировъ такое, какъ будто бы у монастыря кератофиры прорываютъ мелафиры. Я склоненъ думать, что въ этомъ участкѣ мы имѣемъ результаты двухъ изверженій, продуктами которыхъ являются, перваго—мелафиры, втораго—кератофиры. Такое мнѣніе находитъ подтвержденіе въ ихъ соотношеніи: образованіи жилъ, включеній и проч. Судя по работамъ Лагорию, все или большинство изверженныхъ породъ Крымскаго полуострова принадлежатъ къ одному геологическому періоду, а именно юрскому или началу мѣловому. Я думаю, что мое предположеніе о двухъ изверженіяхъ, имѣвшихъ мѣсто въ районѣ Георгіевскаго Монастыря, не противорѣчитъ этому положенію. Весьма вѣроятно также, что тѣ и другія породы представляютъ собой результаты расщепленія одной и той же магмы, при чемъ болѣе кислые продукты—кератофиры, извергались непосредственно вслѣдъ за отвердѣніемъ основныхъ, т. е. мелафировъ.

Породы окрестностей Балаклавы.

Изверженные породы окрестностей Балаклавы въ районѣ Севастопольскаго шоссе, рѣчки Черной, селеній Кадыкой и

Камера встрѣчаются въ видѣ хорошо окатанных валуновъ, иногда довольно большой величины, лежащихъ на неоконскихъ песчаникахъ. Коренныхъ выходовъ изверженныхъ породъ, на которые указываетъ Лагоріо, мной, кромѣ вулканическихъ туфовъ, описанныхъ Аршиновымъ, въ окрестностяхъ Балаклавы найдено не было. Весь изверженный матеріалъ представленъ исключительно валунами полнокристаллическихъ породъ сѣраго цвѣта, раскиданными главнымъ образомъ по обѣ стороны шоссе между 11 и 15 верстами отъ Севастополя. Образецъ породы валуна съ 13 версты былъ подвергнутъ химическому анализу и результаты выразились слѣдующими цифрами.

Анализъ № 3.

	%	молек. кол.	1	2
SiO ₂	57,34	0,949	56,17	62,22
Al ₂ O ₃	18,61	0,182	16,50	—
Fe ₂ O ₃	1,10	0,006		
FeO	4,40	0,063	10,60	—
CaO	6,59	0,118	6,97	6,21
MgO	2,66	0,066		
Na ₂ O	4,56	0,073	2,94	2,69
K ₂ O	2,27	0,028		
Пот. при 110°	0,20		3,01	0,14
Пот. при прок.	1,59			
Сумма	99,32		99,15	99,04

Магматическія формулы:

$$\text{№ 3. } 1,4\overline{RO} \cdot R_2O_3 \cdot 5SiO_2; R_2O:RO = 1,24; \alpha = 2,1; K_2O:Na_2O = 1:2,5$$

$$1. 2\overline{RO} \cdot R_2O_3 \cdot 5,3SiO_2; R_2O:RO = 1:5,3; \alpha = 2,1; K_2O:Na_2O = 1:5,4$$

$$2. 1,7\overline{RO} \cdot R_2O_3 \cdot 5,4SiO_2; R_2O:RO = 1:4,5; \alpha = 3,4; K_2O:Na_2O = 1:3,1.$$

Въ столбцахъ 1 и 2 приведены для сравненія анализы кварцевыхъ діоритовъ Лагоріо.

1. Diorite quartzitère à pyroxène du Tchamny-Bouroun.

2. Diorite quartzitère à pyroxène qu'on trouve au nord de Kamary près de Balaklava.

Изъ анализа видно, что данная порода принадлежитъ къ кварцевымъ діоритамъ, т. е. представляетъ изъ себя промежуточную породу между діоритомъ и гранитомъ. Оптическое изслѣдованіе вполне подтверждаетъ данное предположеніе. Подъ микроскопомъ данная порода, при кристаллическизернистой структурѣ, оказалась состоящей изъ трехъ компонентовъ: кварца, полевого шпата и цвѣтнаго минерала. Кварцъ по обыкновенію выполняетъ промежутки между составными частями породы, вѣдряясь и вклиниваясь между ними. Полевой шпатъ образуетъ идиоморфные кристаллы. Онъ представленъ исключительно плагіоклазомъ; калиевый полевой шпатъ не наблюдался вовсе. Въ этомъ отношеніи изученныя мной породы отличаются отъ породъ, описанныхъ Мейстеромъ, который указываетъ, что въ нѣкоторыхъ образцахъ ортоклазъ и плагіоклазъ находятся въ одинаковыхъ количествахъ. Плагіоклазъ сильно и характерно зоналенъ, причемъ ядро зерна по изслѣдованію на Федоровскомъ столикѣ въ разрѣзѣ \perp МР оказалось принадлежащимъ лабрадору или даже битовниту ($+38^\circ$), внѣшняя же оболочка—альбиту (-14°). Такимъ образомъ, мы имѣемъ основное зерно съ сильно кислой оболочкой. Въ этомъ отношеніи мои породы близки къ породамъ Мейстера съ той только разницей, что я опредѣляю нѣсколько кислѣе внѣшнюю зону (у Мейстера олигоклазъ, у меня альбитъ). Изъ цвѣтныхъ минераловъ присутствуетъ, главнымъ образомъ, обыкновенная роговая обманка, образующая иногда двойники. Присутствіе серицита объясняетъ довольно большое содержаніе въ анализѣ калия, нѣсколько неожиданное при отсутствіи въ породѣ калиеваго полевого шпата. Возможно также, что калий находится въ небольшомъ количествѣ въ твердомъ растворѣ плагіоклаза. Мейстеръ опредѣляетъ свои породы какъ банатиты и адамеллиты, исходя изъ присутствія кварца и орто-

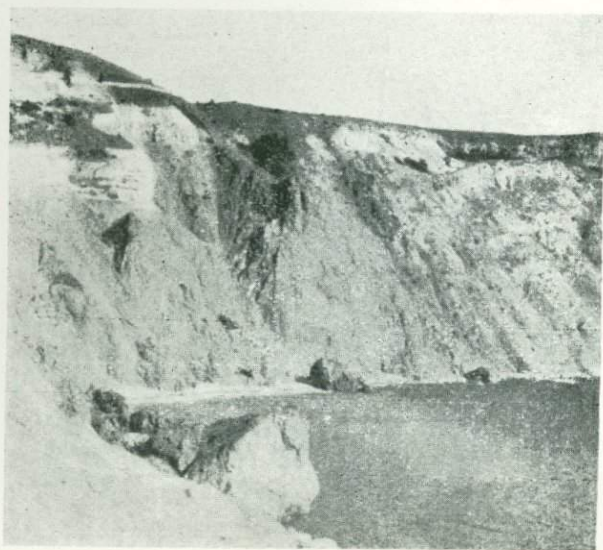
клаза, и рассматриваетъ ихъ какъ промежуточныя породы между гранитомъ и кварцевымъ діоритомъ.

Нѣкоторое несоотвѣтствіе въ изслѣдованіяхъ Лагоріо, Мейстера, а также и въ моихъ наблюденіяхъ я склоненъ объяснить находченіемъ въ данномъ районѣ цѣлаго ряда промежуточныхъ формъ отъ кварцеваго діорита къ настоящему граниту (*granites de Michel Lévy*). Можетъ быть, въ данномъ районѣ мы имѣемъ цѣлую серію продуктовъ постепенной кристаллизаціи гранито-діоритовой магмы, а можетъ быть остатки какого-нибудь массива, представителями отдѣльныхъ зонъ котораго и являются эти разнообразныя загадочныя валуны.

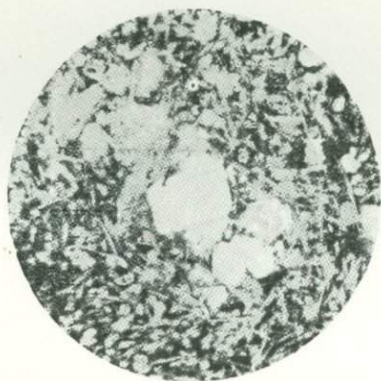
Въ заключеніе долженъ выразить свою глубокую благодарность профессору Ф. Ю. Левинсону-Лессингу за любезно предоставленную фотографію и Д. С. Бѣлянкину за его коллекцію.

Минералогическая Лабораторія.

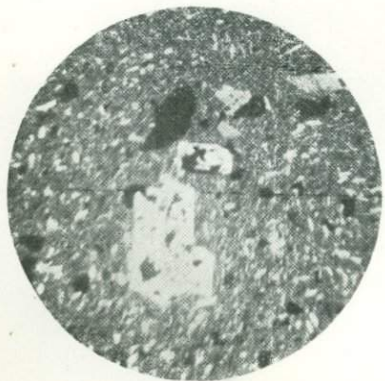
Мартъ, 1915 года.



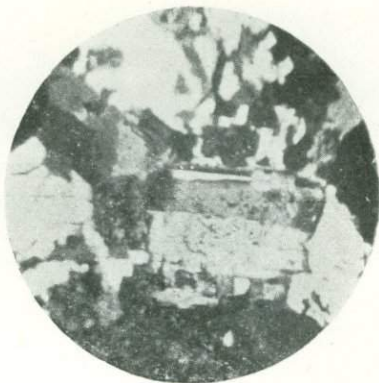
Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Діаграммы плавкости системы $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S}$ и $\text{Cu} + \text{S}$.

Г. Г. Уразова.

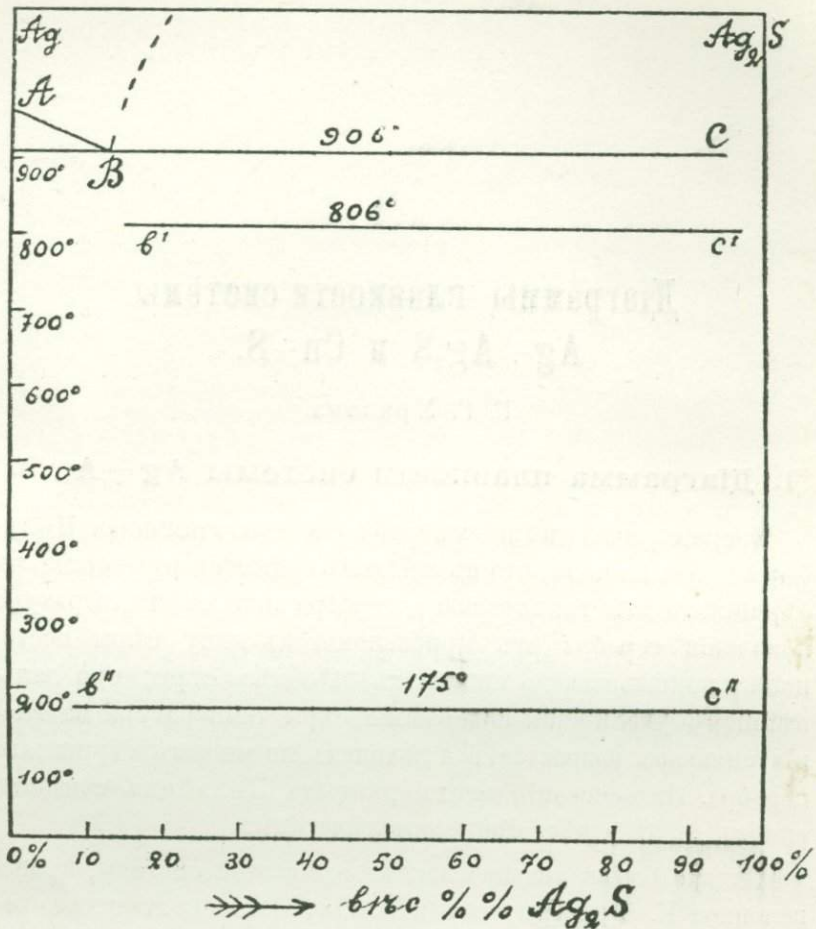
1. Діаграмма плавкости системы $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S}$.

Впервые изслѣдованіемъ этой системы занимался Пеллабонъ¹⁾; онъ нашелъ, что въ жидкомъ состояніи растворимость сѣрнистаго и металлическаго серебра полная. Температура плавленія серебра отъ прибавленія къ нему сѣры постепенно понижается до сплава съ 31% вѣс. сѣры; при дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія сѣры температура плавленія сплавовъ возрастаетъ и доходитъ до чистаго сѣрнистаго серебра. На основаніи этихъ данныхъ Пеллабонъ считаетъ сплавъ съ 31% вѣс. сѣры эвтектическимъ.

Однако болѣе позднее изслѣдованіе этой системы, произведенное К. Фридрихомъ и А. Леро²⁾, не подтвердило результатовъ Пеллабона. Авторамъ не удалось осуществить полностью систему, такъ какъ при ихъ способѣ приготовленія сплавовъ — плавленіе безъ всякаго предохранительнаго слоя — нельзя было получить чистаго сѣрнистаго серебра; оно всегда нѣсколько разлагалось. Благодаря этому обстоятельству діаграмма плавкости, результаты которой графически представлены на рис. 1, могла быть ими доведена только до сплава съ 97% вѣс. Ag_2S .

¹⁾ Pelabon. Ann. chim. phys. [8], 17 (1909), 526; Compt. rend. 136, 1450; 137, 920; 138, 277; 140, 1389.

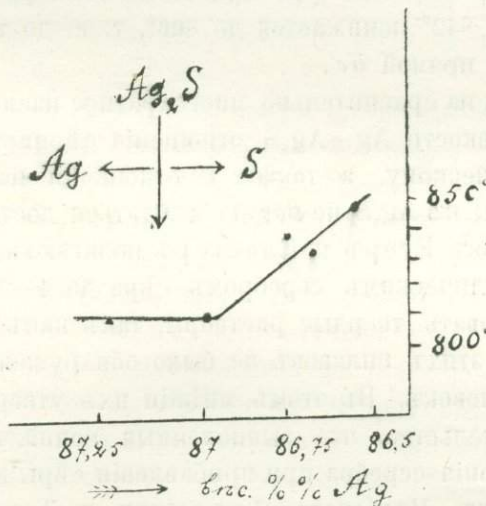
²⁾ K. Fridrich и A. Leroux. Metallurgie 3. (1906), 361.



Фиг. 1.

Какъ видно изъ прилагаемой диаграммы, растворимость въ жидкомъ состоянїи компонентовъ этой системы ограничена. Въ расплавленномъ серебрѣ можетъ раствориться только до 12,9% вѣс. Ag_2S ; относительно же растворимости серебра въ расплавленномъ его сѣрнистомъ соединенїи никакихъ заключенїй дѣлать нельзя, такъ какъ диаграмма плавкости не доходитъ до чистаго сульфида. Кромѣ этого вывода авторы изъ своихъ данныхъ дѣлаютъ еще и слѣдующїй; а именно: что сѣрнистое серебро претерпѣваетъ два полиморфныхъ превращенїя при 806° и 175°. Уже при простомъ взглядѣ на

ихъ діаграмму можно видѣть, что этотъ выводъ не совсѣмъ вѣренъ. Если прямая $b'c'$ и можетъ отвѣчать полиморфному превращенію сѣрнистаго серебра при 175° , то того же нельзя сказать относительно линіи $b'e'$, отвѣчающей 806° . Она, судя по діаграммѣ плавкости, должна отвѣчать температурамъ застыванія слоя богатаго сѣрнистымъ серебромъ, составъ котораго, благодаря неполнотѣ діаграммы, не можетъ быть точно указанъ. О его природѣ могутъ быть сдѣланы два предположенія. Во-первыхъ, если сѣрнистое серебро въ жидкомъ состояніи не растворяетъ въ себѣ металлическаго серебра, то этотъ слой будетъ представлять изъ себя чистое соединеніе Ag_2S и тогда температура 806° будетъ отвѣчать температурѣ кристаллизаціи чистаго сѣрнистаго серебра. Возможно еще и второе предположеніе, что сѣрнистое серебро въ расплавленномъ состояніи способно растворять нѣкоторое, небольшое количество металлическаго серебра; тогда линія $b'e'$ будетъ отвѣчать температурамъ застыванія сплава, состоящаго изъ сѣрнистаго и металлическаго серебра.



Фиг. 2.

Чтобы выяснитъ вопросъ, какое же изъ двухъ предположеній отвѣчаетъ дѣйствительности, К. Фридрихъ ¹⁾ пред-

¹⁾ К. Friedrich, Metallurgie. 5. (1908), 50.

принять новое изслѣдованіе, ближайшею цѣлью котораго было болѣе детальное изученіе отношенія къ сѣрнистому серебру небольшихъ избытковъ его компонентовъ. Полученные имъ результаты графически изображены на рис. 2.

На основаніи этихъ данныхъ слѣдуетъ считать, что въ расплавленномъ сѣрнистомъ серебрѣ металлическое серебро не растворимо и что слѣдовательно слой, застывающій при 806° , по составу долженъ отвѣчать чистому сульфиду серебра. Что же касается отношенія избытка сѣры къ Ag_2S , то рис. 2 указываетъ на способность сѣры растворяться въ сѣрнистомъ серебрѣ примѣрно до $0,4\%$ вѣс. S, при чемъ температура сплавовъ возрастаетъ. Въ какомъ видѣ находится это количество сѣры Ag_2S , авторъ не указываетъ.

Судя по позднѣйшимъ изслѣдованіямъ Ф. Егера и П. Клостера ¹⁾ съ одной стороны и Биссетта ²⁾ съ другой, приходится наоборотъ останавливаться на второмъ предположеніи. Они показали, что металлическое серебро способно растворяться въ расплавленномъ его сѣрнистомъ соединеніи примѣрно до $0,8\%$ вѣс. Ag. При этомъ температура плавленія Ag_2S съ 842° понижается до 806° , т. е. до температуры, отвѣчающей прямой $b'c'$.

Несмотря на сравнительно многократное изслѣдованіе диаграммы плавкости Ag— Ag_2S , отношеніе сѣрнистаго серебра къ металлическому, а также и отношенія избытковъ серебра и сѣры къ Ag_2S не могутъ считаться достаточно выясненными. Такъ Егеръ и Клостеръ полагаютъ, что съ твердымъ металлическимъ серебромъ сѣра до $4-5\%$ ат. ъ можетъ образовать твердые растворы, такъ какъ на кривыхъ охлажденія этихъ сплавовъ не было обнаружено эвтектическихъ остановокъ. Въ этомъ мнѣніи ихъ утверждаетъ еще и то обстоятельство, что вычисленныя пониженія температуры плавленія серебра при прибавленіи сѣры вдвое больше наблюденныхъ. Наоборотъ Фридрихъ и Леро, а также и Биссеттъ считаютъ, что сѣрнистое серебро неспособно

¹⁾ F. M. Joeger u. H. S. von Klooster. Zeit. f. anorg. Chem. 78. (1912), 248.

²⁾ Bissett. Journ. of the Chem. Soc. 105—106 (1914), 1223.

образовать твердыхъ растворовъ съ металлическимъ серебромъ. Такъ же противорѣчивы и данныя относительно отношенія металлическаго серебра къ сѣрнистому, какъ это уже было указано раньше. Эти обстоятельства и заставили меня предпринять новое изслѣдованіе системы серебро—сѣрнистое серебро.

Для полученія сѣрнистаго серебра я исходилъ изъ чистаго металлическаго серебра и черенковой сѣры. Серебро было получено изъ серебряныхъ остатковъ. Послѣ повтореннаго переплавленія подъ слоемъ смѣси солей, состоявшей изъ соды, буры и азотно-натріевой соли, оно имѣло вполне блестящую поверхность и при остываніи давало одну, вполне отчетливую остановку,

Термическое изслѣдованіе производилось при помощи термомары Ле-Шателье и регистрирующаго прибора проф. Н. С. Курнакова¹⁾.

Первымъ вопросомъ, возникавшимъ въ началѣ изученія данной системы, былъ вопросъ о составѣ того сплава съ максимальнымъ содержаніемъ сѣры, который можетъ быть полученъ при сплавленіи серебра и сѣры въ обычныхъ условіяхъ работы.

Сплавленіе серебра съ сѣрой производилось въ графитовомъ тиглѣ, въ газовой печи Флетчера, подъ толстымъ слоемъ угольнаго порошка. Такъ какъ образующіеся, богатый сѣрой сплавъ при плавленіи отчасти диссоціируетъ, то было необходимо во время плавленія, а также и при охлажденіи его постоянно забрасывать кусочки сѣры. Какъ показалъ опытъ такимъ путемъ возможно получить совершенно однородное при микроскопическомъ изслѣдованіи вещество, обладающее опредѣленной температурой плавленія и составомъ, отвѣчающимъ соединенію Ag_2S . На микрограммѣ № 1 можно видѣть отдѣльные кристаллы сѣрнистаго серебра. Штриховатость всего шлифа обусловлена дефектами шлифованія, такъ какъ препаратъ очень мягокъ. Полученное

¹⁾ Н. С. Курнаковъ. Изв. Политехн. Инст. 1. (1904); Ж. Р. Х. О (1901); Zeitschr. für anorg. Chem. 42 (1904), 184.

такимъ образомъ сѣрнистое серебро представляетъ изъ себя сѣрвато-синее, очень мягкое вещество, которое легко куется, прокатывается и рѣжется пожемя. Составъ полученнаго сѣрнистаго серебра былъ установленъ анализомъ, при чемъ опредѣлялись оба компонента. Въ растворимое состояніе оно переводилось путемъ сплавленія въ фарфоровомъ тиглѣ съ десятирнымъ количествомъ смѣси соды и азотно-натровой соли, взятыхъ въ равныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ. Сначала вся масса нагрѣвалась минутъ 15 на очень небольшомъ пламени малой бунзеновской горѣлки, затѣмъ постепеннымъ увеличеніемъ пламени масса доводилась до плавленія. Когда расплавленная масса переставала выдѣлять пузыри газа, то процессъ плавленія считался законченнымъ; содержимому тигля давали нѣсколько охладиться, сплавъ выщелачивали водой и подкисляли слабо азотной кислотой. Серебро опредѣлялось въ видѣ AgCl въ тигляхъ Гуча. Фильтратъ, послѣ отдѣленія серебра, выпаривался съ HCl до удаленія всей азотной кислоты и затѣмъ въ немъ опредѣлялась сѣра въ видѣ BaSO_4 . Анализъ полученнаго, вышеописаннымъ способомъ, сплава далъ слѣдующіе результаты:

	По теоріи:	Анализъ:
содержаніе: $\text{Ag} = 87,06\%$ вѣс.		$86,97\%$ вѣс.
„ $\text{S} = 12,94$ „ „		$13,28$ „ „

т. е. мы видимъ, что составъ полученнаго вещества съ вполне достаточной точностью отвѣчаетъ формулѣ Ag_2S . Всѣ попытки получить сплавъ съ содержаніемъ сѣры большимъ, чѣмъ это отвѣчаетъ формулѣ сѣрнистаго серебра, не увѣнчались успѣхомъ. При подбрасываніи кусочковъ сѣры къ расплавленному сѣрнистому серебру можно наблюдать всегда, когда слой угольнаго порошка тонокъ, что расплавленная сѣра плаваетъ по поверхности сплава, съ нимъ совершенно не смѣшиваясь. Если забрасывать кусочки сѣры такъ часто, чтобы во все время затвердѣванія и даже при остываніи уже застывшаго сплава на его поверхности находилось нѣкоторое количество расплавленной сѣры, то и тогда анализъ сплава не показываетъ избытка сѣры. То-есть при описан-

номъ способѣ получения сплавовъ сѣры съ серебромъ крайнимъ членомъ ихъ въ сторону возрастающаго содержанія сѣры является соединеніе Ag_2S .

Сплавы различнаго состава готовились сплавленіемъ соответствующихъ количествъ серебра и, приготовленнаго въ достаточномъ количествѣ, сѣрнистаго серебра въ графитовыхъ тигляхъ подѣ толстымъ слоемъ угольнаго порошка, въ газовой печи. Для сплавовъ съ большимъ содержаніемъ серебра сперва расплавлялось послѣднее и затѣмъ къ нему прибавлялись отдѣльными порціями соответствующія количества сѣрнистаго серебра; при этомъ всегда необходимо не перегрѣвать сплавы для того, чтобы по возможности уменьшить выгораніе сѣры. Для приготовленія сплавовъ съ большимъ содержаніемъ Ag_2S сперва расплавлялось сѣрнистое серебро въ присутствіи свободной сѣры. Когда сѣрнистое серебро расплавится и почти вся свободная сѣра выгоритъ, что узнается по отсутствію ея пара, забрасывалось необходимое количество серебра; сплавъ тщательно перемѣшивался и регистрировался. Послѣ охлажденія сплавъ снова осторожно расплавлялся, къ нему прибавлялось новое количество металла и т. д.

Составъ всѣхъ сплавовъ за исключеніемъ нѣкоторыхъ, прилегающихъ непосредственно къ сѣрнистому серебру, опредѣлялся синтетически; путь допустимый въ виду незначительнаго, какъ показали опыты, выгоранія сѣры.

Какъ уже было раньше отмѣчено, сѣрнистое серебро не способно при обыкновенныхъ условіяхъ въ жидкомъ состояніи растворять сѣры. Это обстоятельство очень облегчало правильную установку его температуры плавленія; для этого было лишь необходимо, чтобы во все время регистраціи жидкаго и затвердѣвающаго сѣрнистаго серебра надъ нимъ находилось нѣкоторое количество расплавленной сѣры. При этихъ условіяхъ температура застыванія сѣрнистаго серебра, какъ показали два непосредственно произведенныхъ другъ за другомъ опредѣленія, дали одну и ту же величину равную 842° . Далѣе было замѣчено, что если вторично расплавить застывшее сѣрнистое серебро и вновь наносить его кри-

вую охладенія, но уже безъ всякой прибавки сѣры, а лишь только подъ толстымъ слоемъ угольнаго порошка, то оказывается, что его температура плавленія нѣсколько понижается. Если эту операцію производить подъ рядъ нѣсколько разъ, то и температура плавленія сплава будетъ все больше и больше понижаться. Это пониженіе, при выбранныхъ условіяхъ опыта, послѣ четвертой, пятой переплавки прекращается и при дальнѣйшихъ переплавкахъ температура плавленія больше уже не измѣняется.

Такое уменьшеніе температуры плавленія Ag_2S при первыхъ переплавкахъ его въ отсутствіи свободной сѣры объясняется его диссоціаціей и способностью появляющагося избытка серебра растворяться въ жидкомъ сѣрнистомъ серебрѣ.

Чтобы слѣдить за измѣненіемъ состава сѣрнистаго серебра при его переплавкахъ, изъ жидкаго сплава засасывалась для анализа проба въ стеклянную трубочку. Удобство этого способа полученія пробъ заключается въ томъ, что только небольшая поверхность засосаннаго цилиндрика его, обаванія—могла нѣсколько обезсѣриться. Для анализа поэтому бралась средняя часть цилиндрика.

Какъ показали анализы, за четыре переплавки сѣрнистаго серебра подъ толстымъ слоемъ угольнаго порошка угораеть сѣры $0,65\%$ и при этомъ температура плавленія съ 842° для чистаго Ag_2S падаетъ до 802° . Послѣ пятой переплавки сѣры выгорѣло $0,78\%$, температура застыванія осталась той же, что и въ предыдущемъ случаѣ.

Такимъ образомъ видно, что сѣра выгораеть относительно медленно даже у чистаго Ag_2S ; въ среднемъ $0,15\%$ S на одну переплавку. Она еще медленнѣе будетъ выгорать въ остальныхъ сплавахъ и въ особенности въ сплавахъ, непосредственно прилегающихъ къ чистому серебру.

Поэтому синтетическое содержаніе сѣры въ остальныхъ сплавахъ будетъ нѣсколько выше дѣйствительнаго, но это обстоятельство не можетъ имѣть значенія въ виду простоты діаграммы.

Всѣ числовыя данныя, касающіяся этой системы, сведены на табл. 1-ой; діаграмма плавкости представлена на рис. 3.

Т а б л и ц а 1-ая.

№.№ сплавовъ.	Вѣс. $\frac{0}{100}$ -ное содерж. S.	Начало кри- сталлизац.и.	Эвтекту- остановл.	Нижній слой.	Верхній слой.	Полиморфныя превращенія.	
						$\delta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \beta$
1	0	962°	—	—	—	—	—
2	0,12	960°	903°	—	—	—	—
3	0,42	954°	902°	—	—	—	—
4	0,94	938°	902°	—	—	—	—
5	1,54	916°	902°	—	—	—	—
6	2,72	—	—	902°	800°	—	—
7	3,68	—	—	902°	799°	580°	—
8	4,91	—	—	902°	799°	580°	—
9	8,80	—	—	898°	802°	576°	175°
10	10,75	—	—	898°	802°	576°	175°
11	12,22	—	—	—	802°	576°	175°
12	12,35	—	802	—	—	576°	—
13	12,52	820	—	—	—	576°	175°
14	12,73	837	—	—	—	584°	—
15	13,07	842	—	—	—	592°	175°

Какъ видно изъ приложенной діаграммы плавкости смѣ-
симость обоихъ компонентовъ въ жидкомъ состояннн очень
ограничена.

Въ чистомъ серебрѣ растворяется около 1,9 вѣс. $\frac{0}{100}$ S
(точка B.), что отвѣчаетъ приблизительно 14,7 вѣс. $\frac{0}{100}$ Ag₂S;
въ сѣрнистомъ же серебрѣ растворяется до 0,65 $\frac{0}{100}$ вѣс. се-
ребра (точка C.). Между этими двумя предѣльными точками
сплавы въ жидкомъ состояннн образуютъ два слоя. Верхннй
слой, богатый сѣрнистымъ серебромъ, застываетъ около 800°;
этой температурѣ на діаграммѣ отвѣчаетъ прямая bc. Ниж-
ннй слой состоитъ изъ механической смѣси металлическаго п
сѣрнистаго серебра; его температурѣ застыванія, равной 900°,
отвѣчаетъ прямая BC.

На кривыхъ, охлажденія сплавовъ, лежащихъ въ области
диаграммы AB, видны по двѣ остановки. Изъ нихъ первая
остановки, начиная отъ температуры плавленія металличе-
скаго серебра, съ увеличеніемъ содержанія сѣры все время

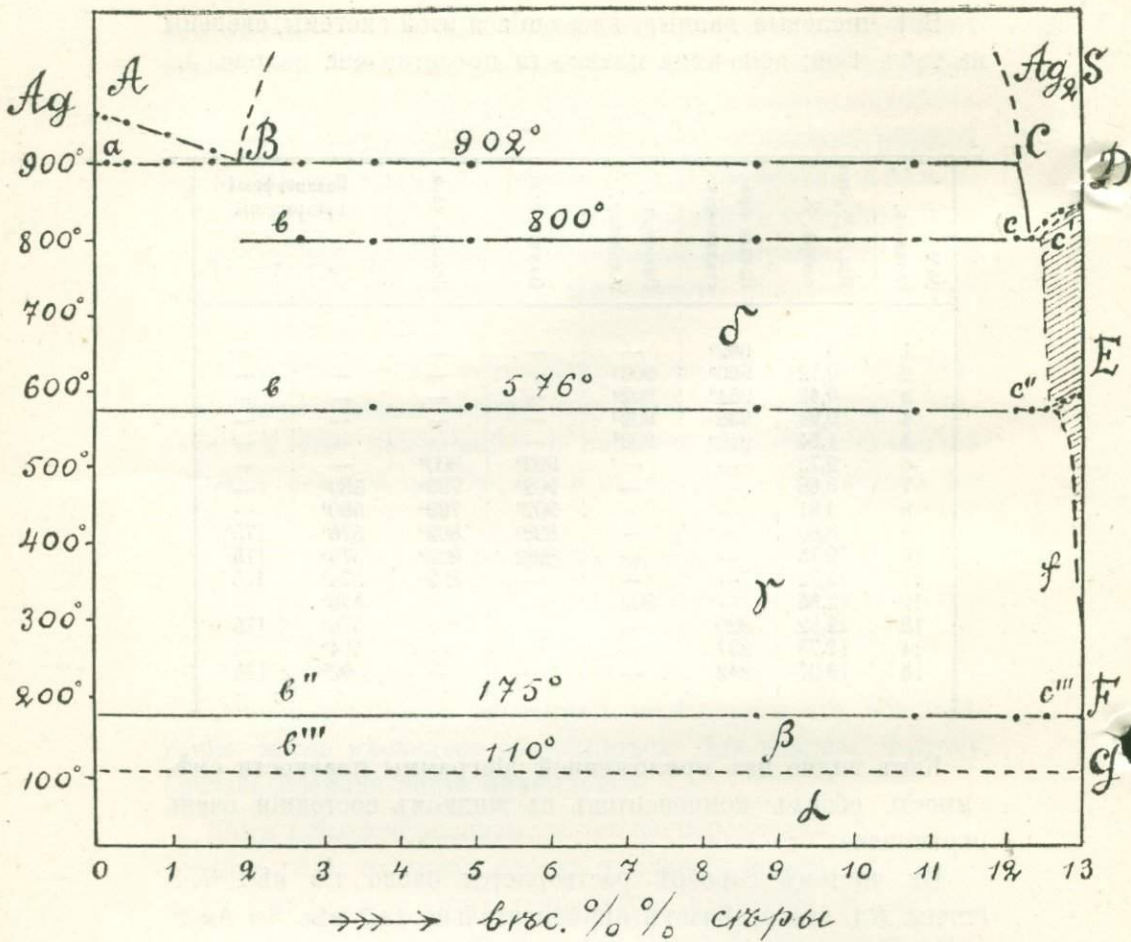


Рис. 3.

понижаются. Этимъ первымъ остановкамъ на диаграммѣ отвѣчаетъ линия AB . Вторыя остановки у всѣхъ сплавовъ появляются при одной и той же температурѣ, равной 900° .

Изъ того обстоятельства, что эта остановка уже наблюдается и у сплава съ $0,12\%$ S, слѣдуетъ, что сѣра не способна въ сколько-нибудь замѣтныхъ количествахъ растворяться въ твердомъ состояніи въ серебрѣ. Поэтому механизмъ застыванія сплавовъ этой области будетъ таковъ: вѣтвь AB отвѣчаетъ температурамъ, при которыхъ начинаютъ появляться изъ различныхъ сплавовъ этой области первые

кристаллы серебра; прямая же aB будетъ отвѣчать температурамъ застыванія механической смѣси металлическаго и сѣрнистаго серебра, составъ которой опредѣляется точкой B .

Картина застыванія сплавовъ въ области CD диаграммы будетъ нѣсколько сложнѣе благодаря тому, что сѣрнистое серебро является веществомъ полиморфнымъ. На кривой остыванія самого сѣрнистаго серебра замѣтны три остановки.—Изъ нихъ первая при 842° отвѣчаетъ переходу сѣрнистаго серебра изъ жидкаго состоянія въ твердое, двѣ остальные—полиморфнымъ превращеніямъ; первое превращеніе въ твердомъ состояніи происходитъ при 592° и отвѣчаетъ переходу δ -модификаціи въ γ ; второе, происходящее при 175° , отвѣчаетъ превращенію γ —въ β -модификацію. Превращеніе при 592° наблюдено впервые; что же касается второго превращенія при 175° , то оно вполне согласуется съ данными съ одной стороны Егера и Клостера, а съ другой Фридриха и Леро. Это превращеніе сѣрнистаго серебра еще гораздо раньше было наблюдено Гитторфомъ¹⁾. При изслѣдованіи электропроводности сѣрнистаго серебра онъ наблюдалъ сильное ея увеличеніе при 180° . Такое возрастаніе электропроводности онъ объяснялъ способностью сѣрнистаго серебра при этой температурѣ переходить въ особое, очень размягченное состояніе. Чтобы провѣрить себя, Гитторфъ обратился къ изученію кривой остыванія искусственно приготовленнаго сѣрнистаго серебра. Паденіе температуры сплава при его охлажденіи наблюдалось имъ обыкновеннымъ ртутнымъ термометромъ, показанія котораго отсчитывались черезъ опредѣленные промежутки времени. По этимъ даннымъ была графически построена зависимость между паденіемъ температуры и временемъ, т. е. кривая охлажденія, изъ которой ясно было видно, что при 164 — 162° происходитъ сильное замедленіе въ охлажденіи сплава. Это же превращеніе наблюдали Беллати и Луссана²⁾ при изученіи теплоемкости сѣрнистаго серебра.

¹⁾ Hittorff. Pogg. Ann. 84 (1851), 1.

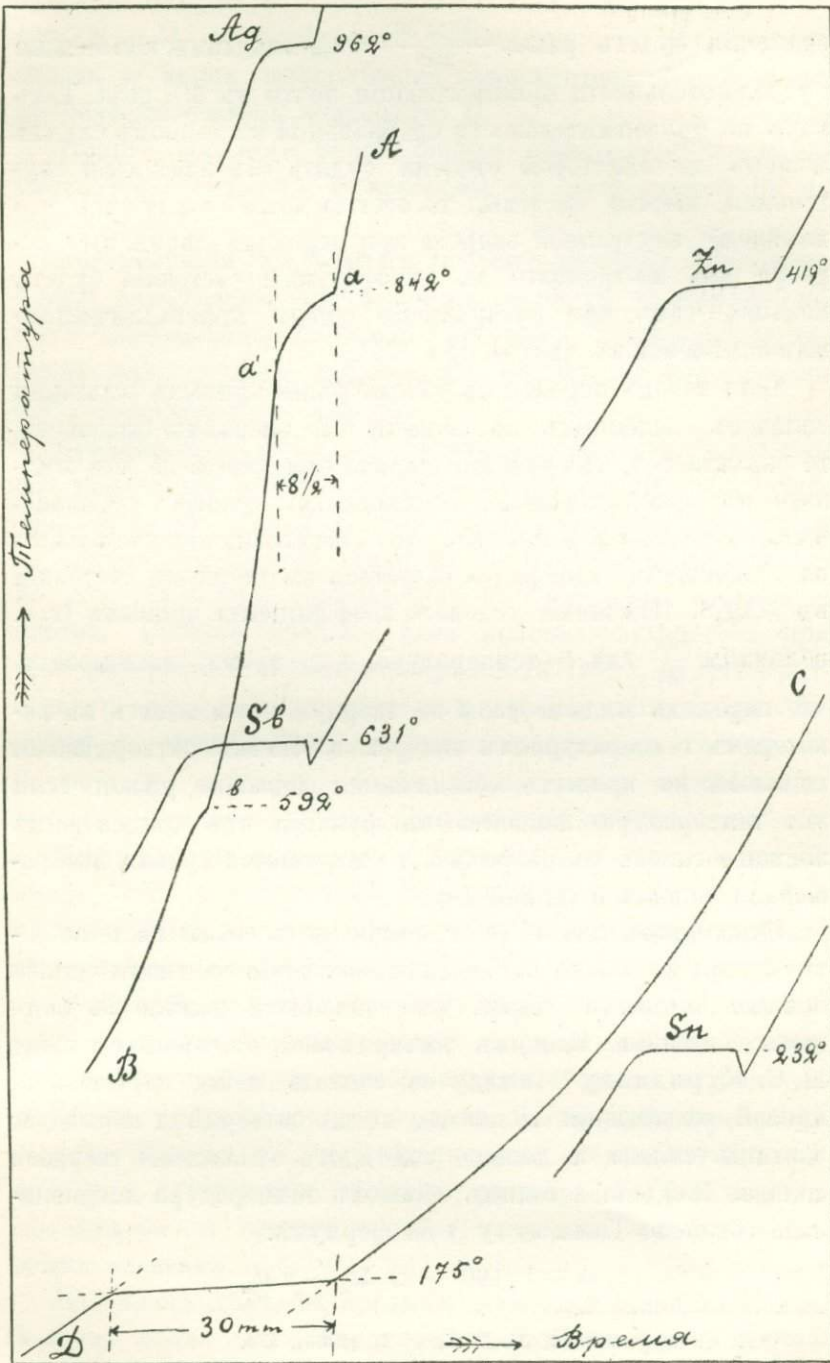
²⁾ Bellati u. Lussana. Atti. Inst. Venet. [6] 7. (1889); Zeitschr. für phys. Chem. 5 (1890), 282.

Температура превращенія по ихъ даннымъ равна 175° .

Переходъ $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ въ β -модификацію интересенъ еще и въ томъ отношеніи, что онъ относится къ тѣмъ немногимъ случаямъ, когда продолжительность полиморфнаго превращенія во много разъ превосходитъ соответствующій эффектъ перехода изъ жидкаго въ кристаллическое состояніе. Это наглядно можетъ быть иллюстрировано рис. 4, гдѣ графически представленъ ходъ остыванія сѣрнистаго серебра въ томъ видѣ, въ какомъ онъ получается на свѣточувствительной бумагѣ регистрирующаго прибора Н. С. Курнакова.

Кривая остыванія здѣсь представлена въ видѣ двухъ частей AB и CD . Первая часть AB отвѣчаетъ остыванію сплава въ температурномъ интервалѣ между 900° — 400° . Почти прямолинейный отрѣзокъ Aa отвѣчаетъ остыванію еще жидкаго сѣрнистаго серебра; при температурѣ 842° появляется ясно выраженный изломъ въ ходѣ кривой остыванія, указывающій на начало кристаллизаціи сплава. Время кристаллизаціи можно легко найти, если измѣрить разстояніе между ординатами, отвѣчающими началу и концу кристаллизаціи. Оно оказывается равнымъ $8\frac{1}{2}$ миллиметрамъ. Если принять во вниманіе, что барабанъ регистрирующаго прибора дѣлаетъ полный оборотъ въ одинъ часъ и что его окружность = 290 мм., то продолжительность кристаллизаціи будетъ равна $\frac{60 \cdot 8\frac{1}{2}}{290} = 1,76$ минутамъ.

Начиная съ точки a' происходитъ охлажденіе уже твердаго Ag_2S , которое при 592° , судя по замедленію въ ходѣ кривой остыванія около точки b , переходитъ во вторую модификацію. Этотъ переходъ, какъ показываетъ кривая, происходитъ съ незначительнымъ тепловымъ эффектомъ, но во всякомъ случаѣ вполне достаточнымъ, чтобы на кривой основанія получилось вполне ясное замедленіе. Вторая часть кривой остыванія— CD изображаетъ дальнѣйшій ходъ остыванія сѣрнистаго серебра отъ 400° и до обыкновенной температуры. Какъ показываетъ кривая остыванія, сплавъ при 175° испытываетъ, очень ясно выраженное, второе превращеніе въ твердомъ состояніи. Здѣсь продолжительность пре-



Фиг. 4.

вращения будетъ равна $\frac{60 \times 30}{290} = 6,2$ минутамъ; т. е. больше продолжительности кристаллизации почти въ $3^{1/2}$ раза. Такъ какъ по продолжительности превращеній въ данномъ случаѣ можемъ до нѣкоторой степени судить объ измѣненіи внутренней энергій системы, то отсюда можно заключить, что измѣненіе внутренней энергій при переходѣ сѣрнистаго серебра изъ изотропнаго въ анизотропное состояніе будетъ меньше, чѣмъ при превращеніи одного кристаллическаго видоизмѣненія въ другое при 175° .

Если теперь перейти къ разсмотрѣнію кривыхъ остыванія сплавовъ, лежащихъ въ области *CD* диаграммы плавкости, то оказывается, что все эти сплавы при переходѣ изъ жидкаго въ кристаллическое состояніе на кривыхъ остыванія имѣютъ по одной остановкѣ. Это обстоятельство указываетъ на способность серебра растворяться въ твердомъ состояніи въ δ - Ag_2S . Измѣненіе углового коэффициента кривыхъ (т. е. величины $\frac{dt}{dx}$ гдѣ t —температура, а x —время) показываетъ, что переходъ жидкой фазы въ твердую происходитъ въ нѣкоторомъ температурномъ интервалѣ. Начало затвердѣванія сплавовъ на кривыхъ обозначается довольно рѣзко; если эти температуры нанести въ функціи отъ концентраціи жидкаго сплава на диаграммѣ, то получается кривая, изображенная сплошной линіей *Dc*.

Пунктирная линія *Dc'* представляетъ собою тѣ температуры, при которыхъ затвердѣли послѣднія частички сплава и ниже которыхъ сплавъ уже находится нацѣло въ твердомъ состояніи. Концомъ затвердѣванія сплавовъ согласно Н. С. Курнакову ¹⁾ слѣдуетъ считать точку перегиба на кривой охлажденія сплавовъ, когда затвердѣли послѣднія частицы сплава и дальше уже идетъ охлажденіе твердаго сплава. Найденная такимъ образомъ температура исправлялась согласно Тамманну ²⁾ по формулѣ:

$$\Delta = t (100 - x) \Delta t_A - x \Delta t_B$$

¹⁾ Н. С. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О. 37 (1905), 578.

²⁾ G. Tammann. Zeitschr. für anorg. Chem. 47 (1905), 303.

гдѣ Δt_A и Δt_B представляютъ собою разность температуръ начала и конца затвердѣванія компоненто́въ A и B , а x — процентный составъ компонента B .

Такимъ образомъ исправленныя температуры конца затвердѣванія сплавовъ и нанесены въ видѣ кривой Dc' на диаграммѣ.

Концентрація предѣльнаго твердаго раствора серебра въ δ - Ag_2S опредѣлена пересѣченіемъ линіи Dc' съ прямой bc . Какъ показываетъ диаграмма, въ твердомъ сѣрнистомъ серебрѣ при высокой температурѣ можетъ растворяться до 0,5% металлическаго серебра.

Средняя, большая часть диаграммы плавкости, заключенная между двумя нисходящими вѣтвями ея AB и CD , отвѣчаетъ сплавамъ, дающимъ два слоя. Соответственно этому на кривыхъ остыванія сплавовъ этой области появляются по двѣ остановки, отвѣчающія температурамъ застыванія слоевъ. Составъ нижняго слоя кристаллизующагося при температурахъ, отвѣчающихъ прямой BC (902°), будетъ представлять изъ себя механическую смѣсь металлическаго серебра съ предѣльнымъ твердымъ растворомъ состава c' . Составъ же верхняго, болѣе легкаго слоя опредѣляется точкой c . Температура его застыванія равна 800° .

Ниже 800° на диаграммѣ плавкости проведены еще двѣ линіи $Bc''E$ и $Bc'''F$; онѣ находятся въ связи съ тѣми полиморфными превращеніями, которыя испытываетъ сѣристое серебро при 592° и 175° .

Линія $c''E$ отвѣчаетъ переходу твердыхъ растворовъ изъ δ - въ γ -модификацію; постепенное ея пониженіе съ увеличеніемъ концентраціи серебра служитъ такъ же подтвержденіемъ существованія твердыхъ растворовъ серебра въ δ - Ag_2S . Прямая $c''b'$, соответствующая температурѣ превращенія предѣльнаго твердаго раствора c'' , должна быть продолжена до чистаго серебра, т. к. онъ заключается во всѣхъ сплавахъ.

На самомъ дѣлѣ, на кривыхъ остыванія сплавовъ, содержащихъ менѣе 3,68% вѣс. сѣры, соответствующихъ остановокъ не наблюдалось. Это объясняется причинами двоякаго

рода: во-первыхъ, въ этихъ сплавахъ количество твердаго раствора c'' незначительно, а во-вторыхъ еще и тѣмъ, что тепловой эффектъ соответствующаго превращенія не великъ.

Сплавы, лежащiе въ области $c''E$ диаграммы плавкости, при своемъ переходѣ изъ δ въ γ -модификацію на своихъ кривыхъ охлажденія имѣютъ по одной остановкѣ. Это обстоятельство указываетъ на то, что и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ способно растворять въ себѣ металлическое серебро. Растворимость серебра въ $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ съ пониженіемъ температуры падаетъ и совершенно исчезаетъ не достигая еще 175° . Къ этому заключенію необходимо придти на основаніи того факта, что температура перехода изъ γ - въ β -модификацію, какъ самого сѣрнистаго серебра, такъ и всѣхъ сплавовъ, происходитъ при одной и той же температурѣ.

Такъ какъ уменьшеніе концентраціи твердыхъ растворовъ серебра въ $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ съ пониженіемъ температуры термически преслѣдить не удалось, то кривая растворимости $c''f$ проведена предположительно, но не совсѣмъ произвольно, какъ это будетъ показано при описаніи явленія образованія волосатаго серебра.

Кромѣ двухъ линій $b'c''E$ и $b''c'''F$, проведенныхъ на основаніи данныхъ термическаго анализа, на диаграммѣ плавкости около 110° имѣется еще и третья, пунктирная линія $b'''G$. Ближайшее изслѣдованіе различныхъ физическихъ свойствъ сѣрнистаго серебра показываетъ, что кромѣ превращеній, происходящихъ при 592° и 175° сѣрнистое серебро испытываетъ еще одно превращеніе около 110° . Такъ Мѣнхъ¹⁾, изучая электрическую проводимость естественныхъ и искусственныхъ образцовъ сѣрнистаго серебра, на кривой зависмости ея отъ температуры находитъ измѣненіе въ ходѣ кривой въ интервалѣ между 96° и 120° . На существованіе этого превращенія указываютъ и мон, еще неопубликованныя, изслѣдованія электропроводности искусственныхъ образцовъ сѣрнистаго серебра.

¹⁾ W. Mönch. N. I. f. Mineral. Beil.-Bd. 20, 315.

Егеру и Клоостеру ¹⁾ удалось дилатометрическимъ путемъ также констатировать превращеніе при 90° . Поэтому я считалъ возможнымъ и этотъ результатъ, добытый другимъ путемъ, также включить въ діаграмму плавкости системы $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ въ видѣ пунктирной прямой $b''G$.

На основаніи всего вышесказаннаго слѣдуетъ, что ниже 175° твердыхъ растворовъ металлическаго серебра въ его сѣрнистомъ соединеніи уже не существуетъ и поэтому структурными элементами обоихъ слоевъ будутъ являться металлическое и сѣрнистое серебро.

На микрограммѣ № 2, отвѣчающей нижнему слою, составъ котораго опредѣляется точкою B діаграммы плавкости, видны оба структурныхъ элемента. Изъ нихъ свѣтлая составляющая отвѣчаетъ металлическому серебру, болѣе темная—сѣрнистому серебру.

Микрограмма № 3 отвѣчаетъ верхнему слою. Большая часть ея занята темными выдѣленіями сѣрнистаго серебра и сравнительно незначительная ея часть заполнена очень характерными тонкими и длинными волосками серебра, происшедшими благодаря распаденію твердыхъ растворовъ c' и c'' .

II. Образованіе волосатаго серебра на искусственныхъ образцахъ сѣрнистаго серебра.

Данныя, полученныя термическимъ анализомъ и изученіемъ микроструктуры сплавовъ, позволяютъ дать объясненіе тому интересному явленію образованія волосатаго серебра, надъ разрѣшеніемъ котораго занимались многіе. Какъ извѣстно, волосатое серебро встрѣчается въ природѣ совместно съ серебрянымъ блескомъ, но можетъ быть получено и искусственно дѣйствіемъ на сѣрнистое серебро при болѣе или менѣе высокихъ температурахъ различными газообразными веществами, способными разлагать его. Въ качествѣ такихъ веществъ обычно примѣнялись: водородъ, кислородъ и водяные пары. Собраніе болѣе ранней литера-

¹⁾ F. Jaeger u. A. Klooster l. c.

туры по этому вопросу находится у Фогта ¹⁾, который между прочимъ считаетъ при образованіи волосатаго серебра присутствіе водяного пара необходимымъ. Позднѣе условіями выдѣленія волосатаго серебра изъ сплавленнаго Ag_2S занимались Фридрихъ и Леро ²⁾. Они показали, что отполированная поверхность такого образца всегда обнаруживала присутствіе металлическаго серебра, и что уже при простомъ нагрѣваніи образца на желѣзной пластинкѣ, надъ газовымъ пламенемъ, эти отдѣльные серебряные кристаллики начинали выступать яснѣе и тѣмъ яснѣе, чѣмъ была выше температура нагрѣванія. Особенно много ихъ выступаетъ по краямъ образца. При нагрѣваніи естественнаго сѣрнистаго серебра этого явленія не наблюдается. Если же серебряный блескъ переплавить, то на его полированной поверхности замѣтны включенія металлическаго серебра и вмѣстѣ съ этимъ при нагрѣваніи наблюдается образованіе волосатаго серебра. Это обстоятельство даетъ поводъ Фридриху и Леро утверждать, что для образованія волосатаго серебра необходимо присутствіе металлическаго серебра, которое всегда находится въ искусственомъ Ag_2S . Его выдѣленіе авторы ставятъ въ связь съ полиморфнымъ превращеніемъ сѣрнистаго серебра, происходящимъ при 175° , въ виду того, что первые кристаллики серебра начинаютъ выступать нѣсколько выше этой температуры.

Изученіемъ этого явленія очень подробно занимались Колшюттеръ и Эйдманъ ³⁾. Въ качествѣ объектовъ для наблюденія они пользовались, какъ осажденнымъ сѣрнистымъ серебромъ, такъ и полученнымъ отъ Кальбаума; явленіе въ обоихъ случаяхъ протекаетъ одинаково. Нагрѣваніе Ag_2S въ струѣ водорода показало, что первые слѣды H_2S появляются при $200-220^\circ$. При нѣсколько болѣе высокой температурѣ, около 280° , появились точки серебра; на нихъ затѣмъ выростали небольшіе серебряные волоски, число которыхъ при повышеніи температуры увеличивалось. То же

¹⁾ Vogt. Zeitschr für prakt. Geologie 7 (1899), 113.

²⁾ K. Fridrich u. A. Leroux. Metallurgie 3 (1906), 361.

³⁾ Kohlschütter u. Eydmann. Lieb. Ann. 390 (1912), 340.

явленіе наблюдается и при нагрѣваніи сѣрнистаго серебра въ струѣ водяного пара, кислорода или же прямо на воздухѣ, а также и въ томъ случаѣ, если нагрѣваніе вести въ безвоздушномъ пространствѣ съ металлами Cu, Pt и Al. Въ послѣдемъ случаѣ температуру надо поддерживать только значительно выше—около 400°.

Легко видѣть, что во всѣхъ, этихъ случаяхъ образованіе волосатаго серебра обязано диссоціаціи Ag_2S . Какъ въ случаѣ съ газами, такъ и при нагрѣваніи съ металлами, одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи—сѣра—удаляется.

По мнѣнію авторовъ это явленіе происходитъ только на поверхности образца. Такъ какъ при этомъ скорѣе слѣдуетъ ждать образованія на поверхности сульфида слоя возстановленнаго серебра, а не появленіе его волосиковъ или отдѣльныхъ выдающихся кристалликовъ, то для объясненія этого явленія они высказываютъ слѣдующее предположеніе. Сѣрнистое серебро при нагрѣваніи способно переходить неразлагаясь въ газообразное состояніе, изъ котораго серебро, послѣ диссоціаціи сульфида, выдѣляется въ видѣ молекулярно-раздробленнаго состоянія и осаждается преимущественно тамъ, гдѣ уже находятся частицы твердаго металла. Такимъ образомъ происходитъ какъ бы наращиваніе металлическаго серебра въ отдѣльныхъ частяхъ поверхности сульфида, результатомъ чего является серебряный волосикъ.

О. Мюгге ¹⁾ не можетъ согласиться съ такимъ толкованіемъ образованія волосатаго серебра, какъ происходящимъ только на поверхности образца. Онъ наоборотъ полагаетъ, что распаденіе происходитъ именно внутри кристалла благодаря вліянію кислорода, воздуха или водяныхъ паровъ и что металлъ выдавливается изъ полужидкой массы кристалла наружу. Автору удалось замѣтить, что это выдѣленіе можетъ происходить какъ на искусственномъ, такъ и на естественномъ сѣрнистомъ серебрѣ. Впервые значительное выдѣленіе волосиковъ происходитъ при 300°. Появляются они преимущественно тамъ, гдѣ на Ag_2S производится даже

¹⁾ O. Mügge, Götting. Nachr. (1913) 375; Ann. d. Phys.; 38 (1914) 672.

незначительное давление, въ особенности же по угламъ и краямъ образцамъ. Выдѣленіе металлическаго серебра находится въ связи съ превращеніемъ, которое Ag_2S испытываетъ при 180° ; при этой температурѣ, по мнѣнію автора, происходитъ не простая перекристаллизація сѣрнистаго серебра, но образованіе очень мягкаго раствора серебра и сѣры на подобіе эмульси. Благодаря чему въ него легко проникаютъ газы и производятъ разложеніе не только съ поверхности, но и внутри образца. На большую степень размяченности сѣрнистаго серебра указываетъ еще и тотъ фактъ, что выдѣлившіеся волоски металлическаго серебра оказываются мало деформированными.

Какъ видно изъ предыдущаго краткаго обзора, необходимымъ условіемъ выдѣленіе волосатаго серебра является присутствіе въ Ag_2S металлическаго серебра; все равно, будетъ ли оно вызвано разложеніемъ сульфида дѣйствіемъ газовъ и высокой температуры, или же оно будетъ находиться въ сѣрнистомъ серебрѣ послѣ его плавленія, какъ это показано Фридрихомъ и Леро. Кромѣ того, появленіе на поверхности сульфида серебряныхъ волосковъ обусловлено несомнѣнно и тѣмъ особеннымъ состояніемъ, которое свойственно сѣрнистому серебру выше температуры его полиморфнаго превращенія при 175° .

Что выше этой температуры сѣрнистое серебро находится въ состояніи очень сильнаго размяченія, подтверждается не только соображеніями, высказанными О. Мюгге и еще много раньше Гитторфомъ, который назвалъ это превращеніе „точкою размяченія“ сѣрнистаго серебра, но и дѣйствительно наблюденными мною фактами при изученіи измененія съ температурою его электропроводности и давленій истеченія. Оказывается, если производить измѣреніе электропроводности съ нажимающимися контактами, то всегда приходится наблюдать, что, какъ только температура образца будетъ выше 175° , контакты подтянуть до отказа не удастся; уже при незначительномъ нажатіи они глубоко врѣзываются въ образецъ и легко его даже перерѣзаютъ. Это обстоятельство служило большимъ затрудненіемъ для установленія

правильныхъ чиселъ электропроводности при температурахъ выше 175° . На тотъ же фактъ размягченія сѣрнистаго серебра при переходѣ изъ β -модификаціи въ γ - Ag_2S указываетъ и кривая измѣненія съ температурою его давленія истеченія. На ней при 175° наблюдается рѣзкое пониженіе давленія истеченія съ величины $13,6 \frac{\text{кгр.}}{\text{мм.}^2}$ до $9,8 \frac{\text{кгр.}}{\text{мм.}^2}$.

Несмотря на то, что предыдущими работами и были выяснены въ достаточной мѣрѣ условія выдѣленія волосатаго серебра, но тѣмъ не менѣе существовавшіе факты были недостаточны для полнаго объясненія механизма этого явленія. Оставались все же невыясненными, какъ волосатая или мохоподобная форма выдѣляющагося серебра, такъ и то обстоятельство, что при дѣйствіи различными газообразными веществами необходимо считать разложеніе чистаго сѣрнистаго серебра происходящимъ главнымъ образомъ внутри него, а не съ поверхности. То объясненіе, которое приводится О. Мюгге для подтвержденія послѣдняго обстоятельства, не можетъ считаться удовлетворительнымъ. Совершенно ясно, что въ какой бы сильной степени размягченія ни находилось сѣрнистое серебро выше 175° , спокойный токъ проходящихъ газовъ будутъ прежде всего и главнымъ образомъ дѣйствовать на поверхность образца, который вслѣдствіе этого и долженъ бы покрываться болѣе или менѣе толстымъ слоемъ серебра, а вовсе не его волосиками. Оба затронутыя обстоятельства вполне объясняются полученной диаграммой плавкости и изученіемъ микроструктуры сплавовъ.

Что касается перваго вопроса, а именно формы выдѣляющагося металлическаго серебра, то она вполне зависитъ отъ того вида, въ которомъ серебро находится въ сплавѣ. Какъ показываетъ микрограмма 3-я, въ сплавахъ сѣрнистаго серебра съ небольшимъ избыткомъ металла, послѣдній всегда выдѣляется внутри образца въ видѣ тонкихъ и длинныхъ волосиковъ. Такія выдѣленія серебра обусловлены, происходящимъ съ пониженіемъ температуры, распаденіемъ твердыхъ растворовъ серебра съ различными модификаціями Ag_2S .

При охлажденіи такихъ сплавовъ волосики серебра начинаютъ выдавливаться изъ сжимающейся, очень мягкой массы сплава наружу. Регулируя быстроту охлажденія, можно получить большія или меньшія выдѣленія волосатаго серебра. Если помѣстить минутъ на 10—15 образецъ сѣрнистаго серебра, заключающій 0,5% металлическаго серебра, въ электрическую печь, нагрѣтую до 625°, и затѣмъ быстро его вынуть, то при этомъ наблюдается очень интересное явленіе. Сначала на поверхности такого образца ничего не замѣтно и только черезъ нѣкоторый, небольшой промежутокъ времени на поверхности начинаютъ на глазахъ появляться отдѣльные кристаллики серебра, которые по мѣрѣ охлажденія образца все время возрастаютъ. Если внимательно слѣдить за появленіемъ этихъ выдѣленій, то можно легко замѣтить, что образованіе ихъ, какъ это наблюдали Фридрихъ и Леро, происходитъ не постепенно, а какъ бы толчками; на поверхности образца появляются сразу волосикъ или кристалликъ серебра. Это обстоятельство несомнѣнно указываетъ на то, что соответствующія выдѣленія серебра уже заключаются внутри образца и при охлажденіи они только выдавливаются оттуда съ нѣкоторою силою.

При такомъ быстромъ остываніи сплава на воздухѣ образованія волосатаго серебра незначительны, какъ по своей величинѣ, такъ и по ихъ количеству.

Если послѣ охлажденія такой образецъ снова помѣстить въ печь, нагрѣтую до 625° и, продержавъ минутъ 10—15, вторично быстро вынуть, то оказывается, что кристаллики серебра на его поверхности почти исчезаютъ. Это явленіе объясняется способностью металлическаго серебра растворяться въ его сѣрнистомъ соединеніи при высокихъ температурахъ въ большихъ количествахъ, чѣмъ при низкихъ.

Раньше было уже указано, что, регулируя быстроту охлажденія, можно измѣнять величину и количество отдѣльных волосиковъ серебра. Чѣмъ медленнѣе идетъ охлажденіе и, слѣдовательно, чѣмъ медленнѣе происходитъ распаденіе твердыхъ растворовъ, тѣмъ большими будутъ получаться выдѣленія металлическаго серебра внутри сплава, а

также, слѣдовательно, и на его поверхности. И это вполне подтверждается. Если такой же образец, какой былъ взятъ въ предыдущемъ случаѣ, нагрѣть въ электрической печи до 625° и медленно, въ теченіе 10 часовъ, охладить до 200° , то на поверхности его, въ особенности же по его угламъ и краямъ, наблюдаются уже значительныя выдѣленія волосатаго серебра. На фотографіи № 7. видны эти образования волосиковъ серебра.

На величину выдѣленій металлическаго серебра вліяетъ не только быстрота охлажденія, но и температура, до которой былъ нагрѣтъ образецъ. Мои наблюденія показали, что нагрѣваніе до болѣе низкой температуры, чѣмъ въ предыдущихъ случаяхъ, уменьшаетъ, какъ величину, такъ и количество выступившихъ наружу кристалликовъ серебра.

Образованіе волосатаго серебра происходитъ не только у сплавовъ, заключающихъ нѣкоторый избытокъ металлическаго серебра, но и у чистаго сѣрнистаго серебра. Если такой образецъ, не обнаруживающій при микроскопическомъ изслѣдованіи металлическаго серебра, нагрѣвать въ электрической печи при 350° подъ толстымъ слоемъ угольнаго порошка въ продолженіе 8 часовъ и затѣмъ медленно охладить, то на его поверхности нельзя замѣтить образованія волосатаго серебра. Только послѣ повторнаго нагрѣванія при 450° и послѣдующаго медленнаго охлажденія на его поверхности могутъ быть обнаружены выдѣленія серебра. Появленіе ихъ объясняется тѣмъ, что при этой температурѣ чистый сульфидъ уже нѣсколько дуссоцируетъ; при этомъ часть сѣры удаляется, а оставшійся избытокъ серебра сначала образуетъ твердый растворъ съ $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$, который при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, а также и при послѣдующемъ охлажденіи распадается съ выдѣленіемъ волосиковъ серебра.

При разсмотрѣніи діаграммы плавкости уже было указано на способность $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ образовывать съ металлическимъ серебромъ твердые растворы, а также и на то, что кривыя остыванія соответствующихъ сплавовъ не даютъ никакихъ указаній для точнаго установленія области существованія этихъ твердыхъ растворовъ. Пользуясь фактомъ

образования волосатого серебра у чистого сульфида при его нагрѣваніи до 450° , слѣдуетъ предположить, что область твердыхъ растворовъ будетъ спускаться нѣсколько ниже этой температуры. Соотвѣтственно этому и проведена на діаграммѣ плавкости линія *c''f*.

III. Діаграмма плавкости системы $\text{Cu}+\text{S}$.

Природа тѣхъ фазъ, которыя выдѣляются при охлажденіи искусственно полученныхъ сплавовъ металлической мѣди и сѣры до настоящаго времени не можетъ считаться прочно установленной. Обычно принято считать, что при взаимодействіи избытка сѣры съ расплавленной мѣдью получается сплавъ, по составу своему отвѣчающій соединенію Cu_2S . Между тѣмъ все, до сихъ поръ извѣстные факты указываютъ на неправильность такого допущенія. Для этого достаточно будетъ указать на то, что до настоящаго времени намъ совершенно неизвѣстна температура плавленія сѣрнистой мѣди, хотя она и не разъ служила предметомъ изслѣдованія. Это съ достаточной ясностью иллюстрируется прилагаемой таблицей.

Таблица.

Темпер. плав. Cu_2S	А в т о р ы.
1100°	Ле-Шателье ¹⁾
1091°	Бодлендеръ и Идашевскій ²⁾
1127°	Гейнъ и Бауеръ ³⁾
1121 и 1135°	Фридрихъ ⁴⁾
1085°	Рентгенъ ⁵⁾
1150°	Гофманъ ⁶⁾

¹⁾ Le-Chatelier. Bull. Soc. Chim. [1] (1887), 300.

²⁾ G. Bodländer u. K. Idaczewski. Zeitschr. f. Electrochem. XI. (1905), 161.

³⁾ E. Heyn u. O. Bauer. Metallurgie. 3 (1906), 73.

⁴⁾ K. Fridrich. Metallurgie. 4 (1907), 672; 5 (1908), 53.

⁵⁾ Röntgen. Metallurgie. 3 (1906), 479.

⁶⁾ Hoffmann. Metallurgie. 4 (1907), 252.

Наоборотъ существуетъ цѣлый рядъ указаній на возможность образованія, при дѣйствіи избытка сѣры, сплавовъ съ большимъ содержаніемъ ея, чѣмъ это отвѣчаетъ формулѣ Cu_2S . Какъ болѣе раннія данныя въ этомъ направленіи, слѣдуетъ отмѣтить изслѣдованія Гитторфа ¹⁾, которыя позднѣе были подтверждены Бодлендеромъ и Идашевекимъ ²⁾. К. Фридрихъ ³⁾, изучая температуру плавленія полусѣрнистой мѣди, показалъ, что избытокъ сѣры ее понижаетъ. Въ какомъ видѣ находится этотъ избытокъ сѣры въ сплавѣ, наблюденія Фридриха ничего не говорятъ.

Болѣе подробное изслѣдованіе сплавовъ мѣди съ сѣрою было произведено Е. Гейномъ и О. Бауеромъ ⁴⁾. Но и въ ихъ изслѣдованіяхъ сплавомъ съ максимальнымъ содержаніемъ сѣры являлась полусѣрнистая мѣдь. Они показали, что Cu и Cu_2S въ жидкомъ состояніи обладаютъ незначительной смѣсимостью подобно черной мѣди и мѣдному штейну и что въ этомъ отношеніи діаграмма плавкости системы $Cu - Cu_2S$ напоминаетъ аналогичное отношеніе закиси мѣди къ металлической.

Чтобы выяснитъ вліяніе избытковъ мѣди и сѣры на полусѣрнистую мѣдь, мною и было предпринято настоящее изслѣдованіе. Такъ какъ методъ и приемы изслѣдованія этой системы были тѣ же, что и при изученіи системы серебро—сѣрнистое серебро, то описаніе ихъ здѣсь совершенно опущено. Надо лишь замѣтить, что сплавы, въ виду ихъ высокой температуры плавленія, приходилось готовить не въ газовой, а въ криптольной печи.

Полученный числовой матеріалъ приведенъ на таблицѣ 2 и графически сведенъ на фиг. 5.

По оси абсциссъ откладывалось содержаніе сѣры въ вѣсовыхъ процентахъ, а по оси ординатъ температуры соответствующихъ сплавовъ. Діаграмма плавкости показываетъ,

1) Hittorff. Pogg. Ann. 84 (1851), 1.

2) l. c.

3) K. Fridrich. Metallurgie 5 (1908), 53.

4) l. c.

Т а б л и ц а 2-ая.

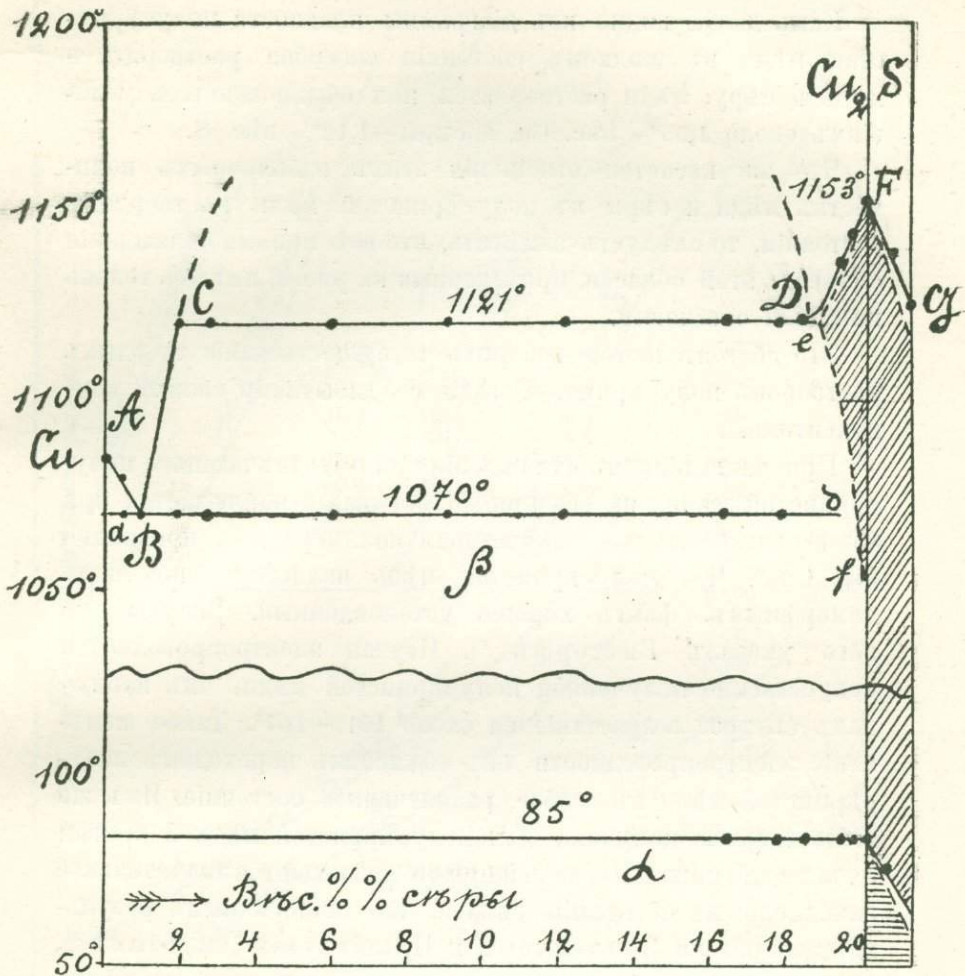
№№ опытовъ.	Въс. β / ₁₀₀ -ное содерж. S.	Начало кристаллизаціи.	Эвтектич. оставовни.	Верхній слой.	Нижній слой.	Преображеніе: β -Cu ₂ S \rightarrow α -Cu ₂ S
1	0	1084	—	—	—	—
2	0,45	1079	1070	—	—	—
3	0,88	—	1070	—	—	—
4	1,9	—	—	1121	1070	—
5	2,8	—	—	1120	1071	—
6	5,97	—	—	1121	1070	—
7	9,12	—	—	1121	1070	—
8	12,20	—	—	1121	1070	—
9	16,42	—	—	1121	1070	83
10	17,9	—	—	1121	1070	84
11	18,59	1123	—	—	—	85
12	19,38	1137	—	—	—	85
13	19,76	1147	—	—	—	85
14	20,14	1153	—	—	—	85
15	20,79	1138	—	—	—	75
16	21,26	1119	—	—	—	—

что смѣсимость въ жидкомъ состояніи металлической и сѣрнистой мѣди ограничена.

Какъ показываетъ точка *C* діаграммы, въ жидкой мѣди можетъ растворяться до 1,90% въс. S или 9,43% Cu₂S, что вполне согласуется съ данными Гейна и Бауера (9% Cu₂S).

Съ прибавленіемъ сѣры температура плавленія мѣди постепенно понижается до точки *B*, отвѣчающей сплаву съ 0,88% въс. S или 4,36% въс. Cu₂S. Эта величина нѣсколько выше той, которую дали Гейнъ и Бауеръ (3,8% Cu₂S). Начиная отъ эвтектики *B*, температура плавленія сплавовъ возрастаетъ до точки *C*; съ этого момента, при увеличеніи содержанія сѣры, въ сплавахъ происходитъ разслаиваніе. Линія *Bd* отвѣчаетъ кристаллизаціи при 1070° нижняго слоя, состоящаго изъ механической смѣси металлической и сѣрнистой мѣди.

Строеніе его видно на микрограммѣ № 4. Шлифъ обнаруживаетъ характерную эвтектическую структуру; черная



Фиг. 5.

составляющая представляет выдѣленія сѣрнистой мѣди, болѣе свѣтлая—металлическую мѣдь.

При температурѣ 1121° , которой на диаграммѣ плавкости отвѣчаетъ прямая CD , происходитъ кристаллизація верхняго слоя, составъ котораго опредѣляется точкою e . Данныя для температуръ застыванія обоихъ слоевъ Гейна и Бауера нѣсколько расходятся съ моими. По ихъ наблюденіямъ нижній слой застываетъ при 1067° , а верхній при 1102° .

Какъ далѣе видно изъ діаграммы плавкости полусѣрнистая мѣдь въ жидкомъ состояніи способна растворять и мѣдь и сѣру; мѣди растворяется при обыкновенныхъ условіяхъ около 1,55% вѣс. Cu, а сѣры—1,12% вѣс. S.

Что же касается отношенія этихъ избыточныхъ количествъ мѣди и сѣры къ полусѣрнистой мѣди въ твердомъ состояніи, то слѣдуетъ замѣтить, что всѣ кривыя охлажденія сплавовъ этой области, приведенныя на рис. 6, имѣютъ только по одной остановкѣ.

Это обстоятельство говоритъ за существованіе твердыхъ растворовъ полусѣрнистой мѣди съ избытками своихъ компонентовъ.

При дальнѣйшемъ охлажденіи сплава, отвѣчающаго полусѣрнистой мѣди, на его кривой остыванія наблюдается при 85° вторая остановка, отвѣчающая полиморфному превращенію Cu_2S . Что полусѣрнистая мѣдь является веществомъ диморфнымъ, фактъ хорошо установленный. Впервые на него указалъ Гитторфъ ¹⁾. Изучая электропроводность искусственно полученной полусѣрнистой мѣди, онъ наблюдалъ быстрое возрастаніе ея около 101°—107°. Такое измѣненіе электропроводности онъ объяснялъ переходомъ полусѣрнистой мѣди въ особое, размягченное состояніе. Имъ же была впервые получена для полусѣрнистой мѣди и кривая охлажденія ниже 250°; на ней при 99° наблюдается значительное замедленіе въ остываніи сплава. Къ аналогичнымъ результатамъ пришли Бодлендеръ и Идашевскій ²⁾ и Мёнхъ ³⁾, изслѣдуя электропроводность, а также Беллати и Лузана ⁴⁾, изучая теплоемкость полусѣрнистой мѣди.

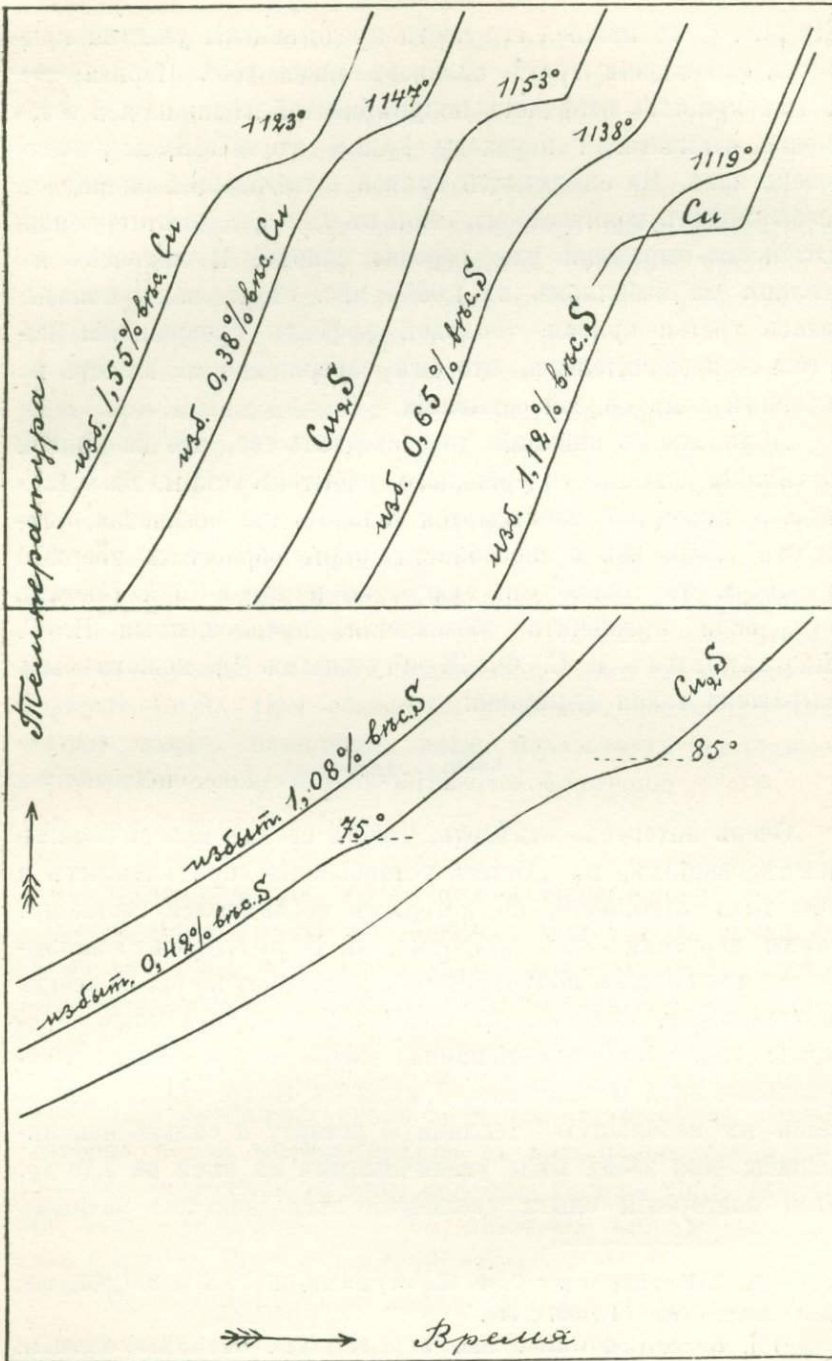
Съ увеличеніемъ въ сплавахъ содержанія сѣры, температура соотвѣтствующаго превращенія понижается; вмѣстѣ съ этимъ уменьшается и тепловой эффектъ превращенія.

¹⁾ Hittorff. Pogg. Ann. 84 (1851), 1.

²⁾ G. Bodländer u. K. Idaszewski. Zeitschr. f. Electrochem. XI (1905), 161.

³⁾ Mönch. N. J. f. Mineralogie. Beil.-Bd. 20 (1905), 365.

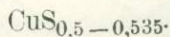
⁴⁾ Bellatti u. Lussana. Atti Inst. Venet. 7 (1890), 1051; Zeitschr f. Krystall 23, 167; Zeitschr f. phys. Chem. 5 (1890), 282.



Фиг. 6.

На рис. 6, въ нижней его части представлены участки кривых охлаждения трехъ сплавовъ ниже 100° . Первая изъ этихъ кривыхъ отвѣчаетъ полусѣрнистой мѣди; на ней остановка, отвѣчающая переходу $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ въ $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, выражена очень ясно. На слѣдующей кривой, отвѣчающей сплаву съ избыточнымъ количествомъ сѣры въ $0,42\%$, соответствующая остановка выражена уже гораздо слабѣе. И наконецъ въ сплавѣ съ избыткомъ въ $1,08\%$ вѣс. сѣры, какъ показываетъ третья кривая, тепловой эффектъ превращенія настолько незначителенъ, что онъ совершенно не вліяетъ на главный ходъ кривой остыванія.

Принимая во вниманіе то обстоятельство, что на кривой остыванія сплава, содержащаго избытокъ сѣры въ $0,42\%$ вѣс. S, ниже 100° наблюдается только одна остановка, слѣдуетъ заключить о способности сѣры образовать твердый растворъ не только съ $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$, но и съ $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. Составъ его, если примѣнить обозначенія, предложенныя Н. С. Курнаковымъ и С. Ф. Жемчужнымъ ¹⁾, можетъ быть выраженъ такой формулой:



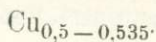
Очень интересно отмѣтить, что въ своихъ классическихъ изслѣдованіяхъ, въ „Опытѣ установленія опредѣленныхъ и простыхъ отношеній, по которымъ соединяются составныя части неорганической природы“, Я. Берцелиусъ ²⁾ наблюдалъ, что составъ полусѣрнистой мѣди получается не всегда постояннымъ. Свои опыты онъ ставилъ слѣдующимъ образомъ: тщательно перемѣшанная смѣсь 10 гр. очень мелко-раздробленной металлической мѣди съ 10 гр. сѣры помѣщалась въ небольшую стеклянную реторту и сильно накаливалась; при этомъ мѣдь увеличивалась въ вѣсѣ на 2,56 гр. При повтореніи опыта увеличеніе вѣса оказалось равнымъ

¹⁾ Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. 39 (1907), 218; Zeit. anorg. Chem. 54 (1907), 449.

²⁾ I. Berzelius. Gilbert Ann. 37 (1811) 249. Ostwald's Klassiker. № 35, 20.

2,6 гр. Надо замѣтить, что составъ этихъ двухъ образцовъ сѣрнистаго соединенія мѣди очень точно отвѣчаетъ формулѣ Cu_2S . „Я произвелъ, говоритъ дальше Берцеліусъ, еще много опытовъ, изъ которыхъ нѣкоторые дали еще большее увеличеніе въ вѣсѣ; но я ихъ не привожу, ибо результатъ въ этихъ опытахъ постоянно нѣсколько выше и никоимъ образомъ не согласованъ. Это, вѣроятно, слѣдуетъ приписать окисленію, которое не могло быть устранено, несмотря на избытокъ прибавленной сѣры“.

Такое толкованіе непомѣрно большого увеличенія вѣса мѣди при накаливаніи ея съ избыткомъ сѣры было естественно со стороны Берцеліуса, какъ пропагандиста опредѣленныхъ и простыхъ отношеній при актѣ химическаго взаимодѣйствія. Въ настоящее время, благодаря расширенію методовъ химическаго анализа, въ широкомъ смыслѣ этого понятія, такое непомѣрно большое возрастаніе привѣса мѣди слѣдуетъ объяснить способностью послѣдней образовывать съ сѣрою болѣе сложные комплексы, чѣмъ это отвѣчаетъ формулѣ Cu_2S . При обычныхъ условіяхъ взаимодѣйствія составъ такого комплекса, какъ показываетъ настоящее изслѣдованіе, можетъ быть выраженъ формулою:



На существованіе болѣе сложныхъ отношеній между мѣдью и сѣрою указываетъ и цѣлый рядъ работъ, предпринятый многими химиками съ цѣлью выясненія пригодности для аналитическихъ цѣлей способа, впервые предложеннаго Розе, опредѣленія мѣди въ видѣ ея полусѣрнистаго соединенія. Оказалось, что при накаливаніи осажденной сѣрнистой мѣди въ струѣ сухой и чистой углекислоты, окиси углерода и, въ особенности же, въ токѣ сѣроводорода никогда не получается полного перехода CuS въ Cu_2S ; всегда при этихъ условіяхъ остается нѣкоторое избыточное, противъ формулы Cu_2S , содержаніе сѣры.

Р. Вегшейдеръ ¹⁾ показалъ, что послѣ получасового

¹⁾ R. Wegscheider. Sitz-Ber. d. Kais. Acad. in Wien, 102, 313; Monatsh. 14 (1893), 315.

нагрѣванія осажденной сѣвнистой мѣди при 720° въ струѣ сѣроводорода вмѣсто 0,4262 гр. Cu_2S содержимое тигля въ-сило 0,4338 гр.; т. е. избытокъ сѣры равнялся 1,78%. При дальнѣйшемъ получасовомъ нагрѣваніи на полномъ пламени горѣлки Теклу вѣсъ уменьшился до 0,4327 гр. и въ теченіе слѣдующихъ десяти минутъ уже не измѣнялся. Въ этомъ опытѣ температура тигля была нѣсколько выше; все же и здѣсь избытокъ сѣры равенъ 1,52%. Аналогичные опыты, впоследствіи воспроизведенные Е. Мурманномъ ¹⁾, привели къ тѣмъ же результатамъ.

Буссе ²⁾ показалъ, что при накаливаніи въ струѣ углекислоты CuS не полностью переходитъ въ полусѣрнистую мѣдь, а получается продуктъ съ избыткомъ сѣры въ 0,45%. Этотъ результатъ былъ также подтвержденъ Мурманномъ, который кромѣ того показалъ, что и при прокаливаніи въ струѣ окиси углерода получается не полное возстановленіе CuS въ Cu_2S .

Существованіе однородныхъ, твердыхъ комплексовъ полусѣрнистой мѣди съ избыткомъ сѣры подтверждается и микроструктурою. На микрограммѣ 5-ой представленъ снимокъ со сплава, отвѣчающаго предѣльному твердому раствору сѣры въ Cu_2S . Все поле состоитъ изъ отдѣльныхъ, крупныхъ и совершенно однородныхъ полиэдровъ. Отдѣльныя темныя пятна представляютъ пустоты, которыя образовались при шлифованіи образца вълѣдствіе его большой хрупкости. Интересно отмѣтить, что внутри большихъ полиэдровъ замѣтна ясно выраженная спайность—результатъ вторичной перекристаллизаціи. Аналогичная спайность наблюдается на всѣхъ образцахъ этого твердаго раствора, а также и на самой полусѣрнистой мѣди. Появленіе линий спайности было еще раньше наблюдаемо Гейномъ и Бауеромъ ³⁾, а также, въ нѣсколько измѣненномъ видѣ, А. А. Байковымъ ⁴⁾ и

¹⁾ E. Murmann. *Monatsh.* 17 (1896), 697.

²⁾ Busse. *Zeitschr. für analyt. Chem.* 17 (1878), 55.

³⁾ I. e.

⁴⁾ А. А. Байковъ. *Revue de Métallurgie* 6 (1909), 527.

Н. Трутневымъ ¹⁾). Последніе авторы наблюдали на образцѣ полусѣрнистой мѣди двѣ, налегающія другъ на друга, структуры. Первая изъ нихъ обнаруживается въ видѣ большихъ полиэдровъ и образуется, по ихъ объясненію, при переходѣ изъ жидкаго въ кристаллическое состояніе. Вторая же появляется въ видѣ полиэдровъ гораздо болѣе мелкихъ и болѣе правильныхъ; происхожденіе ея объясняется превращеніемъ въ твердомъ состояніи.

На основаніи приведенныхъ выше данныхъ слѣдуетъ признать способность избытка сѣры образовывать твердый растворъ съ обѣими модификаціями полусѣрнистой мѣди. Этого же нельзя сказать относительно вліянія на Cu_2S избытка металлической мѣди.

Раньше была уже отмѣчена способность $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ давать твердые растворы съ небольшимъ избыткомъ металлической мѣди; этого свойства совершенно не обнаруживаетъ $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. За последнее обстоятельство говоритъ тотъ фактъ, что на кривыхъ остыванія сплавовъ, содержащихъ незначительный избытокъ мѣди, температура превращенія $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ въ α -модификацію та же, что и у чистой полусѣрнистой мѣди. Отсутствіе способности у $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ растворять въ себѣ металлическую мѣдь подтверждается и микроструктурою соответствующихъ сплавовъ; на всѣхъ нихъ ясно видны выдѣленія металлической мѣди.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что твердый растворъ мѣди съ $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ долженъ съ пониженіемъ температуры распадаться. Къ сожалѣнію на кривыхъ охлажденія соответствующихъ сплавовъ остановокъ, отвѣчающихъ этому распаденію, не удалось обнаружить влѣдствіе малаго его теплого эффекта; поэтому кривая *сf*, отвѣчающая этому процессу, можетъ быть проведена лишь примѣрно.

Косвеннымъ указаніемъ на существованіе твердаго раствора $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ съ мѣдью можетъ служить появленіе, такъ называемой, волосатой или мохоподобной мѣди. Явленіе вполне аналогичное тому, которое замѣтно, но въ гораздо

¹⁾ Н. Н. Трутневъ, Изв. Петрогр. Полит. Инстит. 10 (1908), 309.

болѣе рѣзкой формѣ, и у сѣрнистаго серебра. Эти аналогичныя явленія вызваны, очевидно, и аналогичными причинами. Очень часто на поверхности сплавовъ съ избыткомъ мѣди можно наблюдать отдѣльные волосики металлической мѣди; они обычно толще и короче волосиковъ серебра. На микрограммѣ 8-ой представлено одно изъ такихъ выдѣленій мѣди.

Заключение.

Результаты произведенныхъ изслѣдованій могутъ быть вкратцѣ резюмированы въ видѣ слѣдующихъ положеній:

1. Растворимость въ расплавленномъ состояннн серебра и Ag_2S ограничена. Въ чистомъ серебрѣ при этихъ условияхъ растворяется до 1,9 вѣс. % S или до 14,7% вѣс. Ag_2S . Въ расплавленномъ сѣрнистомъ серебрѣ можетъ быть растворено только 0,65% вѣс. Ag.

2. Исключена возможность образованія твердыхъ растворовъ Ag_2S въ металлическомъ серебрѣ.

3. Сплавомъ съ максимальнымъ содержаніемъ сѣры является соединеніе Ag_2S , температура плавленія котораго равна 842° . Вещество сѣрнистаго серебра полиморфно; для него существуютъ четыре модификаціи: α -, β -, γ - и δ - Ag_2S . δ - Ag_2S способно съ металлическимъ серебромъ образовывать твердые растворы, предѣльная концентрація которыхъ равна 0,5% вѣс. Ag. Этою способностью, но въ меньшей степени, обладаетъ и γ - Ag_2S . Двѣ слѣдующія модификаціи не способны растворять въ себѣ металлическаго серебра.

4. Выдѣленіе волосатаго и мохоподобнаго серебра на поверхности искусственныхъ образцовъ сѣрнистаго серебра находится въ тѣсной связи со свойствомъ δ - и γ - Ag_2S давать твердые растворы съ небольшими количествами металлическаго серебра.

5. Отношенія между металлической мѣдью и его сѣристымъ соединеніемъ въ расплавленномъ состояннн въ общемъ тѣ же, что и у серебра и Ag_2S . Въ расплавленной мѣди растворяется до 1,9% вѣс. S или до 9,43% Cu_2S . Полусѣр-

нистая мѣдь въ жидкомъ состояніи способна растворять 1,55% вѣс. Cu и 1,12% вѣс. S.

6. Образованіе твердыхъ растворовъ сѣры въ металлической мѣди исключено.

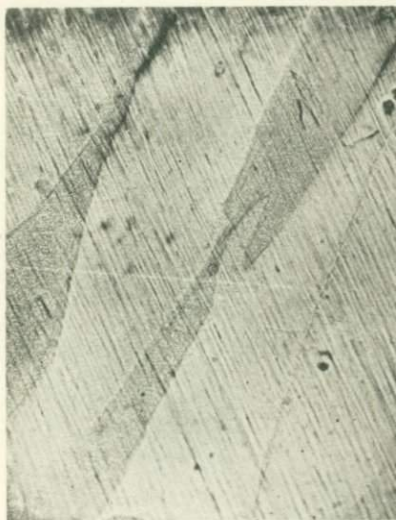
7. Вещество полусѣрнистой мѣди диморфно; β -Cu₂S способна образовывать твердые растворы съ избытками своихъ компонентовъ; α -Cu₂S эту способность проявляетъ только по отношенію къ сѣрѣ.

Температура плавленія полусѣрнистой мѣди равна 1153°.

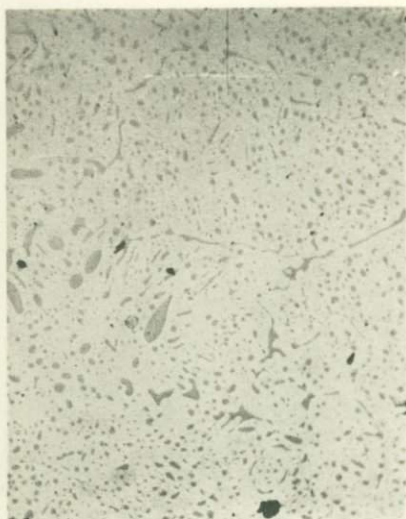
8. Образованія волосатой мѣди вызываются тѣми же причинами, что и волосатаго серебра.

Настоящее изслѣдованіе произведено въ лабораторіи Общей Химіи Петроградскаго Политехническаго Института Императора Петра Великаго. Считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить глубокую благодарность проф. Н. С. Курнакову за интересъ, проявленный къ этой работѣ.

Петроградъ. Мартъ, 1915 г.



№ 1. Ag_2S .



№ 2. Эвтектика; 1,9% S.



№ 4. Эвтектика $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$; 0,88
% S.



№ 3. Распавшийся тв. растворъ

Увелич. 100.

Матеріалы по петрографіи Крыма. II.

Зеленокаменные породы Алупки.

Студ. Д. Щербакова.

Въ Алупкѣ изверженная порода выходитъ на поверхность въ двухъ мѣстахъ: въ видѣ небольшого лакколита Кара-Кая (см. карту) надъ Севастопольскимъ шоссе и въ видѣ безпорядочно нагроможденныхъ глыбъ громаднаго обвала, извѣстнаго подѣ названіемъ „Хаоса“ въ паркѣ.

Красивый зелено-сѣрый камень россыпи послужилъ для постройки изящнаго Воронцовскаго дворца.

Лакколитъ Кара-Кая заканчивается собою небольшою сланцевой мысью и расположенъ по сосѣдству со скалою Исарь (гора Крестовая) къ западу отъ нея. Скала Исарь обязана своимъ происхожденіемъ оползнямъ и обваламъ мраморовиднаго известняка Яйлы. Обваль тянется отъ подошвы утесовъ Яйлы до самаго моря, покрывая глинистые сланцы склона потокомъ шириной въ $\frac{1}{2}$ версты. Его середину въ предѣлахъ парка (верхн. паркѣ) составляютъ хаотически нагроможденные скалы изверженной породы; отдѣльныя глыбы ея достигаютъ моря.

Собирая въ Алупкѣ образцы, я былъ заинтересованъ двумя вопросами: во-1-хъ, носятъ ли породы лакколита и хаоса одинаковый характеръ и, во-2-хъ, можно-ли назвать данную породу, типично зеленокаменную, съ плохо выраженной кристалличностью, кварцевымъ діоритомъ, указанія на что я нашелъ въ статьѣ проф. Зайцева, согласующагося

въ своихъ наблюденіяхъ съ А. Е. Лагорио ¹⁾. Въ соотвѣтствіи съ этой задачей собирались образцы только тѣхъ породъ, которыя пользуются въ выходѣ наибольшимъ распространеніемъ и по внѣшнему виду могутъ быть выдѣлены въ отдѣльные типы, и кромѣ того по периферіи выхода. Лабораторная обработка обнаружила нѣкоторые любопытные факты: всѣ шлифы безъ исключенія давали картину почти полнаго разрушенія породы, что сильно затрудняло работу съ ними и не позволяло въ должной мѣрѣ воспользоваться химическимъ анализомъ.

Лакколитъ Кара-Кая; нижняя часть.

Начну съ лакколита Кара-Кая. Его однородная сѣро-зеленая толща смѣняется въ нижней части темно-зеленой породой съ бѣлыми крапинками. Въ шлифѣ она оказывается состоящей почти изъ однихъ новообразованій, скрывающихъ первоначальную структуру и минералогическій составъ. Въ настоящее время ее можно назвать кристаллически-зернистой; зерна вторичныхъ минераловъ въ преобладающемъ количествѣ смѣшаны съ первичными, изъ которыхъ сохранились только пироксенъ, магнетитъ и кварцъ. Полевой шпатъ отсутствуетъ, очевидно подвергнувшись полному разрушенію.

Въ простомъ свѣтѣ шлифъ имѣетъ слѣдующій видъ: наибольшую площадь занимаютъ пластинки хлорита, слабо окрашеннаго въ зеленовато-желтый цвѣтъ; промежутки между нимъ заполнены аггретомъ радіально-лучистаго минерала съ довольно высокимъ свѣтопреломленіемъ. Минералъ этотъ иногда безцвѣтенъ и тогда обыкновенно хорошо индивидуализированъ (бѣлыя крапинки), въ другихъ случаяхъ окрашенъ въ сѣро-бурый цвѣтъ; сѣро-бурая образованія представляютъ въ сущности смѣсь: скопленіе мелкихъ пучковъ радіально-лучистаго минерала, хлорита, лейкоксена и буро-коричневыхъ землистыхъ частицъ, не дѣйствующихъ

¹⁾ А. М. Зайцевъ—Къ петрографіи Крыма.—Ежегодникъ по геологіи и минералогіи Россіи. Томъ XII, вып. 3—4, 1909 г.

A. Lagorio. Itinéraire géol. d'Alouchta à Sebastopol. Guide des excursions du VII Congrès Géol. International XXXIII.

на поляризованный свѣтъ и обусловливающихъ, должно быть, окраску всей совокупности.

Пластинки этихъ двухъ минераловъ прорѣзываются тамъ и сямъ небольшими, часто совѣмъ идиоморфными зернышками безцвѣтнаго пироксена. Въ незначительномъ количествѣ разбросаны магнетитъ и лейкоксенъ. Много кварца, частью въ видѣ безформенныхъ зеренъ, частью же съ ясными кристаллическими контурами.

При скрещенныхъ николяхъ получается чрезвычайно пестрая картина; участки ярко интерферирующаго радiallyно-лучистаго минерала смѣняются темными пятнами слабо дву-преломляющаго хлорита; отдѣльно бросаются въ глаза пироксены. Таковъ общій характеръ шлифа.

Составляющіе минералы слѣдующіе.

Пироксенъ — совершенно прозрачныя зернышки и 8-угольные разрѣзы, — довольно свѣжъ, мѣстами однако замѣтенъ процессъ уралитизаціи; по зернышку пироксена уже образовывается каемка уралитовой роговой обманки. Попадаются и такіе единичные случаи, гдѣ отъ пироксена остался едва замѣтный островокъ, переходящій въ волокнистую пластинку актинолита и смѣсь хлоритовыхъ чешуекъ кварца и кальцита. Уголь оптическихъ осей, измѣренный непосредственно на столікѣ Е. С. Федорова, для разныхъ зеренъ оказался слѣдующимъ: $2V = +53^\circ, +51^\circ, +54^\circ$ (съ попр. на средн. пок. прел.). Въ одномъ случаѣ построенный на діаграммѣ по одному выходу опт. оси уголь $2V = +51^\circ$, а $Cn_g = 41^\circ$. Эти данныя ближе всего подходятъ къ діопсиду, уклоняющемуся однако немного въ сторону магнезіальнаго діопсида.

Радiallyно-лучистый минераль, отчасти листоватый съ высокимъ свѣто- и дву-преломленіемъ опредѣленъ какъ пренитъ. Уголь осей $2V$ измѣнчивъ и колеблется довольно сильно; максимальный наблюденный уголь $= +68^\circ$, минимальный $— +45^\circ$. Знакъ главной зоны обычно отрицательный.

Хлоритъ или вѣрнѣе хлорито-змѣвиковое вещество приближается по своимъ оптическимъ свойствамъ къ антигориту. Встрѣчается то въ видѣ широкихъ, слабоокрашенныхъ нешлеохроичныхъ пластинокъ, то безформенными участ-

ками съ ясной крупной слюдообразной спайностью. Знакъ главной зоны положительный, уголъ оптическихъ осей очень малъ и отрицательный. Погасаніе относительно трещинъ спайности прямое.

Лакколитъ Кара-Кая; верхняя часть.

Сѣрая толща Кара-Кая представляетъ иную картину. Это сильно кальцинированная порода діабазоваго габитуса (интерсертальная структура). Огромное, почти преобладающее значеніе получаетъ въ ней хлоритово-змѣвиковое вещество (вышеописанн. типа). Второе мѣсто занимаетъ кислый плагіоклазъ, значительно разрушенный.

Сравнительно много кварца, однако есть данныя считать его въ большинствѣ случаевъ вторичнымъ; такъ сплошь да рядомъ встрѣчаются совершенно идіоморфные разрѣзы его. Обычно кварцъ переплетается съ пластинками кальцита—получаются участки съ пойкилитовой структурой.

Почти всюду въ зерна кварца видѣются концами плагіоклазы, причеъ иногда ихъ вещество замѣнено уже агрегатомъ хлорита и кальцита; и вотъ въ тѣхъ случаяхъ, когда плоскость шлифа перпендикулярна длинной оси такого плагіоклаза, въ полѣ зрѣнія микроскопа видно зерно кварца, облекающее пластинку кальцита или, рѣже, плагіоклаза.

Много рудныхъ выдѣленій въ видѣ скелетовъ и зеренъ.

Плагіоклазы принадлежатъ ряду альбитъ-олигоклаза. Сравнительно толсто-таблитчатая пластинки его вытянуты по М и образуютъ простые двойники (Карлсбадскій зак.) рѣже двойники по альбитовому закону; встрѣчаются и простые пластинки.

Полевые шпаты опредѣлялись на Федоровскомъ столикѣ. Имъ присущи нѣкоторыя аномаліи, напр.:

№ 2 А

$$V_{1,2} \begin{cases} n_m \dots \dots \dots 21^\circ \\ n_p \dots \dots \dots 88^\circ \\ n_g \dots \dots \dots 69^\circ \end{cases} \quad 2V = -89^\circ$$

погасаніе \perp РМ = -15° .

Карлсбадскій двойниковый законъ; точка ложится внѣ кривой Карлсбадскаго закона съ внѣшней стороны и указываетъ на содержанія примѣрно 5⁰/₀ An.

Погасаніе въ разрѣзѣ \perp РМ подтверждаетъ это.

Уголъ осей 2V не соответствуетъ этимъ даннымъ, определяя болѣе основной плагиоклазъ.

№ 2 А

$$B_{1,2} \begin{cases} n_m \dots \dots \dots 22^\circ \\ n_p \dots \dots \dots 81^\circ \\ n_g \dots \dots \dots 80^\circ \end{cases} \quad 2V \text{ около } \pm 90^\circ$$

погасаніе въ разрѣзѣ \perp РМ = -14°.

Карлсбадскій законъ 5⁰/₀ An; точка смѣщена.

№ 2 А

$$B_{1,2} \begin{cases} n_m \dots \dots \dots 19^\circ \\ n_p \dots \dots \dots 82^\circ \\ n_g \dots \dots \dots 71,5 \end{cases} \quad \begin{array}{l} 2V = -90^\circ \\ \text{погас. } \perp \text{ РМ} = -14^\circ \end{array}$$

Карлсбадскій законъ 5⁰/₀ An; точка смѣщена.

Бекковская линия также свидѣтельствуетъ о кисломъ характерѣ плагиоклазовъ:

- 1) положеніе параллельное $\alpha' < \omega$, $\gamma' < \varepsilon$
- 2) положеніе перекрещенное $\alpha' < \varepsilon$, $\gamma' < \omega$

шлифъ № 3 А.

$$B_{1,2} \begin{cases} n_m \dots \dots \dots 75^\circ \\ n_p \dots \dots \dots 88^\circ \\ n_g \dots \dots \dots 15^\circ \end{cases} \quad 2V = -89^\circ$$

погасаніе \perp РМ = -14°.

Периклиновый двойниковый законъ. 5⁰/₀ An.

Въ разрѣзахъ \perp РМ углы погасанія наиболѣе часто получаются въ предѣлахъ отъ -8° до -16°, что указываетъ на

альбитъ, альбитъ-олигоклазъ. Однако въ незначительномъ количествѣ попадаетъ и болѣе основной плагиоклазъ съ углами погас. въ разр. \perp PM = -1° , -2° (20% — 25% An). Единичные случаи даютъ погасаніе \perp PM = $+23^\circ$; этотъ плагиоклазъ принадлежитъ уже андезину (37% An).

Присутствуетъ ли въ этихъ образцахъ ортоклазъ—трудно сказать. Нѣкоторое указаніе даетъ уголь 2V, полученный для одного или двухъ зеренъ, напоминающихъ, по своему отношенію къ плагиоклазамъ, калиевый полевой шпатъ (аллотриоморфенъ). 2V получился = -86° . Въ такомъ случаѣ это микроклинь. Однако, констатировать съ точностью калиевый полевой шпатъ, благодаря сильному разрушенію породы, трудно. Если онъ и присутствуетъ, то въ крайне незначительныхъ количествахъ.

Описываемую породу можно назвать альбитовымъ діабазомъ. Нижняя часть лакколита состоитъ по всей вѣроятности изъ пренитизированнаго содержащаго пироксенъ діабазы.

Х а о с ь.

Процессъ пренитизаціи очень характеренъ для породъ хаоса. Цѣлый рядъ образцовъ, взятыхъ какъ изъ центральныхъ частей, такъ и по периферіи нижняго выхода, даетъ ту же картину метаморфизаціи, въ различной только степени интенсивности. Они представляютъ мелкозернистую породу съ діабазовой структурой, разложенную почти нацѣло.

Полевого шпата сохранилось очень мало; въ большинствѣ случаевъ это альбитъ-олигоклазъ, олигоклазъ, рѣже болѣе основной—до андезина включительно (погасаніе \perp PM отъ -10° до $+23$). Пироксенъ принимаетъ значительное участіе въ ея строеніи. Это все тотъ же діопсидъ (2V = $+53^\circ$, $+52^\circ$, $+53$). Встрѣчается въ видѣ раздробленныхъ зеренъ и разрѣзовъ съ геометрически правильными контурами. Въ значительной степени подверженъ процессу уралитизаціи. Есть рудныя выдѣленія и кварцъ; послѣдній въ большинствѣ случаевъ вторичный (идіоморфные разрѣзы).

Наряду съ хлорито-змѣвиковымъ веществомъ видное мѣсто занимаетъ пренитъ (уголь 2V для разныхъ зеренъ

получился = + 56, + 51 + 61 + 69 + 58), выполняющий мѣстами сплошные участки шлифа; нерѣдки псевдоморфозы его по полевому шпату. Нѣсколько иного характера порода, взятая въ сѣверной части осыпи, находящейся уже внѣ предѣловъ парка, подь дачами. (Туть должно быть есть коренной выходъ. См. снимокъ).

Это мелкозернистый альбитовый пироксенъ — содержащій діабазъ (діабазовый порфиритъ?) Въ немъ много хлорита въ мезостазисѣ. Пироксенъ (диопсидъ съ угломъ $2V = + 54^\circ$) вышеописаннаго характера.

Очевидно, благодаря процессу уралитизаціи появились въ породѣ отдѣльныя волокна и тонкія пластинки актинолита. Онѣ слегка окрашены и слабо-плеохроичны.

по а — желто-зеленый (свѣтлый)
 б — желто-зеленый
 с — зеленый.

Абсорбція: $a \leq b < c$.

Въ небольшомъ количествѣ встрѣчается пренитъ; рудные скелеты часты.

Плагиоклазы разложены (каолинизация, пренитиз. и пр.); для нихъ получены слѣдующія данныя:

$$V_{1,2} \begin{cases} n_m \dots \dots \dots 17^\circ \\ n_p \dots \dots \dots 88^\circ \\ n_g \dots \dots \dots 74^\circ \end{cases} \quad 2V = + 88^\circ$$

погасаніе \perp $PM = - 15^\circ$.

Карлсбадскій двойниковый законъ отъ 0% до 5% An.

$$V_{1,2} \begin{cases} n_m \dots \dots \dots 17,5^\circ \\ n_p \dots \dots \dots 88^\circ \\ n_g \dots \dots \dots 72,5^\circ \end{cases} \quad 2V = - 89^\circ$$

погасаніе \perp $PM = - 15^\circ$.

Карлсбадскій законъ, 3% An.

SiO_2 въ изслѣдуемомъ образцѣ содержится по даннымъ анализа всего 44,75%.

Другой типъ представляютъ породы, собранныя среди обломковъ того же выхода и помѣченныя въ коллекціи №№ 7, 8, 9А. Это мелкозернистая порода съ хлорито-змѣвиковымъ веществомъ въ мезостазиѣ (интерсертальная структура), характеризующаяся преобладаніемъ сильно разложеннаго основного плагіоклаза и моноклиническаго пироксена. Кварцъ въ переменныхъ, но замѣтныхъ количествахъ.

Плагіоклазъ широко-таблитчатый, вытянутъ по М, принадлежитъ лабрадору; зоналенъ. (Погасаніе \perp РМ въ среднемъ = $+30^\circ$, что соотвѣтствуетъ содержанію 55% An).

Очень характерны для него каемки альбита, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и кали-натроваго полевого шпата.

Слѣдующія данныя позволяютъ судить о характерѣ зональности:

Обычный случай: ядро; пог. \perp РМ = $+29^\circ$ (55% An)
 наружная зона \perp РМ = -2° (18% An)
 Болѣе рѣдкій случай: погас. \perp РМ для центра = $+33(60\% \text{ An})$
 „ \perp РМ для краевой зоны = -14

и бекковская линія относительно зерна кварца показываетъ, что $\alpha' < \varepsilon$ и $\gamma' < \omega$ (перекрещенное положеніе); слѣдовательно каемка принадлежитъ альбиту.

Наиболѣе рѣдкій случай:

центр \perp РМ = $+35$ (лабрадоръ)
 уголъ 2V для наружной зоны = -65° (калинатров. пол. шп.)

Углы погасанія въ разрѣзахъ \perp РМ получались для плагіоклазовъ въ предѣлахъ отъ $+27^\circ$ до $+37^\circ$, что соотвѣтствуетъ колебаніямъ въ составѣ отъ 50% An до 71% An.

Интересно отмѣтить, что для угла оптическихъ осей наряду съ нормальными данными въ $+75^\circ$ по $+80^\circ$ получаются для плагіоклазовъ завѣдомо той же основности результаты -74° по -82° . Эти аномаліи, должно быть, находятся въ зависимости отъ силъ зональныхъ натяженій, а можетъ быть

обязаны и каким-нибудь внешним механическим деформациямъ.

Въ небольшомъ количествѣ встрѣчается и ортоклазъ; по отношенію къ плагиоклазамъ ксеноморфенъ и играетъ ту же роль, что и кварцъ. Часто встрѣчается совместно съ нимъ, во взаимномъ проростаніи. Эти гранофировые агрегаты кварца играютъ роль мезостазиса. Въ такомъ же подчиненномъ отношеніи встрѣчаются и зерна альбита.

Наряду съ хлоритово-змѣвиковымъ веществомъ обычнаго типа, появляется другая его разновидность, окрашенная въ оливково-зеленый цвѣтъ, плеохричная съ ясною мелкой спайностью. по базису (погасаніе прямое).

Плеохроизмъ по a — буро-желтый
 b — зеленый
 c — зеленый

Абсорбція: $a > b \geq c$

Въ образцѣ № 9А опредѣлялось SiO_2 и щелочи:

SiO_2	46.11%
K_2O	0.82%
Na_2O	1.80%

Эти данныя, къ сожалѣнію, указываютъ только на разложенности породы и не позволяютъ опираться на нихъ. Судя по шлифу, порода кислѣе обычнаго діабазы; участіе въ ней ортоклаза незначительное.

Итакъ, обработка собраннаго матеріала показала, что типъ породъ лакколита Кара-Кая пользуется распространеніемъ и среди обломковъ хаоса.

Заключеніе.

Характерныя черты описываемыхъ породъ—это измѣнчивость структурнаго типа и минералогическаго состава на сравнительно короткихъ протяженіяхъ. Ихъ обликъ типиченъ для небольшихъ интрузій поверхностной зоны, жильныхъ лакколитовъ и пластовыхъ жилъ.

Несмотря на эти колебанія, всѣ разновидности тѣсно связаны общими признаками. Всѣ онѣ отличаются низкой степенью кристалличности; интерсертальная структура объединяетъ большинство пересмотрѣнныхъ образцовъ, только роль хлоритоваго мезостазиса въ нихъ различна; въ однихъ случаяхъ его почти нѣтъ, въ другихъ онъ имѣетъ преобладающее значеніе. Есть и несомнѣнно эффузивные члены, представленныя альбитовыми и лабрадоровыми пироксенъ-содержащими порфиритами, можетъ быть и кварцевыми порфиритами. Какъ альбитовыя, такъ и лабрадоровыя разности связаны между собой переходами; въ наиболѣе чистыхъ альбитовыхъ представителяхъ неизмѣнно участвуетъ хотя бы и незначительное количество болѣе основнаго плагіоклаза и обратно, въ лабрадоровыхъ разностяхъ всегда присутствуетъ альбитъ.

Во всѣхъ этихъ образцахъ выступаетъ одинъ и тотъ же моноклинической пироксенъ, приближающійся къ діопсиду; правда, онъ неравномѣрно разсѣянъ въ породѣ и должно быть его появленіе въ большихъ или меньшихъ количествахъ связано съ колебаніями въ химическомъ составѣ.

Какую роль играетъ въ этихъ породахъ калиевый полевои шпатъ и примѣрно въ какомъ количественномъ отношеніи къ плагіоклазамъ онъ находится, не удалось установить. Несомнѣнно, однако, что онъ принимаетъ извѣстное участіе въ строеніи ея, хотя и незначительное.

Лабрадоръ-содержащіе образцы приближаются къ тѣмъ породамъ, которыя А. К. Мейстеръ¹⁾ описалъ для даннаго участка южнаго берега Крыма подъ именемъ эссекитъ-діабазовъ.

Указанный авторъ видитъ въ нихъ ортоклазъ-плагіоклазовыя породы и разсматриваетъ, какъ эффузивную фацію монцонитоваго ряда. Описываемымъ породамъ, въ сущности говоря, чужды руководящіе признаки породъ тералитовой магмы; выдѣляя ихъ только по неизмѣнному участію въ нихъ ортоклаза въ рядъ монцонитовъ (эссекитовъ?), мы рискуемъ,

¹⁾ А. К. Мейстеръ. Матеріалы по петрографіи Крыма. Извѣст. Геол. Ком. Томъ XXVII, 1908 г., стр. 691.

или произвольно расширить этотъ классъ породъ, занимающій въ систематикѣ Розенбуша вполне опредѣленное мѣсто съ яснымъ парагенезисомъ, или приписать имъ опредѣленные родственныя отношенія съ представителями фойяитъ-тералитовой магмы, встрѣчающейся вообще въ Крыму, не имѣя однако на это никакихъ основаній.

Правильнѣе было бы такія основныя ортоклазъ-содержащія породы, приближающіяся по химическому составу къ представителямъ тералитовъ, выдѣлять въ самостоятельную вѣтку діабазоваго семейства; такъ поступаетъ Д. С. Бѣлякинъ¹⁾ съ описываемымъ имъ діабазомъ съ Геналь-Дона.

Въ химической систематикѣ Ф. Ю. Левинсонъ-Лессинга²⁾ такія породы укладываются въ рамки мелафира. Однако этотъ терминъ, неоднократно мѣнявшій свое значеніе, и по сію пору не можетъ считаться установившимся. Желая придерживаться по отношенію къ Крыму одной опредѣленной терминологіи, я думаю, что за такими плагиоклазъ-ортоклазовыми породами діабазоваго габитуса можно смѣло оставить названіе эссекитъ-діабазовъ, понимая подъ этимъ промежуточный типъ, соединяющій нѣкоторые признаки обѣихъ названныхъ породъ и позволяющій, въ зависимости отъ генетическихъ соотношеній, связывать его съ представителями той или другой магмы.

Въ указанномъ смыслѣ лабрадоръ-содержащую породу хаоса, принимая во вниманіе содержаніе въ ней кварца, я бы назвалъ кварцевымъ эссекитъ-діабазомъ.

Геологическая справка.

Появленіе беспорядочно-нагроможденныхъ обломковъ изверженной породы въ паркѣ, среди чуждаго имъ сланцеваго делювія и мраморовиднаго известняка кажется страннымъ.

¹⁾ Д. Бѣлякинъ. Ортоклазовый діабазъ съ р. Геналь-дона. Извѣст. Пттр. Полит. Инст. Имп. Петра Великаго. 1914.

²⁾ Ф. Левинсонъ-Лессингъ. Очерки по систематикѣ изверженныхъ породъ. З. О мелафирѣ. Изв Пттр. Политехн. Инст.т. XX 1913, стр. 755—759.

А. А. Борисьякъ считаетъ, что хаосъ образовался благодаря обвалу и его коренной выходъ — лакколитъ Кара-Кая; розсыпь въ паркѣ, это „область отложенія“.

Въ настоящее время бросается въ глаза довольно значительная изолированность верхняго и нижняго выходовъ; „область стока“ почти лишена представителей кристаллической породы.

Не менѣе вѣроятно считать изверженныя породы парка за самостоятельныя и искать коренной выходъ (выходы?) подъ обломками хаоса или на сѣверномъ склонѣ розсыпи. Разсыпаніе лакколитовъ—обычное явленіе для южнаго берега Крыма. Принимая во вниманіе богатство окрестностей Алушки водой и склонность сланцеваго склона давать оползчи и оплывины, можно предположить, что въ области парка неоднократно происходило сползаніе сланцевъ, подмываемыхъ грунтовыми водами, вслѣдствіе чего покоющіяся на нихъ болѣе твердыя породы смѣщались и дробились. Такое объясненіе давалъ въ свое время еще Палласъ. Появленіе нѣсколькихъ отдѣльныхъ небольшихъ выходовъ, вытянутыхъ въ линію, совпадающую приблизительно съ линіей паденія наклона, нерѣдко въ Крыму; это указываетъ на извѣстную связь между тектоникой сланцевъ и изверженіями магмы. И можетъ быть присутствіе въ Алушкинскихъ діабазахъ плагіоклазовъ съ оптическими аномаліями, раздробленность пироксеновъ и ихъ уралитизація находятся въ связи съ динамометаморфными превращеніями.

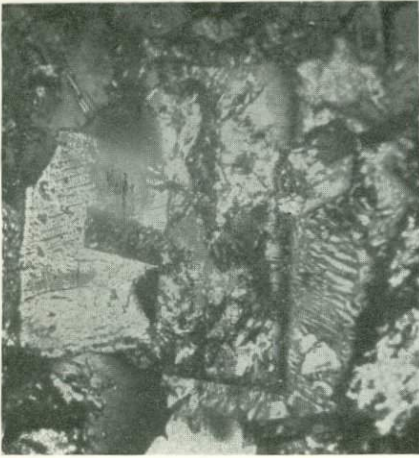
Объясненіе таблицы микрофотографій.

1. Порода нижней части лакколита Кара-Кая; радіально-лучистые агрегаты пренита среди хлорито-змѣвик вещества.
2. Порода № 4а (кварцевый діабазъ). Идіоморфный разрѣзъ кварца, прорѣзывающаго пластинку кальцита; кругомъ хлоритъ и мелкія зернышки пироксена.
3. Порода № 9а. Кварцевый эссекентъ-діабазъ. Зональные плагіоклазы.
4. Порода № 9а. Внизу зерно гранофироваго кварца, въ центрѣ—плагіоклазъ; надъ нимъ пироксентъ.

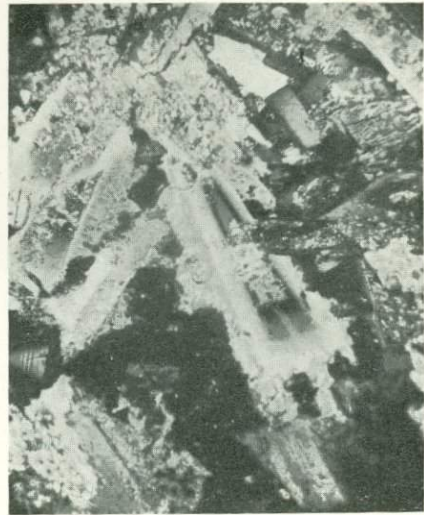
Д. Щербаковъ. Зеленокаменные породы Алупки.



Д. Щербаковъ. Зеленокаменные породы Алупки.



1.



2.

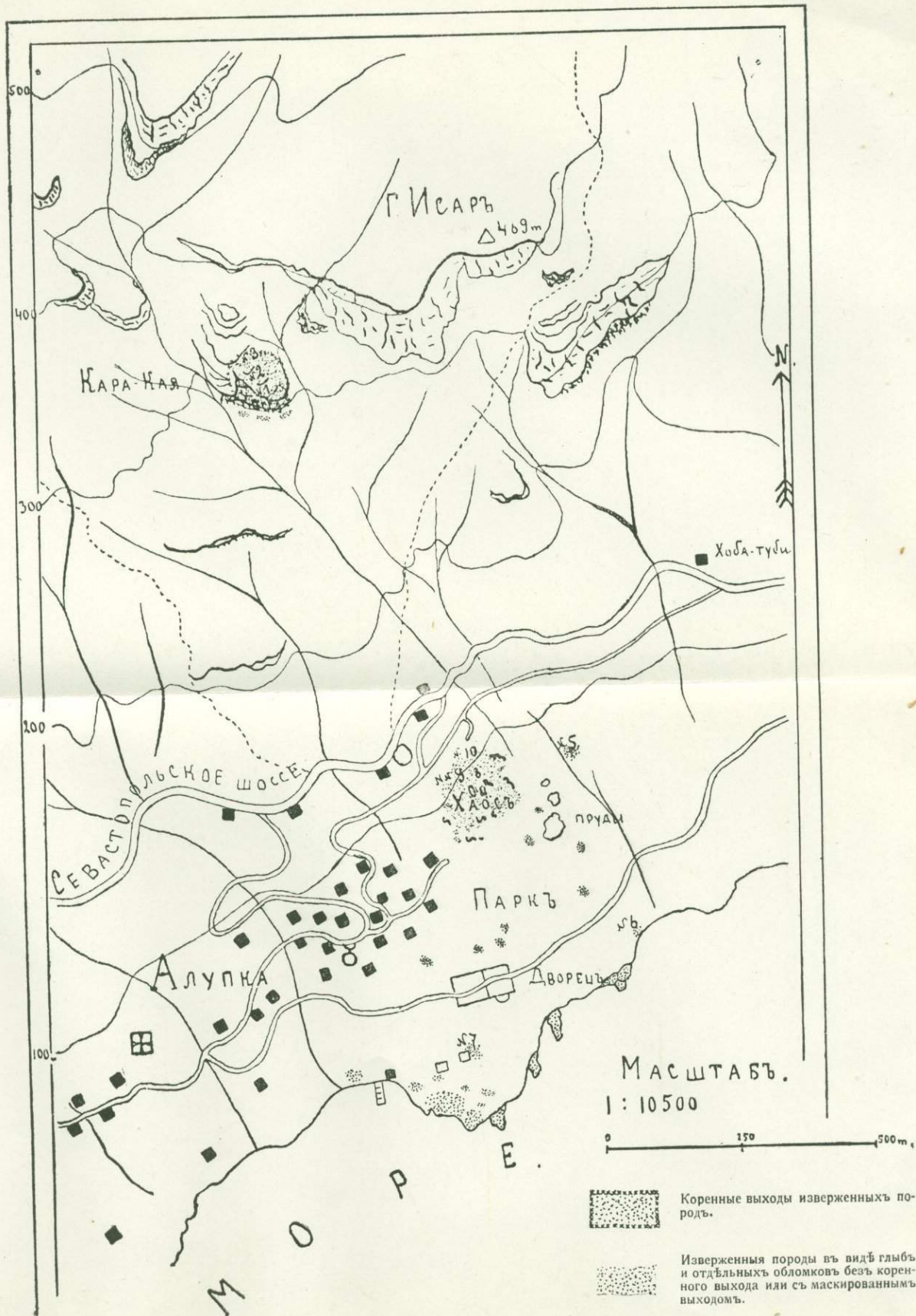


3.



4.

Карта окрестностей Алупки.



Минералогическія замѣтки.

Студ. Н. Яхонтова.

I. Скаполитъ изъ Ильменскихъ горъ.

Скаполитъ въ Ильменскихъ горахъ, по словамъ М. П. Мельникова ¹⁾, впервые опредѣленъ Гофманомъ. Болѣе подробныя и точныя указанія на мѣсторожденіе этого минерала даетъ, въ цитируемой мною работѣ, самъ Мельниковъ. Отмѣченное имъ мѣсторожденіе скаполита находится на юго-западномъ возвышенномъ берегу Чернаго Озера въ копи зеленого эпидота ²⁾; здѣсь скаполитъ находится въ пластѣ венисы, залегающемъ въ гнейсѣ, вмѣстѣ съ эпидотомъ, апофиллитомъ, магнитной рудой и кварцемъ. Эта же самая копь указана на картѣ И. В. Мушкетова подъ именемъ гельвиновой ³⁾, хотя Мельниковъ замѣчаетъ, что гельвинъ здѣсь, повидимому, не встрѣчался. Съ другой стороны Мушкетовымъ ничего не упоминается о находеніи, въ, названной имъ гельвиновой, копи, скаполита. Химическаго анализа и другихъ какихъ-либо данныхъ, кромѣ простого упоминанія о мѣсторожденіи скаполита, у Мельникова не имѣется.

Въ томъ же 1882 году, нѣсколько ранѣе работы Мельникова, появилась замѣтка Ѳ. Н. Чернышева ⁴⁾ объ Ильменскомъ скаполитѣ. Минералъ этотъ былъ обнаруженъ Чер-

¹⁾ М. П. Мельниковъ. Ильменскія минеральныя копи. Горный журналъ 1882 г. стр. 73.

²⁾ Тамъ же—стр. 127—128.

³⁾ И. В. Мушкетовъ. Матеріалы для изученія геогностическаго строенія Златоустовскаго горнаго округа. Горный журналъ. 1877 г.

⁴⁾ Ѳ. Н. Чернышевъ. Скаполитъ изъ Ильменскихъ горъ. Записки Императ. СІВ. Минералогич. О-ва XVII. 1882 г. 266—267.

нышевымъ среди образцовъ мѣсскита съ содалитомъ, при-
сланныхъ въ Горный Институтъ.

Въ своей замѣткѣ Ѳ. Н. Чернышевъ не указываетъ
опредѣленно мѣсторожденія найденнаго имъ образца скапо-
лита. Единственнымъ руководящимъ ограниченіемъ является
указаніе, что скаполитъ былъ включенъ въ кускахъ мѣс-
скита съ содалитомъ. Но мѣсскитъ въ Ильменскихъ горахъ
пользуется весьма широкимъ распространеніемъ¹⁾ и такимъ
образомъ этого признака оказывается слишкомъ мало, чтобы
установить точно, изъ какой части Ильменскихъ горъ былъ
скаполитъ, описанный Ѳ. Н. Чернышевымъ.

Наконецъ въ 1914 г. въ Запискахъ Уральского О-ва Лю-
бителей Естествознанія появилась замѣтка Воробьева о
найденномъ имъ въ Ильменскихъ горахъ скаполитѣ, но тоже
безъ точнаго указанія мѣсторожденія и безъ химическаго
анализа, одна лишь минералогическая характеристика.

Въ 1914 г. мною былъ полученъ отъ Д. С. Бѣлянкина
скаполитъ изъ новаго мѣсторожденія въ Ильменскихъ го-
рахъ²⁾, причемъ скаполитъ здѣсь былъ встрѣченъ въ одной
изъ „полевошпатопегматитовыхъ жилъ съ мусковитомъ и не-
фелиномъ“.

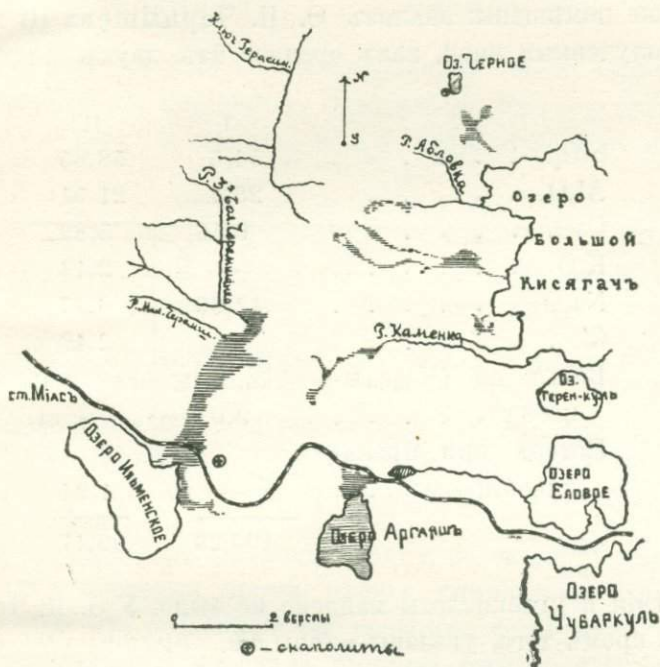
На приведенной ориентировочной карточкѣ, снятой съ
упомянутой выше петрографической карты Ильменскихъ
горъ, составленной Д. С. Бѣлянкинымъ, это новое мѣсто-
рожденіе скаполита обозначено кружкомъ съ крестикомъ
внутри его, и находится на сѣв.-вост. отъ Ильменскаго
озера³⁾. Мною были произведены химическій анализъ мине-

¹⁾ Д. Бѣлянкинъ. Петрографическая карта Ильменскихъ горъ (отчетъ
о командировкѣ лѣтомъ 1912 г.), стр. 32.

²⁾ Тамъ же—стр. 37.

³⁾ Утверждать, что скаполитъ изъ мѣсскитовой породы, описанный
Ѳ. Н. Чернышевымъ, и скаполитъ изъ «полевошпатопегматитовой жилы
съ мусковитомъ и нефелиномъ», найденный Д. Бѣлянкинымъ, совершенно
различны по своему генезису, я бы не рѣшился. Очень можетъ быть, что
мѣсскитъ, состоящій, по Мельникову, изъ сѣровато-бѣлаго полевого шпата,
черной слюды и синевато-сѣраго, либо краснаго элсолита, и жилы, найденныя
Д. С. Бѣлянкинымъ, могутъ быть отождествлены и тогда не отпадаетъ со-
вершенно возможность предположить, что скаполитъ Чернышева и описан-
наемый мною были взяты изъ близкихъ и однородныхъ мѣсторожденій.

рала и опредѣленіе нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ. Такъ какъ изъ указанныхъ выше работъ, только работа Ѳ. Н. Чернышева даетъ нѣкоторыя числовыя данныя, то я на ней останавливаюсь нѣсколько подробнѣе.



Ѳ. Н. Чернышевымъ были произведены химическій анализъ минерала и нѣкоторыя оптическія измѣренія, какія именно, авторъ не указываетъ.

Приведа химическій анализъ, помѣщаемый ниже, и вычисливъ отношеніе кислорода въ группахъ RO , R_2O_3 и SiO_2 , найденное имъ равнымъ:

$$RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3,2 : 8,3,$$

Ѳ. Н. Чернышевъ замѣчаетъ: „отношеніе это напоминаетъ андезины, но оптическое изслѣдованіе шлифовъ уничтожило всякую возможность считать этотъ минералъ принадлежащимъ къ клиномѣрной системѣ“.

Отнести минералъ къ канкриниту или элеолиту авторъ не рѣшился въ виду различія эффектовъ при обработкѣ кислотой, равно какъ и передъ паяльной трубкой.

Считая свой минераль однооснымъ, Θ . Н. Чернышевъ говоритъ: „изъ одноосныхъ минераловъ, какъ по составу, такъ и по физическимъ свойствамъ весьма близки къ данному минералу—скаполиты“.

Ниже помѣщены: анализъ Θ . Н. Чернышева (I) и данныя полученныя мной, какъ среднее изъ двухъ анализовъ (II) ¹⁾.

	I	II
SiO ₂	54,6	58,65
Al ₂ O ₃	23,4	21,51
CaO.	0,56	5,83
K ₂ O.	—	2,13
Na ₂ O	12,69	6,97
Cl ₂	—	2,46
Влага по (Чернышеву).	9,03	—
Потеря при прокаливаніи (вода)	—	1,94
	<hr/>	<hr/>
	100,29	99,47

Магнія и углекислоты найдено не было. У Θ . Н. Чернышева, кромѣ того, указаны слѣды Fe.

Помимо большого расхожденія чиселъ анализа для извести и щелочей, приведенные анализы кореннымъ образомъ расходятся въ содержаніи хлора; мною найдено 2,46⁰/₀, тогда какъ Θ . Н. Чернышевъ о немъ даже ничего не упоминаетъ.

Перечисляя 2,46⁰/₀ хлора на NaCl, получаемъ содержаніе NaCl въ скаполитѣ:

$$\text{NaCl} = \frac{2,46 \cdot 58,46}{35,46} = 4,05^0/0,$$

и соотвѣтственно этому содержаніе Na₂O въ скаполитѣ:

$$\text{Na}_2\text{O} = 6,97 - \frac{1,59 \cdot 31}{23} = 4,84^0/0.$$

¹⁾ На стр. 37, цитированной выше работы Д. С. Бѣлянкина, въ примѣчаніи анализъ скаполита приведенъ съ опечатками: 58,05⁰/₀ SiO₂ вмѣсто 58,65 и 1,74⁰/₀ пот. при прок. вмѣсто 1,94.

Сдѣлавъ пересчетъ на молекулярныя отношенія въ группахъ RO , R_2O_3 , SiO_2

получаемъ $RO: R_2O_3: SiO_2 = 1: 2,72: 8,41$
по Чернышеву $= 1: 3,20: 8,30$.

По своему составу, анализированной мной скаполитъ приближается къ миццониту, описанному Sperry (изъ Масомб, New-York), и лежитъ между теоретическими Me_1Ma_3 и Me_1Ma_4 .

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	CO_2	MgO
1. Масомб, N. I. 1)	57,59	21,37	5,59	0,27	10,48	0,40	0,76	3,02	1,06	0,29
2. Me_1Ma_3 (теорет.)	57,85	22,35	6,53	—	10,87	—	—	3,10	—	—
3. Ильменскій скап.	58,65	21,51	5,83	—	6,97	2,13	Потери	2,46	—	—
4. Me_1Ma_4 (теорет.)	59,25	21,37	5,03	—	11,75	—	—	3,35	—	—

Дана 1) приводитъ анализъ Sperry по частному сообщенію; такимъ образомъ, кромѣ цифръ химическаго анализа нѣтъ ничего, что позволило бы сравнить физическія свойства и парагенезисъ минерала, описываемаго мной, и скаполита изъ Масомб.

Изъ оптическихъ константъ Ильменскаго скаполита была опредѣлена величина двупреломленія компенсаторомъ Бабинэ; найдено:

$$\omega - \varepsilon = 0,016,$$

число, вполне совпадающее съ приводимымъ Дана для скаполитовъ отъ Me_1Ma_3 до Ma

$$\omega - \varepsilon = 0,015 \text{ до } 0,016.$$

Макроскопически и въ шлифѣ минераль обнаруживаетъ совершенную спайность по призмѣ. Удѣльный вѣсъ, опредѣленный сравненіемъ съ тяжелой жидкостью Тулэ (вѣсы

1) Dana. The System of Mineralogy. 1901 г., стр. 471—472.

Вестфаля), найденъ = 2.68. Цвѣтъ минерала свѣтло-сѣрый. Соляной кислотой нацѣло не разлагается; передъ паяльной трубкой оплавляется, выдѣляетъ воду, не растрескивается.

II. Объ одномъ цеолитѣ изъ г. Бавено въ Италиі.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ проф. Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингомъ были привезены образцы ортоклаза изъ Бавено. Среди этихъ образцовъ былъ штуффъ, состоявшій изъ кристалловъ полевого шпата, кварца и мелкихъ кусочковъ минерала, легко разсыпавшихся и даже легко растиравшихся между пальцами въ мелкій порошокъ.

Кусочки были совершенно бѣлаго цвѣта съ ясно выраженной спайностью, а при болѣе тонкомъ измельченіи обнаруживали и волокнистость, отчасти напоминая азбестъ.

Испытанія паяльной трубкой показали, что минералъ содержитъ много воды, которая выдѣляется вполне спокойно; въ щипчикахъ кусочекъ минерала сплавляется въ крѣпкій фарфоровый шарикъ бѣлаго цвѣта.

Порошокъ минерала вполне разлагается въ слабой соляной кислотѣ при небольшомъ нагрѣваніи, причемъ никакихъ газовъ не выдѣляется.

Удѣльный вѣсъ, опредѣленный съ жидкостью Тулэ, найденъ равнымъ 2,42.

Матеріалъ кусочковъ былъ настолько хрупокъ и такъ легко разсыпался, что приготовить шлифъ изъ него непосредственно не удалось. Предварительно пришлось отобранные кусочки обрабатывать ксилоломъ и выдерживать около двухъ сутокъ въ горячемъ канадскомъ бальзамѣ, послѣ чего уже приступать къ шлифовкѣ. При обработкѣ ксилоломъ, выражавшейся въ выдерживаніи образцовъ нѣкоторое время въ чистомъ ксилолѣ, минералъ становился почти совершенно прозрачнымъ. При этомъ были замѣчены внутри нѣкоторыхъ кусочковъ какія-то непрозрачныя включенія. При разламываніи кусочковъ эти включенія оказались твердыми крупинками свѣтло-розоваго цвѣта, по виѣшнему виду очень похо-

жимп на кусочки свѣжаго ортоклаза. При приготовленіи шлифа сохранить эти включенія никакъ не удавалось; твердость окружающей массы въ сравненіи съ включеніемъ настолько незначительна и сцѣпленіе ея съ заключенными кусочками такъ мало, что при малѣйшемъ прикосновеніи послѣдніе вываливались.

Въ шлифѣ подѣ микроскопомъ минералъ представляется сильно волокнистымъ. Эта волокнистость, какъ я уже упомянулъ, замѣтна и при макроскопическомъ разсматриваніи, причемъ волокна идутъ параллельно призматическимъ гранямъ первоначальнаго кристалла. Во многихъ мѣстахъ подѣ микроскопомъ видны скопленія мельчайшихъ зеленоватыхъ кристалловъ, напоминающихъ пластинки хлорита; иногда эти скопленія являются въ видѣ сrostковъ по пинаконду, образуя нѣчто въ родѣ дугъ или червяковъ.

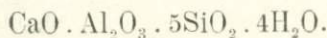
Изслѣдовать минералъ оптически, благодаря его сильной волокнистости, мнѣ не удалось. Замѣчу только, что наблюдается въ немъ косое погасаніе относительно волоконъ и сильное двупреломленіе. Перехожу теперь къ изложенію результатовъ анализа.

При отборѣ кусочковъ для анализа, было обращено вниманіе на то, чтобы они не содержали тѣхъ твердыхъ розоватыхъ включеній, о которыхъ упоминалось выше.

Анализъ далъ слѣдующія цифры:

	%	молекул. колич.	эквиваленты.
SiO ₂ . . .	56,71	0,94	5,01
Al ₂ O ₃ . . .	19,29	0,189	1,02
CaO . . .	10,37	0,185	1,00
H ₂ O . . .	13,51	0,75	4,05.
	99,88		

Согласно соотношенію эквивалентовъ составъ минерала выражается слѣдующей формулой:



Данная формула, какъ по составляющимъ ее элементамъ, такъ и по относительному ихъ количеству, приближаетъ

описываемый минераль къ цеолитамъ типа ломонтита и β -леонгардита.

Въ приводимой таблицѣ сопоставлены числа химическаго состава этихъ минераловъ, пересчитанныя на сто.

	SiO ₂ .	Al ₂ O ₃ .	CaO.	H ₂ O.
β -леонгардитъ CaO. Al ₂ O ₃ . 4SiO ₂ . 3,5H ₂ O .	52,15	22,09	12,13	13,63
Ломонтитъ CaO. Al ₂ O ₃ . 4SiO ₂ . 4H ₂ O .	51,15	21,68	11,89	15,29
Ислѣд. цеолитъ CaO. Al ₂ O ₃ . 5SiO ₂ . 4H ₂ O.	56,69	19,23	10,56	13,52

Помимо химическаго состава и соотношенія составляющихъ элементовъ, въ выписанномъ ряду, минераль оказыается весьма подходящимъ къ ломонтиту и леонгардиту по нѣкоторымъ своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ.

При установленіи близости описываемаго минерала къ ломонтиту и леонгардиту я воспользовался очень обстоятельной работой А. Е. Ферсмана ¹⁾, содержащей, кромѣ описанія отдѣльныхъ цеолитовъ, весьма много соображеній теоретическаго и общаго характера.

Въ частности вопросы о свойствахъ, генезисѣ и соотношеніи ломонтита и леонгардита разобраны авторомъ особенно детально.

Кромѣ того я пользовался работой Н. Сургунова ²⁾, дающей сводку свѣдѣній о ломонтитѣ, α - и β -леонгардитахъ, и содержащей списокъ литературы по этому вопросу.

Въ работѣ Н. Сургунова помѣщена таблица съ сопоставленіемъ всѣхъ свойствъ характеризующихъ и различающихъ другъ отъ друга упомянутые выше цеолиты; на осно-

¹⁾ А. Е. Ферманъ. Матеріалы къ изслѣдованію цеолитовъ Россіи. Труды Геологическаго Музея Импер. Академіи Наукъ. (1) 1908 г. II. 6. 103.

(2) 1909 г. III. 5.

(3) 1913 г. VII. 5. 181.

²⁾ Н. И. Сургуновъ. Вторичный леонгардитъ и десять съ Сололакской горы въ гор. Тифлисѣ. [Оттискъ изъ «Сборн. въ честь В. И. Вернадскаго» Москва 1913 г.].

ваніи этой таблицы и общихъ соображеній почерпнутыхъ у Ферсмана, я рѣшаюсь изслѣдуемый мной, какъ я полагаю продуктъ вывѣтриванія, считать весьма близкимъ къ ломонтиту и β -леонгардиту.

Въ первой графѣ упомянутой таблицы Сургунова помѣщены данныя о содержаніи и свойствахъ заключенной въ данныхъ минералахъ воды. Въ то время какъ α - и β -леонгардиты при теоретическомъ содержаніи воды = 13,65% теряютъ при 110° и надъ H_2SO_4 — 1,95% воды, т. е. одну частицу, а ломонтитъ при содержаніи 15,31% воды теряетъ 3,85% или двѣ частицы, описываемый мной минераль потерялъ надъ H_2SO_4 1,72%, т. е. одну частицу воды ¹⁾.

Отсутствіе въ минералѣ щелочей ставитъ опять-таки его близко къ ломонтиту и β -леонгардиту, т. к. для послѣднихъ это отсутствіе является не случайнымъ, а наоборотъ—характернымъ. Найденный для описываемаго цеолита удѣльный вѣсъ—2,42, по сравненію съ удѣлн. вѣсами ломонтита 2,28—2,31 и леонгардита 2,31—2,35 ²⁾, является нѣсколько высокимъ, но въ то же время вполне возможнымъ и допустимымъ, если вспомнить, что описываемый минераль содержитъ одну лишнюю частицу кремнекислоты.

Обнаруживаемая ломонтитомъ и леонгардитами способность разсыпаться наблюдается и на изучаемомъ цеолитѣ; болѣе подробно объ этомъ свойствѣ я скажу въ концѣ.

Теперь перейдемъ къ сравненію, наблюдаемыхъ у этихъ цеолитовъ, плоскостей спайности и отдѣльности.

На описываемомъ мной продуктѣ вывѣтриванія ясно выступаютъ двѣ плоскости спайности, причемъ уголъ между ними найденъ равнымъ 90°. Въ шлифѣ обнаруживается еще третья плоскость разломовъ; трещины этой третьей спайности съ трещинами вышеуказанныхъ спайностей образуютъ углы 58° и 122°.

А. Е. Ферсманъ при изученіи ломонтитовъ и леонгардитовъ Россіи, обращаетъ большое вниманіе на плоскости

¹⁾ Всѣ приведенныя цифры относятся къ удвоеннымъ формуламъ, т. е. напр. ломонтитъ выражается формулой $Ca_2Al_4Si_4O_{24} \cdot 8H_2O$.

²⁾ По А. Ферсману. (1) стр. 148.

спайности, наблюдаемая на этих минералахъ, причемъ считаетъ, что ломониту свойственны плоскости по (010) и по (110) не всегда совершенныя, равно какъ и третья спайность по (100).

Ферсманъ полагаетъ, что спайность есть одно изъ проявленій поверхностной энергiи кристалла, и что характеръ послѣдней можетъ мѣняться съ измѣненiемъ условiй генезиса минерала. Исходя изъ такого положенiя, онъ находитъ вполне возможнымъ заключить, что коль-скоро условiя образованiя ломонита въ различныхъ мѣсторожденiяхъ неодинаковы, то и направленiя спайности наблюдаемая на минералѣ различны.

Что касается леонгардита, то обнаруживаемая на немъ спайность является довольно постоянной и совпадаетъ съ направленiемъ плоскостей (110).

Характернымъ отличiемъ ломонита отъ леонгардита является плоскость (010), типичная для ломонита и никогда не встрѣчаемая у леонгардита.

Обнаруженныя на описываемомъ мною минералѣ двѣ взаимно перпендикулярныя плоскости спайности по (100) и (010) совпадаютъ очевидно съ таковыми у ломонита, что же касается указанной третьей плоскости разломовъ, пересѣкающей одну изъ плоскостей, образующихъ прямой уголъ, подъ углами 58° и 122° , то она скорѣе напоминаетъ плоскость отдѣльности. Аналогичная ей плоскость отдѣльности у ломонита найдена Ферсманомъ и опредѣлена какъ плоскость $\bar{2}01$.

Выше уже было указано на тѣ различiя, которыми обладаетъ вода, заключенная въ ломонитѣ, леонгардитѣ и описываемомъ цеолитѣ—различiя количественнаго свойства. Что же касается характера заключенной въ данномъ цеолитѣ воды, то очень можетъ быть, что таковой аналогиченъ двойственному характеру воды въ леонгардитѣ, какъ указалъ Arthur Smita; весьма возможно, что часть заключенной воды является кристаллизационной, а другая часть конституционной.

Особенно ярко выступает этот двойственный характер воды при наблюдении за ее выделением из минерала. Выше было отмечено, что над серной кислотой в эксикаторе цеолит потерял одну частицу воды, то же самое происходит при высушивании навески минерала при 110° . После этого высушивания выделение воды прекращается и начинается вновь лишь при значительном повышении температуры, приблизительно до красноватого каления. Для того же, чтобы выделение воды продолжалось и дальше, минерал требует сильного и продолжительного каления, после которого достигается постоянный вес.

В результате такого каления, продолжавшегося около часа, навеска совершенно спекалась или даже сплавлялась и получался шарик светло-розового цвета, блестящий и твердый.

Имея в виду, что минерал описываемый мною отчасти близок по своим свойствам к ломониту, и взяв из Baveno, я считаю не лишним упомянуть и привести имеющиеся сведения о ломоните и леонгардите, найденных в Baveno и описанных ранее.

Fr. Wieser ¹⁾ упоминает о нахождении ломонита в виде мелких кристалликов, покрывающих совместно с кристалликами хлорита и эпидота кристаллы полевого шпата.

Из анализов бавенского ломонита имется анализ Dufrenoy ²⁾, ломонита из Curmaeur:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O
50,38	21,43	11,14	16,15

Кремнекислоты мало, а воды немного больше теоретического содержания.

Подводя итоги всему сказанному о цеолите из Baveno, можно прежде всего определенно заявить, что описываемый минерал есть продукт выветривания, причем выветри-

¹⁾ Wieser. N. J. 1840. 218.

²⁾ Dufrenoy. Ann. Min. 1835. 8. 503; 1847. 3. 454.

ванію подвергся какой-либо цеолитъ съ бѣльшимъ содержа-
ніемъ воды, нежели получившійся изъ него цеолитъ.

Первымъ подтвержденіемъ даннаго положенія является, рѣзко проявляющаяся способность даннаго минерала къ разсыпанію; во-вторыхъ, нельзя не указать на полное отсутствіе въ описываемомъ минералѣ щелочей, признаков, какъ и первый, говорящій за вторичную природу цеолита. Подробное и теоретическое обоснованіе этихъ признаковъ вторичной природы цеолитовъ дано А. Е. Ферсманомъ ¹⁾ и я не нахожу нужнымъ на нихъ долѣе останавливаться.

Очень можетъ быть, что нѣтъ достаточныхъ основаній, чтобы считать описанный продуктъ вывѣтриванія за самостоятельный минеральный видъ, но въ то же время нельзя принять его окончательно ни за одинъ изъ извѣстныхъ цеолитовъ. Наиболѣе близкимъ въ данномъ случаѣ является ломонтитъ. Но, оказывается, что анализъ даетъ лишнюю частицу кремнекислоты во-первыхъ, и во-вторыхъ для ломонтита характерна потеря двухъ частицъ воды при высушиваніи, тогда какъ изслѣдуемый цеолитъ потерялъ лишь одну. Съ другой стороны общее содержаніе воды и приведенное выше сравненіе плоскостей спайности, а также и всѣ другія свойства позволяютъ поставить ломонтитъ, леонгардитъ и описанный продуктъ вывѣтриванія рядомъ и помѣстить ихъ если не въ одну, то въ близкіи другъ къ другу группы цеолитовъ.

Петроградъ 1914 г.



¹⁾ А. Е. Ферсманъ. Труды Геолог. Муз. Имп. Акад. Наукъ 1908, т. II, в. 6, стр. 127—150.

1506