

25  
А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

---

**ТРУДЫ  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО  
МУЗЕЯ**

**Выпуск 10**



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

---

# ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ

Выпуск 10

РЕДАКТОР

доктор геол.-мин. наук Г. П. БАРСАНОВ

*Жуш*



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

---

МОСКВА 1959

Г. П. БАРСАНОВ

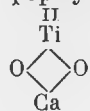
О ПРИНЦИПАХ СИСТЕМАТИКИ И КЛАССИФИКАЦИИ  
МЕТАМИКТНЫХ НИОБОТАНТАЛАТОВ

Несмотря на сравнительно большое количество исследований, проведенных над отдельными минералами группы метамиктных ниоботанталатов и титанониобатов, положение их в общей системе минералов, так же как и критерии, которые позволили бы объединить их в какие-то близкие другим минералам группы или типы родственных минералов внутри этой группы, остаются далеко не ясными. Первоначально эти минералы считали солями сложных ниобиевых и танталовых кислот (J. Berzelius, P. Герман, С. Rammelsberg и др.). После работ Брэггера и Прайора их стали рассматривать как комплексы изоморфных молекул сложного состава — ниобаты, танталаты, титанаты, цирконаты и даже тораты соответствующих редких земель и других оснований. Результатом явилось изображение этих минералов в виде сложных структурных молекул, часто с боковой цепью в виде фторидов щелочей (у пирохлора) и с водой или гидроксидом (Brögger, 1890, 1906). Это, естественно, вытекало из представлений химиков-минералогов о том, что все определяемые ими в анализах элементы структурно объединены в молекуле минерала, а все установленные чисто химически виды и разновидности этой группы минералов являются самостоятельными и определенными химически соединениями.

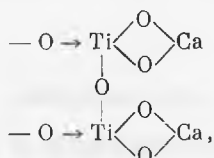
С другой стороны, уже первые исследователи, хотя и обращали внимание на несколько необычные свойства отдельных минералов этой группы (метамиктных), но, исходя из чисто химических представлений о них, рассматривали их вместе с нормальными кристаллическими представителями этого семейства — группой колумбита, тапиолита, моссита и им подобных. В то время как минералы последних групп не представляли особых трудностей для вывода рациональных и всегда вытекающих из анализов простых стехиометрических формул, группа метамиктных минералов никогда не удовлетворяла этим условиям и поэтому всегда рассчитывалась чисто искусственно на формулы, которые только весьма приближенно отвечали некоторым аналогиям с соединениями типа колумбита, моссита или тапиолита.

Для обоснования имеющейся здесь, по мнению химиков и минералогов, аналогии Брэггер (1906) первый пытался вывести многочисленные, часто очень сложные и запутанные стехиометрические формулы этих минералов, исходя из созданных им же представлений о стехиометрических структурах колумбита и брукита, которые он считал аналогичными вследствие сходства их кристаллографических постоянных. Заменяя в утроенной стехиоформуле брукита ( $Ti_3O_6$ ) группы Ti — O на Fe — O и Nb — O,

он получил в результате из  $Ti_3O_6 - (FeNb_2)O_6$ . Переходя к более сложным ниобатам и особенно к титанониобатам, он считал возможным, по аналогии с колумбитом, рассматривать и их как производные от тех же стехиометрических структурных формул брукита и колумбита. Заменяя в формуле колумбита Fe на сложную Ca — Ti группу перовскитового типа —



группой



он получил стехиометрическую формулу, удовлетворяющую, по его мнению, формуле эвксенита, типа  $M_3Ti_3Nb_2O_{14}$ , из которой можно было заменой атомов в группе M на различные редкие земли, а части  $Ti^{IV}$  на  $Th^{IV}$  и  $U^{IV}$  получать формулы почти всех известных тогда ниоботанталатов и титанониобатов. Аналогичным путем он выводил искусственные структурные формулы для пирохлора, микролита и др. Между прочим, в этих работах именно Брётгер первый высказал положение о структурно-химическом сходстве между брукитом, т. е. окислом, и колумбитом и подобными ему ниобатами, основанное, очевидно, на совершенно условных и искусственных построениях. Эти построения, разработанные Брётгером, собственно и легли в основу всех дальнейших классификаций этой группы минералов. Если для явно кристаллических тел они укладывались в простые стехиометрические соотношения, соответствующие структурам солей метаниобовой кислоты, то для метамиктных минералов формулы получались всегда громоздкими, сложными; результаты анализов никогда не давали простых соотношений и выводимые формулы никогда не соответствовали анализам природных минеральных тел.

Упорно придерживаясь намеченной однажды научной линии — одинакового подхода к химической интерпретации состава как явно кристаллических, так и метамиктных тел, — химики и минералоги, занимавшиеся вопросами классификации и установления положения ниоботанталатов в ряду других минеральных тел, были вынуждены прибегнуть к усложнению представлений о конституции этих минералов. Выход, по их мнению, заключался в признании наличия в составе этих тел ряда изоморфных молекул, представляющих соли метаниобовой, а также орто- и пирониобовых и соответственных танталовых кислот. Для титанониобатов получали еще более сложные соединения, так как часть кислот ниобия и тантала замещали титановой кислотой, которая, в свою очередь, могла, по мнению некоторых авторов (С. Doelter, 1918; А. Lacroix, 1922), замещаться солями, производными от  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$  и даже  $UO_2$ . Иными словами, сложный, непостоянный и меняющийся в разных месторождениях состав вещества минерала, находящегося в метамиктном состоянии, хотели непременно рассчитать на единую молекулярную формулу, отвечающую всему полученному анализом валовому составу. Естественно и бесспорно, что если принять предложенную химиками громоздкую систему расчета на ряд «изоморфных» молекул пиро-, орто- и метаниобатов, соответствующих количеству оснований, да еще в комбинации с титаном и гипотетическими торо- и уранотитанатами, то при подобном подходе можно было рассчитать без остатка любую произвольную комбинацию окислов.

Это направление, начатое в работах Брёггера, закрепленное в широко распространенных системах минеральных тел Грота и Э. Дэна, продолжалось в работах Дельтера, Замбоини и Прайора (Doelter, 1918), Гехта (1929), Лакруа (1922) и других, занимавшихся изучением минералов этой группы. Ни один из исследователей не учитывал специфичности физических свойств метамиктного вещества, представляющего собой коллоидоподобную систему с незакономерно меняющимися химическими параметрами. Развивались чисто гипотетические представления об изоморфных молекулах. Так, по классификации Прайора и Замбоини, эвксенит представлялся комбинацией  $\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12} + \text{Y}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , самарскит —  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ , фергусонит —  $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_8 + (\text{UO}_2)\text{Nb}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

Кубический ряд ниобатов и титанониобатов, по Гехту, характеризовался дополнительно присоединением различного количества молекул воды, представлявшей собой, по его мнению, кристаллизационную воду. По Лакруа и Пизани (1922), формулы этих минеральных молекул представлялись еще более сложными. Для эвксенита он выводил формулу:  $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2 \cdot [\text{Ca}, (\text{UO}_2)] \cdot [(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_3 (\text{Y}, \text{Ce}) \cdot [\text{TiO}_3]_2 (\text{Y}, \text{Ce})_2$ ; для пирохлора:  $2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{R} \cdot \text{Y}(\text{Ti}, \text{ThO})_3 \cdot \text{R} \cdot 3\text{NaF}$ ; для самарскита:  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7 (\text{Ca}, \text{Fe}) \cdot (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7 [(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \cdot (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8 (\text{Y}, \text{Ce})_2]$ ; и т. д.

Подобное представление о составе и классификации метамиктных ниоботанталатов сохраняется почти до самого последнего времени. В работах Локка (1928) и русских исследователей — Г. П. Черника (1921, 1922, 1929 и др.), И. Д. Старынкевич-Борнеман (1930, 1941 и др.) анализы этих минералов интерпретируются по канонам, предложенным Брёггером, Прайором и Лакруа, результатом чего являются сложнейшие формулы, совершенно не поддающиеся сколько-нибудь простому и рациональному подходу к классификации этих соединений по каким-то общим структурно-химическим признакам. И. Д. Старынкевич-Борнеман предлагает несколько иной путь. Используя идеи учения физической химии о твердых растворах, она, в более ранних работах, представляет молекулы этих минералов как сложные твердые растворы некоторых выводимых ею условных, более простых молекул — менделеевита, микролита, перовскита и др. Так, пирохлор, по ее мнению, следует считать твердым раствором молекул перовскита и менделеевита ( $\text{CaTiO}_3 + \text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ); эльсвортит — твердым раствором менделеевита и фергусонита и т. д. В более поздних работах (1945) И. Д. Старынкевич-Борнеман, исходя из идей В. Гольдшмидта и других кристаллохимиков об изоструктурном изоморфизме, считает, что ниоботанталаты и ниоботитанаты можно рассматривать как изоструктурно-изоморфные твердые растворы, состоящие из нескольких фаз — молекул. При этом главная фаза (растворитель) структурно подчиняет себе второстепенные (растворимое), в результате чего образуется гомогенный минерал с естественно меняющимися соотношениями между растворителем и растворимыми молекулами. Согласно изложенному, формулу эпинита она дает в следующем виде:  $\text{Ce}^{III} \text{TiNbO}_6 + (\text{Th}, \text{Ce}^{III}) \text{Ti}_2\text{O}_6 + \text{CaNb}_2\text{O}_6 + \text{CaFe}^{III} \text{NbO}_4(\text{OH})_2 + \text{CaFeNbO}_3(\text{OH})_3$ .

Следует отметить, что это представление также не отличается простой, и при таком подходе остается также возможность пересчитать любую произвольную комбинацию окислов на компоненты («фазы»), никак не доказанные физически и минералогически, тем более, что полученные в анализе излишки И. Д. Старынкевич-Борнеман пересчитывает на примеси — роговую обманку и колумбит. Правда, члены ее формулы уже однотипны и приближаются к «кристаллохимическим» формулам, предложенным к тому времени школой F. Machatschki, а именно к типу  $\text{AB}_2\text{X}_6$ .

Развитие метода рентгеноструктурного анализа и применение его,

правда, весьма ограниченное, к исследованию этой группы минералов дало начало новому направлению в подходе к интерпретации состава этих минералов и их классификации среди других минеральных тел. Начиная с работ Махачки (1930, 1932, 1941 и др.) в интерпретацию химического состава минералов вносятся новые принципы, основанные на типах кристаллохимических структур, а также на широком применении законов изоморфизма в группах элементов, обладающих одинаковыми или близкими ионными или атомными (для атомных структур) радиусами. Эти принципы и новый подход к представлению о химической конституции минералов были распространены также и на ниоботанталаты, в том числе и метамиктные. Но в то время как для силикатов и некоторых других групп минералов новые принципы были подкреплены реальным изучением структур нормального кристаллического вещества отдельных минералов, — для метамиктных ниоботанталатов этого, в силу их «рентгеноаморфности», сделано не было. В связи с этим представления, изложенные в работах Махачки и его последователей, остались для данных минералов в значительной мере гипотетическими. Авторы ограничились пересчетом старых анализов по предложенной новой системе. По существу же, за редким исключением никакими кристаллохимическими исследованиями эти принципы не подкреплялись. Кроме того, Махачки опять не учитывал физико-химическую специфику вещества, находящегося в метамиктном состоянии, вследствие чего для кристаллических ниобатов и ниоботанталатов более простого состава им получены сравнительно простые формулы, имеющие рациональный вид (например,  $XZ_2O_6$  для группы колумбита,  $X_2Z_2O_6$  (F, OH) — для пирохлора). Более же сложные соединения получили снова малорациональные формулы, причем иногда даже и родственные минералы приобретали формулы различного вида. Таковы формулы бетафита (U, Ca) (Nb, Ti)<sub>3</sub>(O,OH)<sub>9</sub>, самарскита (Fe,Ca) (Y, Ce)<sub>2</sub>(Nb, Ta)<sub>4</sub>O<sub>14</sub> и др.

Настоящие кристаллоструктурные и кристаллохимические исследования Барта, Гертнера, Штурдиванта и других, к сожалению, из-за трудностей работы с метамиктным веществом, были проведены только на очень ограниченном материале. Для пирохлора они установили близость структуры к перовскиту, для фергусонита — возможное подобие с тапиолитом, а для тапиолита и колумбита, соответственно, — с рутилом и брукитом (Goldschmidt, 1924; Sturdivant, 1930). Отсюда в кристаллохимической интерпретации этих минералов возникла снова идея, заложенная еще Брёггером, о том, что они представляют собой тип сложных окислов, подобных по структуре минералам группы шпинели или перовскита. Одновременно для ряда минералов было установлено, что они обладают весьма крупной элементарной ячейкой с числом  $Z = 8$ . Однако положение это нельзя считать полностью доказанным, так как единичные структурные исследования для колумбита, тапиолита, пирохлора и частью для фергусонита без достаточного основания были распространены Штурдивантом и главным образом сделавшим сводку кристаллоструктурных данных Эвансом (1939) на всю группу сложных метамиктных ниоботанталатов и титанониобатов. Основанием для этого послужила большая близость кристаллографических параметров ромбической группы этих минералов (особенно при некоторой установке) к параметрам колумбита. Одновременно снова вспомнились упомянутые выше стехиометрические построения Брёггера, часто искусственные, при помощи которых он выводил путем замены некоторых групп в структуре колумбита формулы эвксенита и ряда других минералов.

Не подкрепляя свои взгляды никакими экспериментальными данными по изучению структур метамиктных ниоботанталатов, Эванс и другие

авторы, чисто умозрительно и на основании лишь внешних аналогий, стали также относить эвксенит и минералы его группы кристаллоструктурно к группе сложных окислов. Это одновременно как бы подкрепляло мнение Гольдшмидта (1933) о том, что метамиктное вещество есть твердый раствор незаряженных свободных окислов. Такие модернизированные воззрения нашли свое завершение в последних сводках и минералогических таблицах Штрунца (1949) и последнем издании «System of Mineralogy» (1944), однако, как мы видим, для этой группы минералов — без достаточных экспериментальных доказательств.

Материалы моих исследований, проведенных в 1947—1948 гг., показывают, что структуры всех главнейших метамиктных ниоботанталатов и титаноиобатов, поскольку об этом можно судить по дебаеграммам, полученным после рекристаллизации вещества минералов в результате длительного нагревания, во всяком случае, отличны от колумбита. Метамиктное же вещество представляет собой не бесструктурный твердый раствор отдельных окислов, а субдисперсную кристаллическую систему с размерами отдельных неделимых порядка  $\sim 50 \text{ \AA}$ , что сближает их по физическим свойствам с твердыми коллоидами. Последнее было мною же доказано получением дифракционного эффекта на электронограммах непрокаленных метамиктных минералов (1947 г.). Таким образом, изложенные новейшие представления о классификации и положении метамиктных ниоботанталатов и титаноиобатов в системе минеральных тел как бы совершенно отвергают старые, твердо укрепившиеся среди химиков-минералогов воззрения о существовании в природе солеобразных соединений ниобиевой и танталовой кислот, а также их производных и аналогов.

Как указано выше, реальных оснований для этих воззрений нет; ими не могут служить некоторые чисто умозрительные аналогии между кристаллическими минералами этой группы и метамиктными. Физическое состояние этих двух групп тел настолько различно, что предопределяет и совершенно иные, резко отличные физико-химические функции, которые, собственно, и должны учитываться при создании всякой рациональной классификации.

В то же время подробный анализ литературы показывает, что нет реальных оснований отрицать возможность существования солеобразных соединений ниобиевых и танталовых кислот, а также комплексных ниоботитановых кислотных радикалов. Действительно, как известно, в неорганической химии существование ниобиевых и танталовых кислот и соответствующих их солей с сильными основаниями не вызывает сомнений.

Известные соли  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  исследовались структурно Киллом (1932), и у автора не оставалось сомнения в солеобразном характере этих соединений. Трудно было представить себе, что в структуре подобного соединения такие неустойчивые и сильные электроположительные ионы, как  $\text{Na}^{+1}$  и другие, могли существовать в качестве самостоятельной оксидной группы  $\text{Na} - \text{O}$  и ей подобных, не связанных с отрицательно заряженным комплексным анионом  $[\text{NbO}_3]^{-1}$ .

В старых работах Холмквиста (1898) приводятся многочисленные эксперименты по получению соединений, представляющих собой именно соли ниобовых кислот, вплоть до получения солей — аналогов природного пироксена  $\text{CaNb}_2\text{O}_6 \cdot \text{NaF}$ . Барт (1926) также работал с искусственно приготовленными солями  $\text{YNbO}_4$  и  $\text{YTaO}_4$  и установил их кристаллоструктурную тождественность с природным фергусонитом, причем при интерпретации структуры он не высказывал сомнений в солеобразном характере данного соединения. В работе Брандербергера (1931) о структуре кошпита или в последующих работах Рейнинга (1933) и Бьерликке (1934)

о структурах микролита нигде не говорится, что кристаллохимически исследованные ими минералы следует считать сложными окислами, а не солеобразными соединениями. Только в работе Гертнера (1930), в части, касающейся главным образом перовскита, а также в работе Штурдиванта (1930) о структуре колумбита находим указания на возможность интерпретации структур этих минералов как сложных окислов.

Таким образом, категорическое отнесение всей группы ниобатов к сложным окислам авторами последних минералогических справочников, особенно Штрунцем, Эвансом и в значительной мере авторами нового издания «System of Mineralogy» Дэна (как, очевидно, и в оригинальных работах) не имеет достаточного основания и объясняется целиком широкими научными экстраполяциями самих авторов сводок.

Ошибочно довольно широко распространенное мнение, что всякая классификация и систематика, в том числе и минеральных тел, должна служить только целям удобства пользования определенным количеством научного материала и, по-существу, удовлетворять только этому требованию. Помимо удобства, всякая систематика должна являться синтезом нашего научного представления о сумме явлений или фактов, вскрывать особенности, присущие каждой их группе, и быть основанной на научных принципах, дающих возможность правильно оценивать и накапливать дальнейшую сумму фактов, подтверждающих или опровергающих вложенную в систематику научную идею. С этой точки зрения, каждая классификация и систематика определенной группы тел должна отражать прежде всего их главные физико-химические особенности, а в применении к минералам — состав и расположение структурных элементов в пространстве, т. е. кристаллохимические особенности каждого природного соединения — минерала. Очевидно, что особое физическое состояние метамиктных минералов, резко отличное от настоящих кристаллических тел и сближающее их, по ряду свойств и вытекающих из них физико-химических функций, с твердыми коллоидными системами, предопределяет необходимость выделения этих минералов в самостоятельную группу субдисперсных скрытокристаллических систем.

Эта группа минералов может быть противопоставлена резко отличным от них кристаллическим ниоботанталатам, хорошо изученным кристаллохимически, — колумбиту, тапиолиту, стибитанталиту, торолиту, симпсониту и им подобным. Не предопределяя отнесения метамиктных ниоботанталатовых и сложных комплексных ниоботитановых минералов к структурно-химическому типу окислов или солеобразных соединений, следует, однако, отметить, что достаточных оснований для первого представления пока нет. Быть может, нет обоснованных мотивов и для отрицания существования в природе солей указанных кислородных кислот. Поэтому условно я считаю более удобным рассматривать метамиктные минералы этой группы как ниоботанталаты и соответствующие титанониобаты, т. е. относить их к группе солеобразных кислородных соединений. Рассматриваемые минералы, вследствие перехода в метамиктное состояние, настолько резко отличаются от нормальных кристаллических минералов подобного им ряда, что я считаю совершенно необходимым выделение их в самостоятельную группу, объединяемую общностью физических и химических функций. В результате проведенных мною в 1947—1948 гг. подробных экспериментальных исследований эти особенности могут быть в общем виде сформулированы следующим образом.

1. Метамиктные ниоботанталаты по физическим структурным особенностям представляют собою минералы, резко отличные от всех минеральных тел, обладающих нормальными кристаллическими структурами.



Это предопределяет наличие ряда особых, специфических свойств, присущих только данным минералам. Они представляют собой субдисперсные агрегаты, с размерами отдельных частиц порядка 30—60 Å, возникшие за счет дезинтеграции и перегруппировки нормального кристаллического вещества, без изменения внешней формы образовавшихся ранее кристаллов. Этот метамиктный распад, или агрегатная перегруппировка вещества в твердой фазе, происходит в природном процессе, вероятно, за счет энергии радиоактивного распада.

2. По комплексу физических свойств метамиктные ниоботанталаты отличаются следующими особенностями:

а) обладают большим запасом свободной внутренней энергии, чем нормальные кристаллические тела аналогичного состава, за счет увеличения поверхностной энергии частиц метамиктного агрегата, находящегося в субдисперсном состоянии. Эта неустойчивая термодинамически система устойчиво существует в природных условиях только благодаря постоянной поддержке статического равновесия в ней кинетической энергией радиоактивного распада содержащихся в этих минералах U, Th и промежуточных продуктов их распада;

б) при нагревании, благодаря кинетической энергии, сообщаемой субдисперсным частицам минерала, в определенный момент наступает эффект «рекристаллизации», теоретически разработанный Г. Тамманом (1931) для аналогичного явления в металлах. Рекристаллизация приводит к укрупнению частиц до размеров, видимых в микроскопе, что сопровождается выделением избыточного тепла за счет уменьшения свободной поверхностной энергии частиц. Как показали мои термографические исследования, это количество тепла может достигать величин порядка 50—80 кал/г. Количество энергии, сообщаемое нагреванием до наступления начала рекристаллизации, сопровождающейся экзотермическим эффектом, для каждого типа кристаллохимической структуры, т. е. для каждого минерального вида, является приблизительно константным (аналогично опытным данным Таммана для металлов), вследствие чего начало рекристаллизации при одинаковой скорости нагрева наступает в определенном температурном интервале, также константном для метамиктного минерала;

в) метамиктные минералы «рентгеноаморфны», т. е. при разрешающей способности рентгеновых трубок, работающих на излучении волн с  $\lambda \approx 1-1,5 \text{ \AA}$ , дают при величине частиц агрегата порядка 30—50 Å настолько размазанные интерференционные кольца, что рентгеновские снимки аналогичны таковым для аморфных тел. Кристаллическое строение субдисперсных частиц улавливается только при применении длины волн порядка 0,06 Å, т. е. на электронографе. После прокаливании и рекристаллизации (т. е. укрупнения частиц) метамиктные минералы дают нормальную для кристаллических тел картину рентгеновской интерференции;

г) по физическим функциям, в связи с субдисперсным агрегатным состоянием, метамиктные ниоботанталаты вполне отвечают твердому коллоиду, со всеми присущими этому состоянию твердого тела свойствами, в том числе — чрезвычайно большой поверхностной суммарной энергией частиц, что вызывает явления широкого сорбционного обмена с окружающей средой. Это обуславливает неустойчивость и изменчивость валового состава, определяемого сложными процессами взаимодействия минерала с окружающей геохимической средой месторождения, и гидратацию, с прочным удержанием частиц воды силами поверхностного натяжения (прилипания) субмикроскопических частиц.

По аналогии с коллоидами, в метамиктных минералах «растворителем» или дисперсионной средой, будут частички основного кристаллического

соединения — минерала, а «растворимым», или диспергированной фазой — адсорбированные, разнообразные и в переменном количестве окислы и ионы отдельных, главным образом электроположительных элементов. Подобные случаи известны для минералов, образовавшихся из настоящей коллоидной фазы, например, вада, лампадита, асболана, рабдионита, литиофорита и других минералов этого ряда. Как известно, в этих минералах дисперсионная среда представлена раскристаллизованным пиролюзитом, а дисперсионная растворенная фаза — адсорбированными окислами Mg, Al, Co, Fe, Li, а также Pb, W, Cu и другими, в зависимости от геохимической обстановки месторождения.

3. В химическом отношении метамиктные минералы этой группы представляют подвижные неустойчивые системы с параметрами, меняющимися в зависимости от степени и характера обменной сорбции. Как показывают пересчеты анализов, произведенные мною для 180 минералов, основные колебания наблюдаются в соотношениях атомов группы А, т. е. катионов, что целиком отвечает приведенным выше выводам о коллоидоподобной физической структуре метамиктного вещества. Однако некоторые изменения возможны в группе В, главным образом за счет выноса ниобия в щелочной среде, так как известно, что щелочные соли ниобия легко растворимы. Валовой химический состав, как и в общем случае коллоидных систем, не является химической константой метамиктных ниоботанталатов и не может быть основой для определения минерального вида или разновидности. Состав кристаллической «дисперсионной» среды, составляющей основу сложного вещества метамиктных ниоботанталатов, вероятно, сравнительно прост и ограничивается для всей группы только немногочисленными типами соединений. Как показывают пересчеты анализов наименее измененных структурно при метамиктном распаде минералов и экспериментально полученных искусственных соединений, а также анализы кристаллических неметамиктных минералов (микролита, фергусонита, пирохлора, колумбита и др.), вся эта группа, по-видимому, может удовлетворять двум типам формул:  $M^+ R_2O_8$  и  $M^+ R_2O_6$ , соответствующих мета- и ортониобатам. Необходимость в чересчур широком и подчас искусственном привлечении явлений изоморфизма отпадает, так как возможная естественная сорбция коллоидоподобным метамиктным веществом части U и TR, а также Al, W, Sn, Zr, и других исключает необходимость вводить их обязательно в формулу, т. е. считать структурными элементами кристаллической решетки. Большинство этих элементов является незакономерными и непостоянными адсорбированными примесями, не входящими в структуру и, следовательно, не определяющими минерала, что доказывается также произведенными рентгеновскими исследованиями.

4. Изучение рентгеновских структур показывает, что для всех кубических ниоботанталатов имеется один структурный мотив, одна пространственная группа и подобные размеры элементарной ячейки, колеблющиеся в пределах возможной ошибки опыта. Точно такое же подобие или полная аналогия дебаеграмм имеется для квадратных минералов (типа фергусонита), а из ромбических — для крайних членов ряда виикита<sup>1</sup>, для самарскита — хлопинита и других.

Подобный результат исследований доказывает, что основная кристаллическая субдисперсная фаза для каждой группы минералов, могущих резко отличаться по валовому химическому анализу всего агрегата в целом, сложена определенным, основным для каждой группы соединением,

<sup>1</sup> Рентгеновское изучение виикитов, сделанное мною в 1947 г. показало, что среди этих минералов мы имеем как кубическую структуру (пирохлора), так и ромбическую.

вероятно, с весьма ограниченными явлениями изоморфного замещения в катионной части. Иначе трудно было бы объяснить полное подобие структуры у таких резко отличных по составу минералов, как шрохлор (микролит) — бетафит — эльсвортит — гатчеттолит — менделеевит или черный и светло-желтый виикит, самарскит — хлопнит и т. д. Изложенное тем более вероятно, что, как доказано работами по изучению структуры искусственных ниобатов, замена катионов в решетке очень резко сказывается на ее параметрах, в то время как при замене Nb на Ta параметры решетки остаются без изменения.

Таким образом, значительную часть электроположительных ионов, обнаруживаемых при анализах метамиктных ниоботанталатов, следует отнести к адсорбированной фазе, не входящей в структуру соединения и не определяющей видовой индивидуальности того или иного метамиктного минерала этой группы. Между тем, на их различии и соотношениях и строились преимущественно до настоящего времени запутанная классификация и минералогическая номенклатура этих минералов.

Изложенные выше соображения, вытекающие из материалов проведенных мною исследований, позволяют предположить возможность следующей схемы классификации и номенклатуры метамиктных минералов группы ниоботанталатов и сложных титанониобатов.

#### КЛАСС: НИБОТАНТАЛАТЫ И ПРОИЗВОДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫХ КИСЛОТ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ТИТАНА (ТИТАНОНИОБАТЫ)

##### А. Ряд нормальных кристаллических тел

###### I. Тип $ABX_4$

а) Ромбические: группа стибнотанталита. Пространственная группа  $Pna$ ;  $Z = 4$ ; А — Sb, Bi, Sn; В — Ta, Nb.

1. Сتيبнотанталит — Sb (Ta, Nb) $O_4$  или  $Sb_4(Ta, Nb)_4O_{16}$ . Ромбодипирамидальный. Пространственная группа —  $Pna$ ;  $Z = 4$ ;  $a_0 — 4,91$ ;  $b_0 — 5,54$ ;  $c_0 — 11,78$ ;  $a_0 : c_0 : b_0 = 0,4173 : 1 : 0,4705$ .

2. Бисмутотанталит — Bi (Ta, Nb) $_2O_4$ . Ромбодипирамидальный. Структура не изучена, возможно, аналогична стибнотанталиту.  $a : b : c = 0,4266 : 1 : 0,4848$  (кристаллографические).

3. Торолит — (Sn, Sb)Ta $_2O_{7-8}$ . Моноклинный? (ромбический?) Структура и кристаллография плохо изучены.

б) Гексагональные: группа симпсонита.

1) Симпсонит — Al $_2$ Ta $_2O_8$ . Гексагонально-дипирамидальный. Пространственная группа —  $6/m$ ;  $a_0 — 7,376$ ;  $c_0 — 4,514$ ;  $c_0/a_0 — 0,61195$ .

###### II. Тип $AB_2X_6$

а) Квадратные: группа тапиолита. Пространственная группа  $P4/mnm$ ;  $Z = 2(?)$ ; А — Fe, Mn (Sn?); В — Ta, Nb.

1. Тапиолит — (Fe, Mn)Ta $_2O_6$ . Дитетрагонально-дипирамидальный. Пространственная группа  $P4/mnm$ ;  $Z = 2$ ;  $a_0 — 4,745$ ;  $c_0 — 9,21$ ;  $a_0 : c_0 = 1 : 1,941$ .

2. Моссит — (Fe, Mn) (Nb, Ta) $_2O_6$ . Структура аналогична тапиолиту.  $a_0 — 4,711$ ;  $c_0 — 9,12$ ;  $a_0 : c_0 = 1 : 1,936$ ;

3. Иксиолит = тапиолиту — (Fe, Mn, Sn?) (Ta, Nb) $_2O_6$ . Структура аналогична тапиолиту. Содержит тонкодисперсные включения касситерита.

б) Р о м б и ч е с к и е: группа колумбита. Пространственная группа  $Pbcn$  (в иной установке  $Pcan$ );  $Z = 4$ ; A — Fe, Mn (Sn?) (Ca?); B — Nb, Ta.

1. Колумбит — (Fe, Mn) (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> или (Fe, Mn)<sub>4</sub> (Nb, Ta)<sub>8</sub>O<sub>24</sub>. Ромбоидпирамидальный. Пространственная группа  $Pbcn$ ;  $Z = 4$ ;  $a_0 = 5,082$ ;  $b_0 = 14,238$ ;  $c_0 = 5,730$ ;  $c_0 : b_0 : a_0 = 0,4024 : 1 : 0,3569$ .

2. Танталит — (Fe, Mn) (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Структура идентична структуре колумбита. Размеры элементарной ячейки не установлены, но, вероятно, близки  $a : b : c = 0,8304 : 1 : 0,8732$  (кристаллографические).

3. Манганколумбит — (Mn, Fe) (Na, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и мангантанталит (Mn, Fe), (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Структуры не изучены, но, вероятно, идентичны колумбиту, с несколько отличными параметрами элементарной ячейки.

## В. Ряд метамиктных, коллоидоподобных минералов

Минералы, перешедшие в результате метамиктного распада в субдисперсные коллоидоподобные агрегатные системы с размерами отдельных кристаллических частиц порядка 30—50—100 Å. Изучение структур рентгеновскими методами возможно только после рекристаллизации, т. е. укрупнения кристаллических частиц, что достигается прокаливанием максимально до температуры 800°. Валовой химический состав внешне однородного вещества сильно колеблется благодаря явлениям сорбции между метамиктным минералом и геохимической средой. К адсорбированным примесям, не входящим в структуру кристаллических частиц минерала, могут относиться K, Mg, Mn, Fe<sup>II+III</sup>, Al, U<sup>IV+VI</sup>, Ph, Σ Y, Σ Ce, Si, Sn, Zr, W, Bi и H<sub>2</sub>O. После рекристаллизации (прокаливании) за счет дегидратации и изменения объема при укрупнении частиц, изменяются некоторые физические свойства: увеличиваются удельный вес и показатели преломления в некоторой прямой зависимости от содержания H<sub>2</sub>O.

### 1. Тип АВХ<sub>4</sub>

а) К у б и ч е с к и е: группа пирохлора. Метамиктные, коллоидоподобные. За редким исключением рентгеноаморфные. Рекристаллизация при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом. Начало рекристаллизации — при температуре 500—600°. Пространственная группа —  $Pd3m$ ;  $Z = 8$ ; A — Ca, Na, Σ Ce, (Fe<sup>II</sup>) (U<sup>IV</sup>); B — Nb, Ta, Ti, (Si?) X — O, OH, F.

1. Пирохлор — [(Na, Ca), (Ce, Th, U<sup>IV</sup>)<sub>2</sub> (Nb, Ta)<sub>2</sub> O<sub>6-7</sub> (O, OH)]. Начало рекристаллизации при температуре ~ 500—550°C.  $a_0 = 10,33 \pm 0,05$  Å. Возможные (ограниченно) изоморфные примеси в группе A — Fe<sup>II</sup>, Ce, U<sup>IV</sup>, Th; в группе B — Ta, Ti, Si (?). Адсорбированные примеси см. выше.

Следующие, установленные чисто химически виды и разновидности представляют собой пирохлор с разным количеством меняющихся адсорбированных примесей.

К о п п и т — [(Na, Ca)(Ce, Fe)]<sub>2</sub> Nb<sub>2</sub>O<sub>6-7</sub> (O, OH, F); кристаллический,  $a_0 = 10,37$  Å.

Г а т ч е т т о л и т — [(Na, Ca)(U<sup>IV</sup> Fe)]<sub>2</sub> (Nb, Ta, Ti)<sub>2</sub> O<sub>6-7</sub> (O, OH). Адсорбированы: U<sup>IV+VI</sup>, Σ Y, Σ Ce, Pb, Fe<sup>III</sup>, Th, Zr, Sn, Si, H<sub>2</sub>O. Начало рекристаллизации при температуре ~ 500°,  $a_0 = 10,29$  Å.

Э л ь с в о р т и т — [(Ca)(U<sup>IV</sup>, Fe)]<sub>2</sub> (Nb, Ti, Ta)<sub>2</sub> O<sub>6-7</sub> (O, OH, F). Адсорбированы: U<sup>IV+VI</sup>, Σ Y, Σ Ce, Pb, Fe<sup>III</sup>, Si, H<sub>2</sub>O. Начало рекристаллизации при температуре ~ 500° (?).  $a_0 = 10,28 - 10,36$  Å.

Б е т а ф и т — [(Ca)(U<sup>IV</sup>, Fe)]<sub>2</sub> (Nb, Ti, Ta)<sub>2</sub> O<sub>6-7</sub> (O, OH). Адсорбированы: U<sup>IV+VI</sup>, Σ Y, Σ Ce, Pb, Fe<sup>III</sup>, Sn, Si, Al, Mn, H<sub>2</sub>O. Начало рекристаллизации при температуре ~ 600° (?).  $a_0 = 10,23$  Å.

Самирезит —  $(U^{IV}, Fe)_2 (Nb, Ti, Ta)_2 O_{6-7} (O, OH)$ . Адсорбированы:  $U^{IV+VI}$ , Ce, Pb, Al, Sn,  $H_2O$ . Быть может, Ca вынесен из измененного минерала за счет обменной сорбции. Не изучен рентгенографически и термографически.

Бломстрандит —  $[(Ca)(U^{IV}, Fe)]_2 (Nb, Ti, Ta)_2 O_{6-7} (O, OH)$ . Адсорбированы:  $U^{IV+VI}$ , Ce, Pb, Bi, Mn, Mg,  $H_2O$ . Рентгенографически и термографически не изучен.

Мариньякит —  $[(Na, Ca)(Ce, Th)]_2 (Nb, Ti, Si?)_2 O_{6-7} (OH)$ . Адсорбированы:  $U^{IV+VI}$ ,  $\Sigma Ce$ ,  $\Sigma Y$ , Si,  $H_2O$ . Рентгенографически и термографически не изучен.

Эндейолит—хальколамприт  $[(Na, Ca)(Ce, Fe)]_2 (Nb, Si?)_2 O_{6-7} (O, OH, F)$ . Адсорбированы: Sn, Si, Mn,  $H_2O$ . Не изучен.

Менделеевит —  $[(Na, Ca)(U^{IV})]_2 (Nb, Ti)_2 O_{6-7} (O, OH)$ . Адсорбированы:  $U^{IV+VI}$ , Pb, Fe, K, TR,  $H_2O$ . Начало рекристаллизации при температуре  $\sim 630^\circ$ .  $a_0 = 10,28 \text{ \AA}$ .

2. Микролит —  $(Ca, Na)_2 (Ta, Nb)_2 O_{6-7} (O, OH, F)$ . Часто неметамиктный. Пространственная группа —  $Fd\bar{3}m$ ;  $Z = 8$ ;  $a_0 = 10,36 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . Изоморфные примеси: в группе А — Ce, Fe; в группе В — Nb.

Следующие виды и разновидности представляют собой метамиктный микролит с различным количеством адсорбированных примесей,

Неоганталит —  $[(Na, Ca)(Fe)]_2 (Ta, Nb)_2 O_{6-7} (O, OH)$ . Адсорбированы: Mn, Sn, Si,  $H_2O$ . Вероятно, часть Ca вынесена из минерала при обменной сорбции. Рентгенографически и термографически не изучен.

Джалмаит —  $[(Ca)(U^{IV})]_2 (Ta, Ti)_2 O_{6-7} (O, OH)$ . Адсорбированы:  $U^{IV+VI}$ , Pb, Fe, Bi, W, Sn,  $H_2O$ . Вероятно, часть Ca вынесена из минерала при обменной сорбции. Не изучен.

б). Квадратные: группа фергусонита. Метамиктные. При рентгеновских исследованиях дебаеграммы не обнаруживают интерференционных дужек. Начало рекристаллизации при температуре  $510 - 575^\circ$ . Пространственная группа  $P4/m$ ;  $Z = 8$ ; А —  $\Sigma Y$ ,  $\Sigma Ce$ ,  $U^{IV}$ , Fe; В — Nb, Ta, Ti. Остальные элементы, обнаруживающиеся анализами, вероятно, — адсорбированные примеси (см. выше).

1. Фергусонит —  $[(Y, Ce)(Fe, U^{IV})] (Nb, Ta)_2 O_4$ . Начало рекристаллизации при температуре  $\sim 510 - 575^\circ$ . Пространственная группа  $P4/m$ ;  $Z = 8$ ;  $a_0 = 7,74 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 11,31 \text{ \AA}$ ;  $a_0 : c_0 = 1 : 1,461$ .

Минеральные виды и разновидности, представляющие собою фергусонит с различным количеством меняющихся адсорбированных примесей:

Ризерит —  $[(Y, Ce)(Fe, U^{IV})] (Nb, Ti)_2 O_4$ . Начало рекристаллизации при температуре  $\sim 510 - 575^\circ$ . Структура идентична структуре фергусонита.  $a_0 = 7,74 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 11,41 \text{ \AA}$ . Адсорбированные примеси: Ca, Fe,  $U^{IV+VI}$ , Sn, Al,  $H_2O$ .

Сипилит = фергусониту. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Ca, Be,  $H_2O$ , Fe, Zr, W, Sn. Структурно и термографически не изучен.

Браггит = фергусониту. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Ca, Sn,  $H_2O$ .

2. Форманит —  $[(Y, Ce)(Ca, U^{IV})] (Ta, Nb)_2 O_4$ . Танталовый аналог фергусонита. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Th, Fe, Mn,  $H_2O$ . Структурно и термографически не изучен.

## II. Тип $AB_2X_6$

а. Ромбические. Минералы метамиктные. Рекристаллизация при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом, температура начала которого у различных минералов различна, но в общем всегда выше, чем у кубических и квадратных типа  $ABX_4$ . Рентгенографически

изучены рекристаллизованные образцы методом Дебая — Шеррера. Расчет дебаеграмм показал, что структура их отвечает, по-видимому, ромбической симметрии решетки. Сравнением межплоскостных расстояний установлена аналогия или близость структур для следующих минералов:

- группа самарскита — самарскит, хлопинит и их разновидности;
- группа ферсмита (диморфен пирохлору?);
- группа виикита — виикит и его разновидности;
- группа эвксенита — эвксенит, поликраз и их разновидности;
- группа эшинита — эшинит, блонстрандин, прайорит и их разновидности.

Со стороны химической конституции представляют собой ниобаты или титанониобаты, где титан входит в группу В в качестве основной составной части.

Группа самарскита. Метамиктные. Рекристаллизация при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом. Начало рекристаллизации при температуре  $\sim 650-670^\circ$ . Пространственная группа и постоянная решетки не могут быть вычислены из дебаеграмм. А — Y, (Ce),  $U^{IV}$ , (Fe); В — Nb, Ta, Ti. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Th, Fe, Ca, Pb, Sn, W, Zr, Al, Be, Mn, Si,  $H_2O$  и др.

1. Самарскит —  $[(Y, Ce)(U^{IV}, Fe)](Nb, Ta)_2O_6$ . Начало рекристаллизации при температуре  $650^\circ$ .  $a : b : c = 0,5456 : 1 : 0,5177$  (кристаллографические). Дебаеграммы дают ромбическую структуру. Адсорбированные примеси см. выше.

Следующие минералы являются, вероятно, разновидностями самарскита, с разным количеством и соотношением адсорбированных примесей.

И т т р о т а н т а л и т = самарскиту, с избытком Ta над Nb в группе В.  $a : b : c = 0,5412 : 1 : 1,1330$  (кристаллографические). Дебаеграмма аналогична таковой самарскита, что указывает на подобие структуры. Термографически не изучен. Адсорбированные примеси — как у самарскита.

И ш и к а в а и т = самарскиту (Fe, Y,  $U^{IV}$ )  $(Nb, Ta)_2O_6$ ;  $b : a : c = 0,529 : 1 : 1,213$  (кристаллографические). Не изучен. Адсорбированные примеси: Ca, Mg, Mn, Al,  $U^{IV+VI}$ , Sn, Ti,  $H_2O$ .

Х л о п и н и т =  $[Y(Fe, U)](Nb, Ti)_2O_6$ ? Богат Ti в группе В, аналог самарскита. Дебаеграмма аналогична таковой самарскита, что указывает на полное подобие структуры. Начало рекристаллизации при температуре  $665^\circ$ . Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Fe,  $\Sigma Ce$ , Th, Be, Mg, Ca,  $H_2O$ . Группа ферсмита.

1. Ферсмит (Ca, Ce)  $(Nb, Ti)_2(O, OH, F)_6$ . Вероятно, диморфен пирохлору. Частью изотропизирован метамиктным распадом, так как после нагревания несколько рекристаллизуется и дает большее количество линий на дебаеграммах.  $a : b : c = 0,377 : 1 : 0,336$  (кристаллографические). Адсорбированные примеси: Fe, Al, Th, Mn, Mg, Na, Si,  $H_2O$ .

Группа виикита.

1. Виикит —  $[(Y, Ce)(U^{IV}, Fe, Ca)](Nb, Ta, Ti, Si)_2(O, OH)_6$ ? Минерал крайне изменчивого химического состава, с неустановленной формулой. Дебаеграммы показали, что минералы этого сложного ряда даже в крайних членах серии ( $\alpha$ -виикит и  $\gamma$ -виикит) обладают совершенно идентичной структурой. Начало рекристаллизации при температуре  $\sim 690-710^\circ$ . Термограммы показывают наличие нескольких фаз — примесей.  $a : b : c = 0,536 : 1 : 0,528$  (кристаллографические). Явления обменной сорбции в ряду минералов группы виикита, по-видимому, развиты в высшей степени. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Fe,  $\Sigma Ce$ , Zr, Sc, Bi, Pb, Sn, Th, Mn, Al,  $H_2O$ .

Н у о л а и т = виикиту. Дебаеграммы и термограммы показали полную аналогию с членами виикитовой серии.

Л о р а н с к и т = виикиту. Разновидность виикита с большим количеством примеси адсорбированного Zr.

Группа эвксенита. Метамиктные. При нагревании происходит рекристаллизация, сопровождающаяся экзотермическим эффектом в интервале температур 700—710°. Пространственная группа и постоянная решетки не могут быть вычислены из дебаеграмм, однако приближенный расчет показывает, что минералы, вероятно, имеют решетку ромбической симметрии. В химическом отношении характерно постоянное наличие большого количества титана, изоморфно замещающего Nb в группе В. А —  $\Sigma Y$ ,  $\Sigma Ce$ ,  $U^{IV}$ , (Th), Fe; В — Ti, Nb, Ta. Адсорбированные примеси: Ca, Pb, Al,  $\Sigma Ce$ , Th,  $U^{IV+VI}$ , Sn, Zr, W, Bi,  $H_2O$ .

1. Эвксенит — [(Y, Ce) ( $U^{IV}$ , Fe)] (Nb, Ti, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Начало рекристаллизации при температуре ~710°. Изучение и расчет межплоскостных расстояний на дебаеграммах показывают, что минерал ромбический.  $a : b : c = 0,3789 : 1 : 0,3527$  (кристаллографические). Адсорбированные примеси см. выше.

П о л и к р а з — [(Y, Ce) ( $U^{IV+}$ , Fe)] (Ti, Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Минерал, по видимому, совершенно аналогичен эвксениту и отличается чисто химически — преобладанием Ti над (Nb, Ta) в группе В. Известны переходные члены между этими двумя искусственно разделенными минералами. Не изучен рентгенографически и термографически.

Т а н т э в к с е н и т = эвксениту, с преобладанием Ta и Ti в группе В. Адсорбированные примеси — те же, что и у эвксенита.

Л и н д о к и т = эвксениту, с преобладанием Nb и Ta над Ti в группе В. Адсорбированные примеси: Th, Ca,  $\Sigma Ce$ , Mn, Sn,  $H_2O$ . Не изучен.

Э ш в е г и т = эвксениту. Адсорбированные примеси: Th, частью TR,  $H_2O$ . Не изучен.

И т т р о к р а з и т = эвксениту. В группе В — только Ti и ничтожные количества (Nb, Ta); в группе А — Th преобладает над U. Адсорбированные примеси: Th,  $\Sigma Ce$ , Ca, W,  $H_2O$ .

Группа эшинита. Метамиктные. Рекристаллизация при температуре 730—740° (эшинит) и ~500° (прайорит). Дебаеграммы показывают сходство, но не полную аналогию в структуре всех минералов, относимых к этой группе. В химическом отношении характерно преобладание  $\Sigma Ce$  над  $\Sigma Y$  и Th над U в группе А, и преобладание Ti над Nb в группе В. А =  $\Sigma Ce$ , Y, Ca, Fe, Th; В — Ti, Nb. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+IV}$ , Sn, W, Zr, Al, Si,  $H_2O$ .

1. Эшинит — [(Ce, Ca) (Th, Fe)] (Ti, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Начало рекристаллизации при температуре 735°. Структура и пространственная группа не могут быть вычислены из дебаеграмм, так как минерал ромбический.  $a : b : c = 0,4867 : 1 : 0,6737$  (кристаллографические). Адсорбированные примеси см. выше.

2. Бломстрандин — [(Y, Ce) (Th, Ca)] (Ti, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Начало рекристаллизации при температуре ~720°. Дебаеграммы показывают только некоторое сходство с эшинитом, т. е. минерал близкий, но все же несколько отличный по структуре.  $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$  (кристаллографические). Адсорбированные примеси — те же, что и характерные для всей группы.

3. Прайорит — [(Y) (Th, Fe)] (Ti, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Начало рекристаллизации при температуре ~500°. Изучение дебаеграммы показало, что минерал несколько отличается по структуре от эшинита и бломстрандина, т. е. является самостоятельным членом серии.  $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$

(кристаллографические). Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Ce, Zr, Si, Al,  $H_2O$  и др. (см. выше).

Ампагабейт — минерал крайне неустойчивого состава и, по-видимому, является условным, определяемым только чисто химически минеральным видом. Может образоваться как вторичный продукт изменения за счет минералов группы эцинита или группы эвксенита. В этом случае дебаеграммы обнаруживают в межплоскостных расстояниях некоторое сходство с блонстрандин-прайоритом. Начало рекристаллизации при температуре  $\sim 710^\circ$ . По-видимому, может образоваться также за счет изменения минералов группы самарскита. В этом случае начало рекристаллизации — при температуре  $\sim 670^\circ$ . А —  $\Sigma Y$ ,  $\Sigma Ce$ , Fe,  $U^{IV}$ ; В — Nb, Ti, Ta. Адсорбированные примеси:  $U^{IV+VI}$ , Th, W, Sn, Pb, Ca, Mn, Al,  $H_2O$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гольдшмидт В. М. Сборник «Основные идеи геохимии», вып. 1. ОНТИ, 1933.
- Старынкевич-Борнеман И. Д. Состав и строение менделеевита. — Труды Радиевого ин-та, т. 110, 1930.
- Старынкевич-Борнеман И. Д. Анализ и химическая формула эцинита. — Докл. АН СССР, т. XXX, № 3, 1941.
- Старынкевич-Борнеман И. Д. Изоморфные замещения в некоторых фосфатах и титаносиликатах. Рукопись. Фонды ИГЕМ АН СССР, 1945.
- Тамма Г. Металлография. Л., Гостехиздат, 1931.
- Черник Г. П. Химический состав уральской разновидности фергусонита. — Изв. АН СССР, № 15, 1921.
- Черник Г. П. Анализ одного редкоземельного включения из пегматитов Волини. — Изв. Росс. АН, № 1—48, 1922.
- Черник Г. П. Результаты анализов эцинитовой семьи и несколько слов по поводу минералов эцинит-блонстрандин-прайоритового ряда вообще. — Журн. Физ.-хим. об-ва, Химия, т. 61, № 5, 1929.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Barth Th. Norsk. Geol. Tidsskr., Bd. 9, 1926.
- Bjørlikke H. Norwegische Mikrolithminerale, ein Vorkommen von Mikrolith in Iveland, Setesdal, S. Norwegen. — Norsk. Geol. Tidsskr., Bd. 14, H. 1—2, 1934.
- Branderberger E. Die kristallstruktur von Koppit. — Zs. Krist., Bd. 76, 1931.
- Brögger W. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit und Nephelinsyenite. — Zs. Kryst., Bd. XVI, 1890.
- Brögger W. Die Mineralien des Südnorwegischen Granitpegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. — Vidensk. Selsk. Skrif. Mat.-Nat., № 6, 1906.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. III, 1918. Niobate u. Tantalate (F. Zambonini u. G. Prior.).
- Evans R. An introduction to crystal chemistry. Cambridge, 1939.
- Gaertner H. R. Die Kristallstrukturen von Loparite und Pyrochlor. — N. Jb. Miner., Abt. A, Bd. 61, 1930.
- Goldschmidt V. Geochemische Verteilung. III. Kristiania, 1924.
- Hecht F. Titanoniobate — Niobate — Tantalate. Doelters Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, Abt. 2, 1929.
- Holmquist P. Synthetische Studien über die Perowskit und Pyrochlorminerale. — Bull. Geol. Inst. Upsala, 1896—1897, Bd. 3, 1898.
- Lacroix A. Minéralogie de Madagascar. Paris, v. 1, 1922; v. II, 1932.
- Lokka L. Über Wilkit. — Bull. Commis. Geol. Finlande, № 82, 1928.
- Machatschki F. Zs. Krist., Bd. 2, 1930.
- Machatschki F. Die Pyrochlor-Romeit Gruppe. — Chemie der Erde, Bd. VII, 1932.
- Machatschki F. Kristallochemische Mineralformeln. — Cbl. Miner., A, № 3, 1941.
- Palache C, Berman H. a. Frondel C. Danas system of mineralogy. 7 ed., v. 1, 1944.
- Reuning E. Mikrolithvarietäten von Donkerhuk, Südwest Africa. — Chemie der Erde, Bd. VIII, H. 1—2, 1933.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. 2 Aufl. Leipzig, 1949.
- Sturdivant R. Zs. Krist., Bd. 75, 1930.
- Quill L. Über die Gitterdimensionen des Niobs, des Tantals und einiger Niobate und Tantalate. — Zs. anorg. u. allgem. Chemie, Bd. 208, H. 3, 1932.



Г. П. БАРСАНОВ

МАТЕРИАЛЫ К БИОГРАФИИ АКАДЕМИКА В. М. СЕВЕРГИНА

В год смерти великого русского ученого М. В. Ломоносова в семье придворного музыканта, «вольного человека» Михайлы Севергина 8 апреля родился сын Василий, которому суждено было стать прямым продолжателем научных направлений и идей, заложенных М. В. Ломоносовым в области минералогии. В. М. Севергину, академику и выдающемуся ученому, работавшему на историческом рубеже XVIII и XIX вв., принадлежит бесспорная заслуга создания в нашей стране основ минералогии как самостоятельной науки, с ясно очерченными задачами и перспективами дальнейшего ее развития.

Биографические данные о семье и происхождении В. М. Севергина крайне скудны: остается неизвестным, кто была его мать, откуда и из какого сословия происходил отец. Относительно последнего известно только, что в год поступления Василия Севергина в академическую гимназию он числился при дворцовой коллегии «придворным музыкантом». В Архиве Академии наук СССР сохранился ответ на запрос Сената<sup>1</sup>: «Дело № 108 в ответствовании на запрос правительственного Сената Герольдмейстерской конторы о службе и прохождении чинами минералогии профессора Василья Севергина. Октябрь 10, 1797 года». В ответе, за подписью «чина канцелярии» Павла Бакунина, сообщается, что Василий Севергин, российский подданный, сын придворного музыканта, принят в академическую гимназию в 1776 г., и далее указывается «прохождение чинов» до 1797 г.

Однако в Архиве АН СССР нам удалось разыскать еще два документа, из которых следует, что у В. М. Севергина был младший брат — Павел Севергин и что отец его в 1798 г. был на службе уже в звании «придворного комиссара», т. е. по каким-то причинам оставил занятия в придворном оркестре. Первый документ<sup>2</sup> — это прошение В. М. Севергина, тогда уже академика, датированное ноябрем 1798 г., в котором он просит: обучающегося в академической гимназии с 1792 г. гимназиста Павла Севергина, как «достигшего нарочитых лет» и желающего «вступить в действительную Его Императорского Величества службу», из гимназии уволить со званием студента гимназии, для определения «к настоящей должности». Из этого документа следует, что, по-видимому, Павел Севергин не оказался достаточно способным к научной деятельности и ушел на военную службу. В аттестате, выданном ему при увольнении, находим данные о новом

<sup>1</sup> Архив АН СССР, разр. V, оп. 1-С, № 9, на 38 листах.

<sup>2</sup> Архив АН СССР, разр. V, оп. 1-С, № 9.

служебном положении Севергина-отца: «Аттестат. По указу Его И. В., императорской Академии наук из канцелярии дан сей студенту Павлу Севергину в том, что он, придворного комиссара сын, принят в гимназию оной Академии на казенное содержание гимназистом 1792 года, октября 4-го дня...» и т. д. Далее говорится, что он обучался языкам, истории и другим наукам с прилежанием и уволен по прошению для поступления на действительную службу со званием студента. Таким образом, отец В. М. Севергина, Михаил Севергин, «вольный человек», начав службу во Дворцовой коллегии в качестве придворного музыканта, к 1798 г. получил должность придворного комиссара. Как известно, комиссары при коллегиях (в том числе и при Дворцовой коллегии) в XVIII в. были приравнены к мелким чиновникам 14-го класса. Звание «придворного комиссара» могли иметь библиотекари, кухонные мастера и другие мелкие дворцовые служащие. Быть может, как музыкант, отец В. М. Севергина получил эту должность вместе с обязанностью надзора за нотной библиотекой дворца, однако достоверных сведений об этом нет.

В «Истории Государстве Российского» Н. М. Карамзина (т. VIII) есть попытка произвести фамилию Севергиных от казачьего атамана XVI в. Северги. М. Н. Сухомлинов указывает на носителя этой фамилии — дворянина Павла Васильевича Севергина (1697—1752), петербургского жителя, пожалованного в 1737 г. обер-секретарем Сената (см. также «Петербургский Некрополь», т. IV, 1913 г.). Однако вряд ли эти догадки относятся к предкам или родичам В. М. Севергина. Вероятнее, что отец его был из сословия «вольных крестьян» или городских «служилых людей», так как профессиональное занятие музыкой в то время считалось «низким» делом, недостойным звания дворянина.

Как бы то ни было, но отец В. М. Севергина был, несомненно, культурным и грамотным человеком. Стремясь дать сыну образование, он сумел подготовить его по русской грамоте, арифметике, рисованию, а кроме того, по трем иностранным языкам — латинскому, немецкому и французскому и 11-ти лет отдал его (в 1776 г.) в академическую гимназию: «Представленного от вольного человека Михайлы Севергина сына его малолетняго Василья, который, сверх российской грамоты, обучен уже им несколько латинскому, французскому и немецкому языкам, также арифметике и рисованию и желает начатое им не только далее продолжать, но притом обучаться также и другим, по склонности его, преподаваемым в академической гимназии знаниям и наукам, на собственном отца его содержании, отослать в оную гимназию; и вследствие того о допущении его, Василья Севергина, в помянутую гимназию для обучения в вышеупомянутых науках и языках на основании обучающихся при оной вольных на собственном содержании учеников, дать инспектору гимназии Бакмейстеру с сей резолюции копию».<sup>1</sup> Благодаря блестящим способностям и основательной подготовке В. Севергин был одним из лучших учеников. По рекомендации директора гимназии академика И. Лепехина он в 1782 г. был переведен на казенное содержание и через два года успешных занятий произведен в студенты академического университета.

Научное мировоззрение В. М. Севергина в годы учения, несомненно, формировалось под влиянием выдающегося русского натуралиста академика И. Лепехина, бывшего ректором гимназии и университета. Ученик М. В. Ломоносова и С. Крашенинникова, И. Лепехин был ярким представителем русской школы натуралистов того времени, воспитанных на материалистических традициях, исходящих из непосредственного и точного

<sup>1</sup> Архив АН СССР. Журнал академической комиссии от 5 сентября 1776г., № 487.

наблюдения природных явлений. Эти традиции, поддерживаемые и развиваемые также другими выдающимися учеными, воспитывавшими университетскую молодежь, — П. Палласом, Н. Соколовым, И. Георги, оказали решающее влияние и на В. М. Севергина, благодаря чему уже к началу своей научной карьеры он пришел свободным от схоластических и метафизических взглядов на естествознание. Еще будучи в университете, под влиянием свежих воспоминаний о деятельности М. В. Ломоносова, передаваемых его учениками, а также, несомненно, книг и трудов его по геологии и горному делу, которые не могли остаться неизвестными, В. М. Севергин выбирает своей специальностью минералогию, которой и остается верным всю свою дальнейшую жизнь.

По обычаю того времени наиболее способных студентов по окончании университета отправляли «для усовершенствования в науках» за границу. В. М. Севергин, зарекомендовавший уже себя «примерными успехами в науках», привлек особое внимание директора Академии наук Е. Р. Дашковой и, по представлению своего учителя И. Лепехина, поддержавшего стремление В. М. Севергина совершенствоваться в области минералогии, был в числе других даровитейших молодых ученых послан в Геттинген (1785). Для характеристики научного мировоззрения того времени и постановки образования в Академии наук чрезвычайно интересны те наставления, которые В. М. Севергин и другие отправлявшиеся за границу молодые люди получили от крупнейшего натуралиста и своего учителя И. Лепехина.

Среди восьми пунктов, точно определявших нормы поведения, характер отчета о занятиях и т. д., были следующие<sup>1</sup>: «Предписание, данное из императорской Академии наук отправленному от оныя в иностранные университеты для довершения науки студенту Севергину, как ему себя в оных вести, и чему именно обучаться...

3)...Но как по собственному твоему избранию и по склонности твоей посылаешься ты для изучения минералогии, то, во-первых, надлежит тебе прилагать старание о нужных и намерению твоему способствующих знаниях; а именно:

А) Довольное познание физики к дальнейшим успехам твоим должен ты почитать за основание.

В) Непременно нужно тебе приобрести основательное знание физической географии.

С) Хотя главный предмет упражнений твоих составляет рудословие, однако должен ты стараться снискать знание и в других царствах природы.

Д) На химию, а особливо металлургию, не менее должен ты употреблять рачения; ибо без сей последней не можешь ты достичь твоего намерения.

Е) Когда допустит тебе случай видеть разные собрания минералов, то редким из них должен ты делать краткие для себя описания и замечания о местах, где таковые находятся.

Ф) Когда прилучится тебе быть на рудниках или металлических заводах, то стараться рассматривать слои земные, покрывающие рудные жилы; признаки, по коим до рудных жил доходят; разное жил наклонение, углубление, возвышение, пересечение, самое их смешение и какой именно камень или земля маткою оным служат; и все таковые замечания рачительно тебе вносить в записную книгу.

Г) Равным образом рассматривать тебе прилежно расположения и укреп-

<sup>1</sup> Цит. по работе М. И. Сухомлинова (Записки Акад. наук, т. 32, кн. 2, 1879). В Архиве АН СССР «предписание», данное В. М. Севергину, на которое ссылается М. И. Сухомлинов, не сохранилось, сохранились лишь «предписания» отправленным одновременно с В. М. Севергиным Павлову (астроном) и Захарову (химик).

ления рудников, махины, как вододействуемые, так и для поднятия тяжестей служащие; строение всех заводских печей; и вникать во все подробности заводские, выгоды и недостатки оных.

Н) При странствованиях твоих не упускать случаев испытать самим собою минеральные воды, осматривать каменоломни, записывать слои крутых осыпей; замечать пространства лица земного, множеством какового-либо ископаемого отменитых, как-то: песчаные, глинистые, мергелевые и пр., плоски ли они или возвышены, наблюдать сложение и протяжение гор и слияние разных пород ископаемых в каковой-либо горный состав, ибо таковые наблюдения более тебе со временем принесут пользы, нежели малые куски ископаемых, в собраниях хранимые.

Ж) Все таковые замечания вносить тебе в данную книгу и оную по прошествии года присылать в Академию как доказательство твоего по предписанию исполнения.

4) Кроме выше предписанных тебе главных упражнений, должен ты стараться усовершенствовать себя в свободных науках и тех языках, коим ты здесь уже твердое положил основание.

5) Когда приступать будешь к прохождению каковых-либо профессорских наставлений, то об оных уведомлять тебе Академию заблаговременно; и без позволения Академии из Геттинга в другие университеты не отъезжать, но представить сие попечению Академии, которая, смотря по надобностям и успехам твоим (о коих, как и о всем прочем, должен ты через каждые четыре месяца присылать в Академию донесения и свидетельства от тамошних господ профессоров), сама сего предписать не оставит.

6) Академия за благо рассудила поручить надзирание за поведением твоим г. доктору Виллиху, коему ты должен оказывать благопристойное послушание и почтение.

7) На все твое содержание в Геттинге имеешь ты получить от Академии по 300 рублей в год, которые располагать так, чтобы оных на все твои потребности, на покупку нужных книг и плачение за наставления г. профессорам доставало, и в долги ни под каким видом не входить, ибо Академия оных платить за тебя не будет.

8) На определенное тебе жалование по третям года будешь ты получать вексели на твое имя, но если Академия уведомлена будет о небрежном твоём с деньгами обхождении, чему непременно следствием бывает развратная жизнь и трата невозвратного времени (хотя Академия сему от тебя быть не надеется), то в таком случае возвращен ты будешь обратно безвременно и подвергнешься строгому взысканию. Точное же исполнение всего предписанного составит собственное твое благополучие.

Это замечательное наставление показывает, на каком высоком уровне находилась по тому времени подготовка молодых ученых в России. Ясно видно стремление воспитать не кабинетного ученого-схоласта, а человека, умеющего прежде всего наблюдать природу, интересоваться не «философскими категориями», а практическими запросами и выводами науки, могущими оказаться полезными для развития горного дела и промышленности своего отечества. В этой программе, напоминающей о строгой научной дисциплине и ответственности, отразилась сущность материалистического подхода к познанию природы, характерного уже для первоначального этапа русской науки. Подчеркивается, что в истинной науке приматом является точное, собственное и непосредственное научное наблюдение факта, связь его с запросами и нуждами практики и широкое философское познание явлений природы в целом, а не только в рамках узкой специальности.

Если вспомнить, что эта программа датируется 1785 г., когда в среде европейских ученых в значительной мере еще царил метафизический,

а частью и мистико-схоластический подход к объяснению явлений природы, научные сведения по естественной истории черпались, часто без достаточной критики, еще из книг Кая Плиния Секунда, когда за основу бралось априорное рассуждение, а не наблюдение, — станет явным поразительно высокий уровень науки и научного метода в России.

Восьмого июля 1785 г. В. М. Севергин и три его товарища — Алексей Кононов, Яков Захаров и Григорий Павлов отплыли из Петербурга в Любек на корабле «Река Нева» корабельщика Зегера для дальнейшего следования в Геттинген<sup>1</sup>. По прибытии в Геттинген они приступили к занятиям в университете под общим надзором и кураторством проф. Виллиха. Непосредственно занятиями студентов руководили профессора Г. Лихтенберг (физика и астрономия), И. Ф. Гмелин (химия, естественная история), А. Кестнер (математика) и другие и были довольны их успехами в науках и поведением, о чем неоднократно доводили до сведения Академии наук.

В. М. Севергин вел скромную жизнь студента, о чем свидетельствуют как отзывы Виллиха, так и размеры долга, сделанного им за все время (три с половиной года) пребывания в Геттингене. Из жалобы в Академию купца Ивана Иордана<sup>2</sup> следует, что этот долг равнялся всего 29 рублям, не уплаченным «за сахар, кофей и тому подобные мелочные товары». Помимо занятий в университете В. М. Севергин, по-видимому, часто совершал экскурсии в окрестности Геттингена, наблюдая и изучая геологические взаимоотношения пород (что отражено в его первой работе о базальте), посещал рудники, металлургические заводы, прилежно изучал химию солей (первая его работа — по химии и свойствам щелочных солей), технологию и т. д. Вместе с тем он добросовестно знакомился с уровнем и направлением развития европейской науки, несомненно, был знаком с новейшими, широко развитыми тогда в Германии геологическими идеями и минералогическими работами Г. Вернера, но главным образом, по-видимому, руководствовался указаниями И. Ф. Гмелина, которого считал как своего учителя и о котором впоследствии писал: «Г. Доктор и надворный советник Гмелин, муж обширнейших сведений. Профессор химии в Геттингенском университете; у него учился я химии, минералогии и металлургии. Как сие (речь идет о «Технической химии» издания 1786 г. — Г. Б.), так и все другие его сочинения писаны с редкою точностию, рачением и пронизательностию; трудолюбие и обширные его сведения видны повсюду; для сего стоит мне только привести четыре драгоценные его сочинения... Столь же достохвальную рачительность прилагает он и в своих наставлениях и всегда отличает и поощряет тех учеников, в коих он примечает склонность к сим наукам, так что едва ли кто из учеников его без чувствительнейшей благодарности к нему быть может. Некоторые его сочинения были оуждаемы, но был ли хотя один достойный муж, коего бы зависть и злоба жалом своим уязвлять не покушались?» (1791, кн. II, стр. 118).

Занятия в Геттингене продолжались три года, по истечении которых В. М. Севергин должен был отправиться для окончания знакомства с наукой того времени в Европе, в другой крупнейший научный университетский центр — Эдинбург. Несомненно, поездка в Шотландию, страну гор, могла дать много полезных наблюдений над геологическим строением

<sup>1</sup> Архив АН СССР, ф. 3, оп. 1, № 327. Дело № 21, начато 1785 г. июля 13 дня, «Об отправлении в Геттинген студентов Павлова, Коконова, Севергина и Захарова для обучения наукам, о пересылке им жалования и возврате их обратно в Петербург, так о вычете у них сделанных долгов. Кончено 1794 г., февраля 28 дня». См. донесение Ив. Лепехина Е. Р. Дашковой, также рапорт смотрителя училища Зурландад и р.

<sup>2</sup> Архив АН СССР, ф. 3, оп. 1, № 327.

горных систем, ознакомить с рудниками и минералами Шотландии пытливого естествоиспытателя-минералога. Все складывалось как будто бы отлично. Из Академии был получен «ордер», датированный 12 июля 1788 г., следующего содержания<sup>1</sup>:

«Ордер находящийся в Геттингене императорской Санктпетербургской Академии наук студентам Алексею Кононову, Якову Захарову и Василью Севергину.

При сем посылается к Вам вексель суммою в 180 р. на путевые издержки в Шотландию, то есть на каждого из Вас по 60-ти рублей, с таким притом предписанием, чтобы Вы по получении сего старались не пропустить первого удобного случая к отъезду Вашему из Геттингена, как за способнее найдется, в Гамбургу, а оттуда в Единбург морем». Далее следовали наставления о правилах поведения и строгое предписание ехать куда приказано.

В Европе в то время назревали грозные события. Франция была накануне революции, нанесшей жестокий удар аристократическим монархиям всех стран, призывавшей к прогрессу, свободе и равенству всех сословий. Приближение этих событий, повернувших политические и культурные судьбы Европы на новый путь, начало явственно ощущаться уже в конце 1788 г. «Разложение умов», охватившее Европу, должно было сказаться на мировоззрении русской молодежи, находившейся в Европе, и императорский двор Екатерины II, давно уже переставшей рисоваться либеральным вольнодумством «просвещенной монархии», состоящей в дружеской переписке с Вольтером, Дидро и Монтескье, пришел в волнение. 18 сентября 1788 г. последовала отмена распоряжения о поездке в Единбург и дан строгий приказ, за подписью директора Академии Е. Р. Дашковой, немедленно возвращаться в Петербург. На просьбы студентов о позволении направиться в Шотландию или задержаться некоторое время в Европе категорически приказано было, без объяснения причин, следовать в Петербург, и В. М. Севергин в марте 1789 г. возвратился в Академию наук.

По возвращении из-за границы молодой ученый представил отчет о своих занятиях и подвергся испытанию в приобретенных познаниях перед строгой комиссией экзаменаторов, состоявшей из академиков И. Лепехина (ботаника), П. Палласа (геология и зоология), И. Георги (химия и минералогия) и Крафта (физика и химия). В. М. Севергиным были также представлены первые самостоятельные научные работы в форме диссертации на латинском языке: «О минеральной природе и способах образования базальта» («Specimen mineralogicum de naturae et origine basaltis») и «О химической природе и разграничении щелочных солей» («Specimen chemicum de naturae et differentia salium alcalinorum»). О первой работе П. Паллас дал блестящий отзыв и рекомендовал В. М. Севергина, как достойного сочлена, в Академию. В отзыве<sup>2</sup> П. Паллас пишет, что мемуар, который он «имеет честь возвратить в Академию», настолько хорош для молодого ученого и по стилю и по содержанию, что если бы он не слышал отзывов Севергина на экзаменах, то принял бы его за работу опытного и зрелого ученого. Блестящий отзыв И. Георги получила также работа В. М. Севергина по химии солей. Все это позволило И. Лепехину сделать представление директору Академии о назначении В. М. Севергина, с жалованием в 360 руб. в год, адъюнктом Академии наук по кафедре минералогии, которое и состоялось 26 июля 1789 г., что отмечено в журнале Акаде-

<sup>1</sup> Архив АН СССР, ф. 3, оп. 1, № 327.

<sup>2</sup> На французском языке. Хранится в Архиве Академии наук СССР.

ми. С этого времени и до конца его жизни вся научная деятельность В. М. Севергина протекала в стенах Академии наук.

Начало работы В. М. Севергина в Академии совпало с новым этапом в развитии русского естествознания. Закончилась эпоха крупнейших естественнонаучных и географических экспедиций, преследовавших цели первоначального изучения природных богатств страны.

На государственные средства были организованы экспедиции Д. Месершмидта, В. Н. Татищева, В. Геннина, И. Гмелина. Государственный надзор и разработка горных промыслов осуществлялись через Берг-коллегию и местные горные управления на Урале, в Сибири, в Олонецкой и других губерниях России. Однако сосредоточение горных богатств в управлении императорского двора вскоре пришло в противоречие с интересами правящих классов. Желание личного обогащения сталкивалось с интересами государства в целом, и после смерти Петра I началась ломка установившихся государственных экономических форм. Берг-коллегия была упразднена (1736), железные рудники Урала (гора Благодать), рудники Олонецкой губ. и другие попали в руки Бирона и его ставленника Курта фон Шемберга, а в 1739 г. был издан новый берг-регламент, по которому заводы и рудники на льготных условиях раздавались представителям правящей аристократической верхушки. Фамилия Шуваловых захватила гороблагодатские и турьинские заводы, Чернышевы — юговские заводы, Гурьев — алапаевские, Ягужинский — сылвинские и уткинские, Воронцовы — пермские. Фактически все горнозаводское дело на Урале перешло в частные руки, и влиятельные новые владельцы заводов под предлогом расширения горного дела добились казенных ссуд и приписки к заводам огромных земель и крестьян, отданных в крепостную зависимость высокопоставленным заводчикам.

При феодально-крепостнической системе хозяйства более выгодным оказывалось разрабатывать новые богатые месторождения, чем развивать сложное индустриальное производство на крупных старых рудниках. Вследствие этого научные интересы этого периода (1768—1774), естественно, были направлены главным образом на региональное исследование обширных пространных России. Непосредственным поводом для организации крупнейших экспедиций в этот период было, как известно, астрономическое явление — прохождение Венеры через солнечный диск 3 июля 1769 г. Наблюдения, проведенные в разных точках земного шара, позволили с особой точностью определить расстояние между Землей и Солнцем. Однако эта узкая задача была только предлогом, и экспедиции переросли в крупнейшие естественноисторические и географические исследования новых торговых путей и сырьевых ресурсов обширных северо-восточных, восточных и южных провинций России. Материалы этих многолетних экспедиций, собранные главным образом русскими учеными (Н. Рычков, В. Зуев, Н. Соколов, И. Лепехин, Н. Озерецковский и др.), а также приглашенными в Академию наук иностранцами (П. Паллас, С. Гмелин, И. Гильденштедт, И. Фальк), оказали большое влияние на развитие не только русской, но и мировой науки.

Однако выдающиеся успехи русской науки, достигнутые в 60-е — 70-е годы XVIII в., не развивались далее; экспедиции были свернуты, и дальнейшая работа в этом направлении оказалась не под силу пришедшей в упадок экономике государства. Императорский двор отпуская средства только на поиски и добычу драгоценных камней, удовлетворявших пышному тщеславию екатерининского двора.

Недостаток денежных средств сказался и на работе Академии наук в целом. Основанная Ломоносовым химическая лаборатория, пострадав-

шая от наводнения 1777 г., приходит в упадок. Крупнейшие ученые, сделавшие большой вклад в науку исследованием пространств нашей родины, занимались только систематизацией накопленных материалов, обработкой дневников своих путешествий (Паллас, Георги, Лепехин), составлением каталогов коллекций и их описанием. Новые региональные исследования ограничиваются небольшими поездками Э. Лаксмана на Валдай и в Олонецкую губ., В. Зуева — в южные провинции России (1778—1779), П. Палласа — в Крым (1793—1794), Н. Озерецковского — в районы Онежского и Ладожского озер (1785). Русская наука, в том числе и минералогия, начинает идти по пути развития обобщений, вытекающих из систематизации и обработки материалов, накопленных в результате широких региональных исследований. Создается и развивается новая форма организации научной работы — кабинет естественной истории, музей. Минеральные кабинеты Академии наук, Вольного экономического общества и музей Горного училища становятся центрами развития геологических наук в Петербурге, а музей Московского университета — в Москве. Наряду с этим передовые ученые того времени (Н. Озерецковский, И. Лепехин, Н. Соколов, И. Георги, П. Паллас и др.) стремятся сделать науку и просвещение широким достоянием русского общества, поставить ее на службу интересам отечества, привлекая в науку через горные и народные училища, академическую гимназию и университет, Вольное экономическое общество и другие учреждения энергичных и способных людей из числа мелких чиновников, вольных крестьян, солдатских детей.

В этот период началась самостоятельная научная работа и В. М. Севергина. Отлично понимая пользу науки для культурного развития страны и ее экономического благосостояния, В. М. Севергин с самого начала своей деятельности выступал как неутомимый пропагандист и популяризатор минералогии — науки, тогда мало еще кому известной.

Публичные лекции русских академиков на различные темы привлекали в то время внимание всего культурного общества. Блестящий оратор, В. М. Севергин, излагавший к тому же предмет простым, доступным широким кругам языком, сумел заинтересовать общество. Лекции, читанные им в Академии наук в 1792—1793 и 1797—1800 гг., а также лекции по минералогии в Медико-хирургической академии, по пробирному искусству в Горном институте (1798—1801) способствовали широкому распространению минералогических знаний в нашем отечестве. Успех публичных лекций В. М. Севергина был настолько велик, что именно за это в 1793 г., по представлению директора Академии наук княгини Дашковой, он был произведен в профессора минералогии, а затем избран первым академиком по этой дисциплине. «В прошлом 1792 году адъюнкт Василий Севергин читал публичные лекции по минералогии и доказал знания свои в сей науке так, что вся публика, которая пользовалась его наставлениями, отдает справедливость в его знаниях, к чести Академии служащие»<sup>1</sup>. Таким образом, в возрасте 28 лет В. М. Севергин (одновременно с Т. Ловитцем) вошел как полноправный член в число крупнейших ученых-натуралистов Академии наук.

В этот же период В. М. Севергин подготовил и издал первую книгу своих капитальных трудов по минералогии — «Начальные основания естественной истории, содержащая царства животных, произрастаний и ископаемых», вышедшую в 1791 г. В части I и II книги содержится описание минералов и частично горных пород (в то время часто не разграничивавшихся от собственно минералов), входящих в разделы «солей», «камней»

<sup>1</sup> Архив Конференции Академии наук 6 мая 1793 г.



и «земель» по принятой тогда классификации. Изложенный в нем материал представляет собой первый опыт создания общей минералогической литературы на русском языке, отражающей определенное направление, наметившееся в русской науке, а также и сумму накопленных в России минералогических знаний.

В. М. Севергин, тогда еще 26-летний адъюнкт, естественно, следует в расположении материала и частью в тексте западноевропейским образцам (Г. Кирвану, А. Кронштедту). Однако, по существу, как эта его книга, так и многие другие, написанные впоследствии (см. список трудов В. М. Севергина), являются не просто переводами, как иногда указывается, а оригинальными исследованиями, отражающими самобытность и самостоятельность русской минералогической мысли. Это особенно наглядно видно в предисловии, где В. М. Севергин излагает ряд собственных мыслей о значении минералогии, существе ее предмета, целях, задачах и путях дальнейшего развития. В многочисленных примечаниях (например, о базальте, стр. 235; о добровольном разрушении камней через длительное лежание на воздухе» и т. д.) высказываются оригинальные мысли, оказавшиеся в дальнейшем правильными, о происхождении горных пород, о процессах разрушения и цементации минералов. Здесь раньше многих европейских ученых, намечается необходимость развития химического направления в минералогии и делается попытка внесения химических идей в чисто описательные системы минералов, составляющие содержание минералогии в понимании Г. Вернера и других европейских ученых. В общей части трактуется понятие о минерале, дается определение «землям, солям, горючим и металлическим телам», перечисляются известные тогда «земли» и «металлы», разбирается химическое сродство «земель» между собою, разница между химическим соединением и механической смесью, т. е. вопросы, наиболее существенные для дальнейшего развития минералогии.

Большое внимание как в этой книге, так и в вышедших позднее уже полностью оригинальных «Первых основаниях минералогии» (1798), уделяется указаниям нахождения минералов в месторождениях России, что указывает на основательное знакомство В. М. Севергина с материалами экспедиций и большую работу над минеральными собраниями Академии наук, Вольного экономического общества, Берг-коллегии и др. Эти работы В. М. Севергина являются, по-существу, первыми оригинальными русскими трудами по минералогии во всем объеме науки и, несомненно, наряду с работами М. В. Ломоносова, должны быть признаны основой, на которой в дальнейшем развивалась русская минералогическая школа. До этого для широких кругов доступны были только переводы «Минералогии» Валлерия (сделан Шлаттером в 1763 г.), «Минералогии» Лемана (сделан А. Нартовым в 1772 г.), сочинение о драгоценных камнях Брикмана (перевод Беспалова, 1779 г.), разумеется, не отражавшие нового прогрессивного развития русской минералогии.

С самого начала своей научной деятельности В. М. Севергин стал одним из наиболее деятельных членов Вольного экономического общества, возникшего в Петербурге с целью «поощрения в России земледелия и экономии». В сентябре 1791 г. он вступил в число членов этого общества и активно работал в нем до самой своей смерти (1826 г.). Основанное в 1765 г. Вольное экономическое общество было своеобразным центром научно-прикладных знаний, удовлетворявшим нужды и практические запросы промышленности и экономики, развившихся в первые десятилетия царствования Екатерины II. Членами общества состояли представители аристократии, заинтересованные в развитии производства принадле-

жавших им рудников и земельных угодий, а также крупнейшие ученые того времени — И. Лемаи, И. Фальк, химик Модель, президент Бергколлегии А. Нартов и другие. Здесь же объединялась деятельность практических работников горного дела, публиковавших в «Трудах» общества свои наблюдения и результаты технических усовершенствований в горном деле.

Эта практическая направленность науки на усовершенствование и развитие отечественной экономики целиком отвечала научному мировоззрению В. М. Севергина. В «Трудах Вольного экономического общества» он печатает многочисленные статьи по самым различным вопросам минералогии, химии и технологии минерального сырья. Он описывает свойства и признаки «разных пород глины» (1792), применение и устройство паяльной трубки Дальгрена (1792), принимает участие в объявленных обществом конкурсах на наилучшее разрешение проблемы очистки минеральных щелочных солей (1796). В годы Отечественной войны 1812 г. он, как большой патриот, разрабатывает способы легкой добычи селитры, столь необходимой для изготовления пороха. В. М. Севергин приводит в порядок Минеральный кабинет общества, жертвуя ему часть своих коллекций, состоит хранителем этого кабинета, исследует присылаемые обществу образцы руд и т. д.

Не менее плодотворную и кипучую работу по внедрению практических результатов науки и научных открытий ведет В. М. Севергин и в стенах Академии наук. С 1791 г. он занимается приведением в порядок и пополнением Минерального кабинета (впоследствии Минералогического музея) Академии наук. Сохранившиеся коллекции Себа и Готвальда, купленные в 1716 г. Петром I, а также коллекции смотрителя Кунсткамеры Арескина, образцы, полученные во время первых путешествий Д. Мессершмидта по России, равно как и материалы, поступившие из Берг-коллегии, сильно пострадали при пожаре Кунсткамеры в 1748 г. Впоследствии Минеральный кабинет пополняется новыми коллекциями (Генкеля, Нартова, материалы академических экспедиций 1768—1774 гг.), количество которых к началу работы В. М. Севергина (1791) достигло 9,5 тыс. экз. Все коллекции, расположенные работавшими над ними Ренованцем, Фербером, Георги и Зуевым по системе Валлерия, помещались в одной комнате. В. М. Севергин, которому академик Н. Озерецковский поручил надзор за минеральными коллекциями, стал вести энергичную работу по проверке старых каталогов, разбору, пополнению и усовершенствованию коллекций. Благодаря его стараниям к 1814 г. в коллекциях насчитывалось до 20 тыс. образцов и они значительнополнились русскими минералами. Минеральный кабинет получил три большие комнаты.

Работа над минералами и системой их экспозиции проводилась в свете новых идей в минералогии как самого В. М. Севергина, так и крупнейших ученых Европы — Гаюи, Клапрота, Бергмана. Интересующиеся минералогией могли знакомиться с прекрасными коллекциями, расположенными в четырех отделах: систематическая коллекция минералов России; систематическая коллекция иностранных минералов; учебная коллекция, расположенная по системе Гаюи; коллекции по региональной минералогии России. Как видно из этого краткого перечня, Минеральный кабинет Академии наук по содержанию и по научной направленности не только отвечал современному уровню науки, но и отражал характерную тенденцию русской науки к познанию региональной минералогии своего отечества. Усовершенствованием Минерального кабинета В. М. Севергин занимался и позднее; приобретались новые коллекции, шло пополнение отечественными минералами, а в 1820 г. кабинет переносится в обширную нижнюю залу здания Кунсткамеры.

В 1803 г. по инициативе В. М. Севергина организуется одно из культурнейших начинаний — издание «Технологического журнала», утвержденное новым уставом Академии наук. «Технологический журнал», бессменным редактором которого до самой смерти состоял В. М. Севергин, имел целью издавать «собрание сочинений и известий, относящихся до технологии и приложения учиненных в науках открытий к практическому употреблению». В этом замечательном журнале, оказавшем огромное влияние на распространение научных и практических знаний в России, было напечатано за период 1803—1826 гг. (включая «Продолжение «Технологического журнала») около 180 отдельных статей, заметок и переводов, сообщений о зарубежных новинках в области горного дела, минералогии, химии и техники, написанных самим Севергиным. В них находим мы описание отдельных минералов (о криолите, 1806 г.; о различных видах агата, 1805—1806 гг.; о горных породах Арарата, 1806 г.; о некоторых новооткрытых минералах, 1808 г. др.) и описания различных заводов и способов переработки руд в России и за границей; химические рецепты «к очищению и добытию отдельных металлов, серы, солей»; сведения исторического порядка о драгоценных камнях, о производстве карандашей и т. д.

Желая помочь путешественникам — исследователям минеральных богатств родной страны, В. М. Севергин в 1816 г. издает «Новую систему минералов...» — книгу, являющуюся первым русским определителем минералов по внешним признакам и едва ли не первым такого рода сочинением в мировой литературе. Эта же задача выполняется им и в многочисленных, сохранившихся в Архиве Академии наук<sup>1</sup> «Наставлениях» путешественникам, отправлявшимся в Китай (1803), в «Бухарию» (теперь республика Средней Азии; 1802), корреспонденту Академии наук Эттеру, ехавшему в Англию (1813), и т. д.

Необходимость изучения богатств своей родины В. М. Севергин пропагандировал неустанно в течение всей своей жизни. «Пространное государство Российское столь изобилует различными природы произведениями, что требует токмо поощрения и рук трудолюбивых для доставления их в достаточном количестве в замену иностранных», — пишет В. М. Севергин в записке, представленной Академии наук в 1805 г. Он является прямым продолжателем дела М. В. Ломоносова, наметившего в 1763 г. замечательный план создания топографической минералогии России. В. М. Севергин выполнил этот завет Ломоносова.

Используя материалы, накопленные в путешествиях XVIII в. по России, а также архивы Берг-коллегии, Вольного экономического общества, сведения, имеющиеся в каталогах руководимого им. Минерального кабинета Академии наук, В. М. Севергин собирает обширные данные по минералогии России. Во время поездки его в Финляндию (1804 г.), Белостокскую область (1802 г.), Эстляндию (1808 г.), а также в Новгородскую, Витебскую, Псковскую и Могилевскую губернии для ревизии народных училищ (1802 г.), он собрал интересный материал для опубликованных позднее «Записок путешествия по западным провинциям Российского государства» (1803 и 1804), а также для подготовляемой им большой работы. В 1809 г. В. М. Севергин закончил «Опыт минералогического землеописания государства Российского» в двух томах, объемом 502 стр. В этом капитальном сочинении собрано все, что было тогда известно о местонахождении и добыче минералов в России.

В последние 20 лет своей работы В. М. Севергин большое внимание уделял созданию так называемых словарей, представлявших собой, собствен-

<sup>1</sup> Архив Академии наук, разр. V, оп. 1-С, № 9; там же, картон 20, 21, 26.

но, краткие энциклопедии и справочники по историческим или практическим вопросам той или иной отрасли науки. Эти «словари» и близкие к ним по задачам сочинения имели целью ознакомить широкий круг людей с научными и практическими знаниями и, с другой стороны, установить терминологию и дать единообразное изложение большого фактического материала, часто осложненного многочисленными запутанными терминами. И в этих изданиях проявляется характерная для всего творческого пути В. М. Севергина склонность прежде всего к минералогии, а также к химии и технологии. В 1807 г. выходит капитальный «Подробный словарь минералогический» в двух томах, содержащий исторические сведения о минералах, местах их нахождения, употреблении, номенклатуре и т. д., не потерявшие интереса и до настоящего времени. В 1810—1813 гг. выходят четыре тома книги «Словарь химический, содержащий в себе теорию и практику химии с приложением ее к естественной истории и искусствам». Словарь создан на основе перевода французского сочинения Шарля Луи Кадета, однако, что всегда характерно для В. М. Севергина, содержит столько дополнений, примечаний, оригинальных мыслей и данных, что никак не может считаться просто переводом. В этом словаре В. М. Севергин пользуется уже достаточно четкой, созданной им русской химической терминологией, которая в значительной мере сохранилась и в современном научном языке. Из подобных справочников по технологии металлургических и иных процессов и по пробирному искусству наибольший интерес представляют «Пробирное искусство, или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801) и «Начертание технологии минерального царства. Том первый» (1821). Первая книга, вероятно, является дополненным курсом лекций, читанных В. М. Севергиным в Горном институте в 1798—1801 гг.

Большую научно-организационную работу вел В. М. Севергин в самой Академии наук. Крупнейший русский ученый заслужил своими трудами и энергией, направленной на пользу развития русской науки, уважение в среде академиков. Шесть раз, на двухлетние сроки, в 1805, 1808, 1812, 1815, 1818, 1824 гг. он избирался членом Комитета правления Академии наук. Все русские научные общества и многие иностранные избрали его своим членом. Вот извлечение из краткого формулярного списка прохождения службы В. М. Севергина после окончания им учения в России и за границей<sup>1</sup>: «1789 г., июля 26. Наименован адъютантом. 1791 г., сентября 19. Избран в члены С.-Петербургского Вольного экономического общества. 1793 г., мая 16. Академиком минералогии. 1795 г., сентября 13. Геттингенского ученого общества корреспондентом. 1795 г., сентября 29. Членом... Российской академии. 1798 г., февраля 20. Членом Общества земледелия в Лондоне. 1799 г., мая 3. Членом Минералогического общества в Иене. 1801 г., ноября 4. Стокгольмской академии членом. 1803 г. членом императорского Виленского университета. 1804 г., октября 15. Членом Физико-медицинского общества в Москве. 1805 г., августа 20. Членом общества естествоиспытателей в Москве. Избран членом Комитета правления Академии наук на два года. 1807 г., августа 9. Членом Медицинского совета. 1808 г., октября 26. Вторично избран членом Комитета Академии наук на два года. 1808 г., ноября 30. Членом общества естественных наук в Гаунау. 1811 г., марта 20. Членом Вернерианского общества натуральной истории в Эдинбурге. 1812 г. В третий раз избран членом Комитета правления Академии наук на два года. 1814 г. Членом... Медико-хирургической академии. 1815 г., августа 16. В четвертый раз избран членом Ко-

<sup>1</sup> Цит. по М. В. Сухомлинову. Записки АН, т. 32, кн. II, 1879.

митета правления Академии наук на два года. 1817 г., октября 31. Почетным членом Минералогического общества в С.-Петербурге. 1818 г., августа 18. Избран в пятый раз членом Комитета правления Академии наук. 1819 г., февраля 12. Почетным членом... Московского университета. 1819 г., марта 29. Почетным членом Фармацевтического общества в С.-Петербурге. 1824 г., августа 18. Избран в шестой раз в члены Комитета правления Академии наук на два года».

Огромная научная и общественная роль В. М. Севергина может быть достаточно ясно понята даже только при чтении приведенного сухого формулярного списка. В Архиве Академии наук СССР, в протоколах Конференции за 1806—1813 гг., в многочисленных записках, рапортах и т. д.<sup>1</sup> сохранилось огромное количество отзывов В. М. Севергина на представленные ему работы, программы очередных сборников «Технологического журнала» и других изданий, заявления о необходимости приобретения коллекций (Хвостова, Цетти, Ципсера и др.), отчет о редактировании «Записок ученых путешествий» и т. д., свидетельствующих об активном участии его в жизни Академии наук.

Однако, несмотря на внешний почет, уважение со стороны коллег и «благоволение» двора, выразившееся в награждении орденами и повышении в чинах, материальное положение этого выдающегося ученого было далеко не обеспеченным. В. М. Севергин жил на скудное жалование академика — 600 руб. в год. Вследствие этого он был вынужден постоянно просить Академию наук о денежной помощи. Так, например, в 1799 г. В. М. Севергин подает прошение о прибавке ему квартирных денег до 200 руб. в год, как получали все другие академики<sup>2</sup>. В 1824 г. он был вынужден просить о единовременном денежном пособии (для расплаты с долгами), которое и было ему утверждено в размере 3000 руб. Напряженная работа и необеспеченное материальное положение сказались на здоровье В. М. Севергина. В начале 1826 г. он почувствовал себя настолько плохо, что был вынужден просить об освобождении его от административной должности в Академии наук. «В Ученое собрание императорской Академии наук. Прошение. По слабости моего здоровья покорнейше прошу оное собрание уволить меня от звания и должности члена Комитета правления Академии наук, тем паче, что я и, кроме того, довольно имею занятий по другим поручениям Академии. Академик Василий Севергин. Февраля 8-го дня 1826 г.»<sup>3</sup>. Однако здоровье В. М. Севергина продолжало ухудшаться и 17-го ноября 1826 г. В. М. Севергин скончался. Семья В. М. Севергина, по-видимому, осталась без всяких средств, так как Конференция Академии наук была вынуждена просить у императорского двора о выдаче единовременной пенсии жене ученого в размере половины его годового жалования<sup>4</sup>.

Русская общественность, потерявшая в лице В. М. Севергина крупного ученого-минералога и общественного деятеля, своими трудами широко способствовавшего развитию естественноисторических и прикладных знаний, горячо откликнулась на смерть труженика науки. Журнал «Северная Пчела» и газета «Санкт-Петербургские ведомости» поместили некрологи, отдающие дань значению В. М. Севергина для развития русской науки:

«17-го сего месяца, в два часа пополудни, скончался здесь, на 62-ом году от рождения, по долговременной болезни, известный российский

<sup>1</sup> Архив АН СССР. Протокольные бумаги за 1806—1813 гг.; ф. 1, оп. 2 за 1806, 1818, 1819 гг. и др.

<sup>2</sup> Архив АН СССР, разр. V, оп. 1-С, № 9.

<sup>3</sup> Архив АН СССР, ф. 1, оп. 2, 1826 г., § 56.

<sup>4</sup> Архив АН СССР, разр. V, оп. 1-С, № 9.

минералог, г. действительный статский советник и кавалер Василий Михайлович Севергин, с 1789 года<sup>1</sup> член императорской Академии наук, как и многих других ученых обществ. Многочисленные сочинения его доказывают столько же неутомимую его деятельность, как и отличную ученость, и ставят его наряду со знаменитейшими отечественными учеными. В нем науки лишились усердного почитателя, Академия — трудолюбивейшего и достойнейшего члена, а отечество — мужа, коего имя в летописях литературы его останется неувыдаемым. Подробное известие о жизни и ученых трудах его будет пропечатано в истории Академии на сей 1826 год<sup>2</sup>. («Санкт-Петербургские ведомости», № 94. Вторник, ноября 23 1826 г.)

«Сего ноября 17-го скончался здесь, в Санкт-Петербурге, императорской Академии наук академик, действительный статский советник и кавалер Василий Михайлович Севергин, на 62-м году от рождения. Общепольными трудами и сочинениями своими по части химии и минералогии воздвиг он себе несокрушимый памятник в Отечестве», — писал журнал «Северная Пчела» (№ 141 за 1826 г.), отдавая дань трудам и заслугам этого замечательного русского ученого.

Похороны В. М. Севергина состоялись на Смоленском кладбище в Петербурге. На могиле его стоял скромный памятник с надписью, сделанной неизвестным другом-поэтом. («Петербургский некрополь», т. IV, СПб., 1913, стр. 44):

Ты мертв, но добрые дела твои не мертвы.  
Утешаны тобой, тебе воздвигнут жертвы,  
И воскурившийся до облак фимиам  
Пред богом возвестит хвалу твоим делам.

<sup>1</sup> Здесь ошибка в дате.

<sup>2</sup> По неизвестным причинам, несмотря на объявление о том же неперменным секретарем Академии наук Фуссом в Конференции Академии, этого сделано не было.

Г. П. БАРСАНОВ

**ЗНАЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ В. И. ВЕРНАДСКОГО  
В МОСКОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ (1890—1911)  
ДЛЯ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОЙ МИНЕРАЛОГИИ**

В плеяде блестящих ученых Московского университета, создавших заново целые научные направления, иногда даже новые научные дисциплины, выдающееся место занимает минералог и геохимик, крупнейший историк естествознания академик Владимир Иванович Вернадский (1863—1945). Творческий облик В. И. Вернадского хорошо знаком каждому минералогу и геохимику нашей страны, так как все мы являемся или его учениками, или учениками его учеников и в своей работе непосредственно претворяем идеи основоположника советской минералогической школы. Но мы часто забываем, что современная минералогия и геохимия впервые кристаллизовались в стенах Московского университета, которому В. И. Вернадский отдал более 20 лет своей творческой жизни, где возникли передовые идеи, поставившие минералогическую науку на новую, высшую ступень, откуда вышли люди, несшие эти идеи в мировую науку.

В творчестве каждого крупного ученого преобладает та или иная характерная для него черта. Есть ученые, жизнь которых проходит преимущественно в тиши кабинета и лаборатории, где кристаллизуется их научная мысль в результате самоотверженного изучения великой книги природы. Они неустанно наблюдают непревзойденную красоту ее материальных объектов, анализируют факты, чтобы на их основе разрабатывать новые идеи. Это естествоиспытатели-философы, создающие новые направления в науке, новые теории; идеи их в течение многих лет владеют умами и дают научное направление целым школам и поколениям ученых, а иногда и отраслям научного знания. К таким ученым, несомненно, принадлежит и В. И. Вернадский.

В. И. Вернадского часто называют реформатором минералогии, что нам кажется хотя и верным, но не вполне точно отражающим значение этого ученого для развития минералогии на современном этапе. На рубеже XIX и XX столетий, по существу, произошла не реформа старых методов и содержания наших наук, а на базе крупнейших достижений физики и особенно химии создана новая наука, опирающаяся на принципиально новую методическую базу и сохранившая от старого только факты — фундамент, на котором воздвигалось новое научное здание. И это создание новой науки, новой по методам и задачам, происходило в скромных кабинетах и лабораториях кафедры минералогии Московского университета в период 1890—1911 гг. руками и мыслью В. И. Вернадского и его ближайших учеников.

Возникновение в минералогии нового качества, поднявшего ее на более высокую ступень, предопределялось, конечно, общим уровнем развития естественных и физико-математических наук. Естественная необходимость смены задач, методов и методологии науки в России начала ощущаться особенно остро в 70-е годы XIX в. Методология старой науки начала XIX в., основанная на метафизическом восприятии отдельных явлений природы, начала приходить в явное противоречие с накопившимися фактами. В области минералогии так называемое «описательное» направление, господствовавшее в науке в течение почти всего XIX столетия и базировавшееся на точном описании свойств и на физиографии отдельных минералов, по тем же причинам не соответствовало уже новому научному мировоззрению. Минералогические воззрения Вернера, Валлериуса и других выдающихся представителей науки XVIII в., рассматривавших только сумму внешних свойств отдельных объектов, вне связи с химией земли, с процессами образования минералов в месторождениях, не могли удовлетворить требования развивающегося промышленного производства.

Развитие техники требовало новых металлов и руд, точного знания их состава, познания связей между условиями образования минералов и качеством ископаемого сырья. Успехи научной химии, отбросившей теорию «флогистона» и тому подобный антинаучный груз средневековья, создали в XIX в. предпосылку для углубленного научного познания минералов. Накапливались знания о составе минералов, создавались представления о классах и группах минералов и первоначальная научная химическая классификация (В. Севергин, Я. Берцелиус, Клапрот, Кронштедт и др.). Законы кристаллизации минералов, а также искусственных соединений начали получать физические и химические обоснования в работах Р. Гаюи, позднее — Э. Митчерлиха, Наумана, Вейсса и других немецких минералогов первой половины XIX в. Более тонкое изучение химизма и физических свойств минералов привело к познанию, в начальной форме, законов, управляющих колебаниями в химическом составе природных минералов, т. е. к открытию важнейших для понимания взаимодействия между минералом и геологической средой явлений изоморфизма (Э. Митчерлих, 1794—1863; Р. Герман, 1805—1879; Г. Чермак и др.).

Растущая связь минералогии с практикой особенно ярко проявилась в организации сначала в Германии, а затем и в России Минералогического общества (1817 г.), задачей которого ставилось обеспечение помощи со стороны минералогии в разрешении практических задач, связанных с ростом горнорудного дела. В этот же период в России большую роль в развитии минералогии сыграла организация русской горной школы — Горного института в Петербурге. Отсюда в XIX в. выходит целая плеяда выдающихся минералогов (Д. И. Соколов, Н. И. Кокшаров и др.), создавших и закренивших в XIX столетии классическую школу описательной минералогии, отвечавшую задачам того исторического периода в развитии науки и долгое время подчинявшую себе преподавание минералогии в высшей школе. Н. И. Кокшаров (1818—1892), П. В. Еремеев (1830—1899) и другие выдающиеся представители этой школы создали классические работы, являющиеся обобщением ценнейших научных фактов, необходимых для дальнейшего развития науки, но сам их научный метод не соответствовал уже новым задачам.

По аналогичному пути шло развитие минералогии и в других странах, где в Европе П. Грот и его школа, а в США Дж. Дэна поставили минералогию на высокий для того времени уровень, дали описания многих новых минералов, провели точные исследования состава, измерения кристаллов и т. д. При этом, естественно, на основе достижений физических и хими-



ческих наук все время совершенствуются методы исследования минералов. Прикладной гониометр, изобретенный в XVIII в. Каранжо, заменяется более точным — так называемым однокружным, а позднее двукружным оптическим гониометром В. М. Гольдшмидта и Е. С. Федорова. Появляется поляризационный микроскоп, позволивший Г. Сорби, А. А. Иностранцеву и другим ученым глубже изучить оптические и иные физические свойства минералов, их морфологию, взаимоотношения в рудах, горных породах и проч. Однако, несмотря на появление к концу столетия глубоких химических идей в школе венского минералога Г. Чермака, зачатков кристаллохимических представлений в мюнхенской школе проф. П. Грота, господствующим направлением научного развития минералогии, ее методологической основой до 90-х годов XIX столетия остается старое — эмпирико-описательное направление. В еще более резкой степени это сказывается и на преподавании этой дисциплины в высшей школе, где оно осуществлялось в рамках описательного метода, оставшегося в наследие от немецкой школы, основанной Г. Вернером.

Следует со всей определенностью отметить, что до В. И. Вернадского школа Московского университета в области минералогии не только не являлась ведущей в мировой науке, но не была и заметным научным центром в России. Этому, несомненно, способствовали те конкретные исторические условия в которых развивался Московский университет. Двумя наиболее крупными учебными заведениями, возникшими в России в XVIII в., были Горное училище (впоследствии Горный институт) в Петербурге (1774 г.) и университет в Москве (1755 г.). Естественно, что геологические дисциплины, особенно минералогия с соответствующими кабинетами, музеями и т. д., развивались в этот период в стенах специализированного учебного заведения — Горного училища, преподавание в котором имело резко выраженный прикладной, технический характер. В отличие от этого, в Московском университете, в соответствии с поставленными перед этим учебным заведением задачами, преподавались преимущественно гуманитарные науки, если не считать медицинского факультета, старейшего в России. Действительно, в университете долгое время имелись только три факультета — философский, юридический и медицинский, причем физика и математика преподавались на философском факультете, а химия и общая «натуральная история» — на медицинском. Никакой специализации в области физики или химии, естественной истории, а тем более геологии — университетской программой не предусматривалось.

Возникновение минералогических интересов в Московском университете было связано с организацией Минерального кабинета, созданного в целях преподавания «натуральной истории» медикам. Материал для этого кабинета накапливался постепенно. В него вошли коллекции Н. А. Демидова (1755), фрейбергского профессора Генкеля — учителя и друга М. В. Ломоносова, позднее — коллекции князей Яблоновских (1802), И. Фишера фон Вальдгейма (1810-е годы) и др. Первоначально Минеральный кабинет объединен с библиотекой и находился под кураторством М. М. Хераскова, а позднее был передан кафедре натуральной истории (с 1761 г.), возглавляемой немецким профессором И. Х. Керштенсом. Вследствие халатности последнего кабинет, а с ним вместе и преподавание минералогии пришли в полный упадок. Потребовалось энергичное вмешательство университетского начальства и молодого русского ученого, к сожалению, рано умершего, — М. И. Афолина (1770), чтобы улучшить преподавание этой дисциплины и довести собрания Минерального кабинета до прежнего уровня. М. И. Афолиным был составлен первый научный каталог университетского собрания минералов.

Однако университет в это время еще не стал передовым центром геологической мысли в России. В последующие годы на кафедре минералогии и в заведовании кабинетом смешались профессора И. А. Сибирский, Ф. Г. Политковский, А. А. Прокопович-Антонский, не оставившие значительного следа в развитии минералогии и создании геолого-минералогического направления в Московском университете.

В 1804 г. преподавание геологии и минералогии в Московском университете возглавил Г. И. Фишер фон Вальдгейм. Талантливый ученый и организатор, он энергично занялся расширением Минерального кабинета, оживил преподавание геологических дисциплин наблюдениями природы путем экскурсий в Подмосковье, а также в более отдаленные интересные геологические районы. Это немедленно сказалось на усилении интереса к геологии в Московском университете, где с этого времени сменяли друг друга талантливейшие ученые-геологи — Г. Е. Шуровский, А. П. Павлов и другие, много сделавшие для того, чтобы геологическая школа университета стала передовой в России. Г. И. Фишер мало интересовался минералогией и это привело к тому, что вплоть до 1869 г. в университете даже не было самостоятельной кафедры минералогии. Она была учреждена стараниями крупного русского геолога и организатора геологического образования Г. Е. Шуровского.

Студентам физико-математического отделения философского факультета минералогию преподавали большей частью немцы (Керштенс и др.), плохо говорившие по-русски, излагавшие предмет по-латыни или по-немецки. Немногим лучше, по-видимому, был и А. Л. Ловецкий (1787—1840), создавший превратное представление об этой отрасли науки у А. И. Герцена: «Алексей Леонтьевич Ловецкий был высокий, тяжело двигающийся, топорной работы мужчина с большим ртом и большим лицом, совершенно ничего не выражавшим... Он, еще не входя в аудиторию, начинал ровным и бесстрастным (что очень хорошо шло к каменному предмету его) голосом: „Мы заключили прошедшую лекцию, сказав все что следует о кремнеземин...“. У него были созданы неизменные рубрики для формулярных списков каждого минерала, от которых он никогда не отступал: кристаллизация... не кристаллизуется, употребление... никуда не употребляется, польза... вред, приносимый организму» («Былое и думы»).

Сами эти ученые, в том числе и А. Л. Ловецкий, быть может, в своих лекциях и отражали науку своего времени, но оставались вне генеральных идей развития минералогии в европейских странах, да и в России, где в это время научным властителем дум растущих минералогов становился профессор Горного института в Петербурге Н. И. Кокшаров. Добросовестно занимаясь преподаванием, А. Л. Ловецкий написал даже учебник «Начальные основания минералогии», изданный в университетской типографии в 1832 г. В этом учебнике, написанном для того времени достаточно основательно, А. Л. Ловецкий обнаружил знакомство с идеями и положениями В. М. Севергина, М. В. Ломоносова (например, со взглядами на образование торфа, янтара, каменного угля и проч.), однако по материалу этого учебника можно видеть, что преподавание минералогии в Московском университете в первую половину XIX в. не вполне отвечало уровню развития этой науки.

Резкий перелом в постановке геологического образования наступил только со второй половины века, когда преподавание цикла геологических наук в университете возглавил крупный геолог и выдающийся организатор Г. Е. Шуровский (1803—1884). Большой ученый, научные интересы которого были связаны с практическими задачами горной промышленности Урала, Г. Е. Шуровский проводит ряд организационных мероприя-

тий, поднявших на высокий уровень методы и содержание преподавания геологических дисциплин в Московском университете. Геолог по научному профилю, Г. Е. Шуровский оказал наибольшее влияние на дальнейший расцвет московской геологической школы, однако его деятельность в стенах университета привела к некоторому подъему и минералогии. Был организован новый Геологический музей с большим разделом минералогии (см. каталог Минерального кабинета Г. Е. Шуровского, изданный в 1858 г.) и, наконец, в 1869 г. выделена самостоятельная кафедра минералогии, заведование которой поручено М. А. Толстопятову (1836—1890), ученику Г. Е. Шуровского.

Странное и противоречивое впечатление производил М. А. Толстопятов. Несомненно талантливый лектор, умевший увлекать слушателей читаемым предметом (см., например, воспоминания А. П. Павлова, ученика Толстопятова), М. А. Толстопятов все же не смог организовать свою школу, поднять минералогию до уровня современной науки, начинавшей все больше и больше насыщаться идеями новой химии. Вместе с тем личные научные интересы М. А. Толстопятова, лежащие в области кристаллогенезиса, полиморфизма и других важных проблем минералогии, показывали, что он понимал, каковы основные пути развития этой науки.

М. А. Толстопятов учитывал значение минерального собрания для успеха преподавания: «Ни одна книга не сообщит сведений столь полных, ясных и непреложных, как сами минералы, человеку, умеющему понять их, разобратся в них», — писал он в своих работах. Минералогические коллекции кафедры достигли к 1889 г. 15 тыс. экземпляров минералов и руд. В кабинете были хорошие пособия по кристаллографии — коллекции, насчитывавшие до 556 деревянных моделей кристаллов. Наконец, в 1887 г. при кафедре минералогии была организована учебная химическая лаборатория (главным образом для испытания и определения минералов при помощи паяльной трубки). По свидетельству Е. Д. Кослаковского, оборудование этой лаборатории вполне соответствовало научному уровню того времени. Однако все эти мероприятия не были доведены до конца. М. А. Толстопятов не сумел создать в Московском университете новой научной школы, быть может, поэтому В. И. Вернадский очень сдержанно отзываясь о своем предшественнике, а ученики В. И. Вернадского (например, С. П. Попов) пишут, что они застали на кафедре, в кабинетах и в коллекциях хаос и запустение. Преподавание минералогии в Московском университете не было освещено новыми идеями и веяниями, которые уже отчетливо чувствовались (Чермак, Лешателье, Грот и др.).

К концу XIX столетия, в результате проведенной огромной работы по накоплению и тщательному анализу научных фактов, внутренняя причинная связь между фактами и явлениями становилась столь очевидной, что к этому периоду определилась необходимость резко изменить направление развития минералогии. Наиболее отчетливо, вследствие создавшихся общественно-исторических условий, это отразилось на путях дальнейшего развития минералогии в России, и именно в нашей стране в наиболее полном виде оформилось новое прогрессивное течение в науке, постепенно получившее мировое признание.

Развитие техники, нуждавшейся в материалах с определенными качествами, в открытии новых элементов, в новых способах их применения в разных отраслях производства, требовало принципиально нового подхода к изучению минералов и руд. Многие новые для промышленности элементы оказались примесями, скрытыми в минералах (радий, кадмий, германий, редкие земли и др.). Их надо было уметь предвидеть и обнару-

жить, причем наличие или отсутствие их обуславливалось совокупностью особенностей процессов минералообразования, которые требовалось знать, чтобы найти нужный элемент. Минералогия неизбежно должна была стать на путь тонкой химии, изучать геологически и, как мы теперь говорим, геохимически причинные связи в природных химических процессах земли, тонкую химическую структуру и состав минералов.

Начиная с конца XIX в. минералогия развивается в двух направлениях — кристаллохимическом, вскрывающим связь между структурой вещества, его составом и свойствами, и химико-генетическом, устанавливающим законы образования, изменения и разрушения минерального вещества, т. е. перехода его в новые формы при различных геологических процессах. Этот переломный период ясно наметился в России в 80—90-х годах XIX в., и именно русским ученым — В. В. Докучаеву, Е. С. Федорову, В. И. Вернадскому — мировая наука обязана разработкой новых путей в развитии минералогии.

Развитию этого направления, несомненно, способствовали значительные успехи теоретической и экспериментальной физики и химии. Помимо эмпирических наблюдений в природе, оказалось возможным изучение и воспроизведение отдельных минеральных соединений экспериментальным путем — в лабораториях. Изучение физико-химических систем и условий их равновесия, кристаллизация силикатных минералов при высоких температурах (К. Д. Хрущев, П. Ниггли, Розенбум, Лешателье, Фогт и др.), законов кристаллизации солей из растворов (Вант-Гофф, Н. С. Курнаков и др.), коллоидных систем (Ван-Беммелен, Корню и др.) позволило проводить исследование природных процессов образования минералов на точной физико-химической основе. Открытие Д. И. Менделеевым закона периодичности свойств химических элементов, с вытекающими отсюда связями между термохимией, свойствами атомов и ионов в соединениях с их структурой и положением в периодической таблице, оказало решающее влияние на перестройку минералогии, создание новой, современной науки, которую мы называем химией земной коры.

Этот новый период развития русской, а затем и мировой минералогии, который сейчас мы можем назвать периодом геохимическим, совершенно определенно наметился впервые в стенах Московского университета в 90-х годах прошлого века. Особенно яркое выражение он получил в первом десятилетии XX столетия, когда в Москве зародилась и оформилась новая прогрессивная научная школа, созданная и возглавлявшаяся В. И. Вернадским, учеником В. В. Докучаева.

Особая заслуга В. И. Вернадского перед наукой состоит в том, что он понял необходимость внесения в геологические науки, и прежде всего в минералогию, передовых методов и представлений химии и физической химии, благодаря чему развитие минералогии пошло быстрыми темпами. Минералогия получила новое содержание, перед ней встали новые задачи, обеспечивавшие ее прогрессивное развитие. «Минералогия представляет собою химию земной коры. Она имеет задачей изучение как продуктов природных химических процессов, так называемых минералов, так и самих процессов. Она изучает изменение продуктов и процессов во времени и в различных естественных областях земной коры. Она исследует взаимные естественные ассоциации минералов (их парагенезис) и закономерности этих образований» (Вернадский). Такая формулировка нового содержания и задач минералогии определяла ее прежде всего как науку химическую, но неразрывно связанную с геологическими процессами во времени и в конкретной геологической обстановке, и, наконец, как науку, задачей которой является установление причинных

связей, управляющих естественным ходом природного геологического процесса. Этот динамический подход к минералогии, естественно, мог опираться только на диалектический метод и материалистическое мировоззрение, на которых и стала базироваться новая прогрессивная минералогия, зародившаяся на кафедре минералогии Московского университета более 60 лет назад.

Осенью 1890 г. В. И. Вернадский пришел в Московский университет, куда был приглашен в качестве приват-доцента минералогии проф. А. П. Павловым. Выдающийся ученый, блестящий представитель новых течений в геологии, А. П. Павлов с первых же встреч с В. И. Вернадским разгадал в нем талантливого исследователя и счел его кандидатуру достойной для руководства минералогией в Московском университете. Как показало время, А. П. Павлов не ошибся в выборе. Всем предыдущим воспитанцем и научной школой В. И. Вернадский был подготовлен к тому, чтобы оказаться в рядах творцов новых научных направлений. Ученик В. В. Докучаева, основоположника научного почвоведения, читавшего курс минералогии в Петербургском университете в 80-х годах прошлого века, В. И. Вернадский воспринял от своего учителя глубокий генетический подход к явлениям минералообразования, совершающимся в земной коре и особенно ясно, почти на наших глазах, на ее поверхности. Учение о почве как сложном геологическом субстрате, являющемся продуктом взаимодействия химических и биологических процессов, приводящих к разрушению «первозданных» горных пород в условиях определенной физико-географической среды, несомненно, было тем зерном, из которого в научном творчестве В. И. Вернадского выросло стройное и грандиозное здание биогеохимии.

С другой стороны, В. И. Вернадский — ученик Д. И. Менделеева, слушавший его замечательные лекции и органически воспринявший идеи о связи свойств атома с его строением, о периодичности изменения свойств родственных рядов атомов. Эти идеи определили глубокий химический подход В. И. Вернадского к изучению геологических процессов, его представления об изоморфизме, изоморфных рядах. Наконец, на прочном фундаменте нового учения о минералах он возвел стройное здание геохимии.

На первых этапах научной деятельности В. И. Вернадского привлекали проблемы строения и свойств кристаллического вещества. Поэтому во время пребывания за границей (1888—1890 гг.) для подготовки к магистерской диссертации Владимир Иванович большую часть времени работал у П. Грота, проф. Зонке и проф. Гаусгофера в Мюнхене, а отчасти у А. Сакка в Неаполе. Впоследствии (1889 г.) он приехал в Париж и здесь вплотную столкнулся с новой физико-химической школой П. Кюри и особенно проф. Фуке и Лешателье, где были начаты интереснейшие работы по физической химии силикатов, по синтезу минералов, освещавшие вопросы генезиса и конституции минералов. В. И. Вернадский, как ученик Менделеева, не мог не быть увлеченным этим новым направлением в науке и через несколько лет, несмотря на свое неоднократное возвращение к кристаллографии, окончательно избрал этот путь.

Защитив в 1891 г. в Петербургском университете магистерскую диссертацию на тему «О группе силиманита и роли глинозема в силикатах», — диссертацию, из которой выросло учение В. И. Вернадского об алюмосиликатах, он окончательно и целиком связал свою научную судьбу с Московским университетом.

С приходом В. И. Вернадского на кафедре минералогии Московского университета начинается второй, наиболее блестящий период развития

этой науки. Сразу же начала оформляться и создаваться определенная научная школа — школа Вернадского, школа Московского университета, а впоследствии — передовая школа русской и советской минералогии. «Совершенно неопенима заслуга В. И. перед наукой в том, что он создал при Московском университете обширную минералогическую школу», — пишет ученик В. И. Вернадского проф. Н. А. Смольянинов. «Школа Вернадского сделалась не лозунгом, а настоящим центром научной мысли, и крупные люди — профессора, академики — выросли около него, всегда питаясь жизненными соками его живых идей», — так характеризует этот период деятельности В. И. Вернадского его ученик А. Е. Ферсман.

На кафедре университета В. И. Вернадский сразу зарекомендовал себя не только как выдающийся ученый, но и как крупный организатор. С приходом на кафедру Владимир Иванович должен был решать сразу трудные задачи организации науки и преподавания на новых основах. Необходимо было выработать новые курсы кристаллографии и минералогии, отвечающие новому содержанию науки в понимании В. И. Вернадского, необходимо было создать базу преподавания в виде организованных по-настоящему музея, химической лаборатории, лаборатории точного изучения законов кристаллизации, физики минералов и т. д. Наконец, что самое главное, надо было создать кадры работников, могущих осуществлять обширную программу научной и учебной работы, намеченную В. И. Вернадским сразу же по приходе на кафедру. Из работавших ранее на кафедре остался один ассистент — Е. Д. Кослаковский, ведущий занятия с паяльной трубкой, и Владимир Иванович стал выделять молодежь, сумел объединить ее, зажечь в ней интерес к науке и к новому научному и учебному учреждению — кафедре минералогии Московского университета.

Чтение первых же курсов, организация первых же занятий показали глубокий подход В. И. Вернадского к явлениям природы. Резко поместился новый, неизбежный для минералогии путь привлечения химии к изучению этой геологической и описательной дисциплины «Минералогия — химия земной коры» — под этим лозунгом идет развитие всей научной работы кафедры. Умело находя главное, решающее звено в цепи научных вопросов, Владимир Иванович сам работает, продолжая тему, начатую им еще в Париже в лаборатории Лешателье, над химией алюминия в минералах, над ролью алюминия в химии земли. Создается новая, широко сейчас известная, стройная теория алюмосиликатов; алюминий и кремний ставятся рядом как два важнейших элемента в процессах образования минералов земной коры. Алюминий может и должен замещать кремний в кристаллических структурах. Значение этих идей, широко развитых в многочисленных работах В. И. Вернадского, особенно ясно для нас сейчас, когда рентгеновские лучи дали ученым новое научное оружие и развилась новая наука — кристаллохимия.

Особое внимание уделял Владимир Иванович и сере, определяющей, по существу, специфику другого обширного и важного класса минералов — сульфидов. Химическое сравнение серы и близких ей атомов селена и теллура, определение роли мышьяка и сурьмы в конституции этих соединений позволили В. И. Вернадскому показать черты сходства и различия, в генетическом смысле, между сульфидами, селенидами и теллуридами, создать понятие о сульфобазах, сульфогидридах и сульфосолях. Хотя в эти представления внесены значительные коррективы новейшими исследованиями, тем не менее они впервые и по-настоящему позволили глубоко понять особенность и закономерность химизма и парагенезиса названных соединений.

На основе этих идей и в их развитие создаются учебные курсы минералогии (1889 г.), кристаллографии (1903 г.), в которых В. И. Вернадский излагает перед слушателями новые данные о решетчатом строении кристаллов, о связи оптических свойств кристаллов с их внутренним строением, новое учение о полиморфизме как всеобщем фазовом состоянии кристаллического вещества, учение об изоморфизме и т. д. Замечательные учебники В. И. Вернадского «Основы кристаллографии» и «Курс минералогии», неоднократно переиздаваемые, излагали не статическую систему предметов и явлений, а динамическую историю минералов, химических элементов в природных процессах, сменявших друг друга в течение геологического времени. В соответствии с этим минералогия из сухого перечня фактов и свойств превращается в науку генетическую, когда ученый прежде всего следит за особенностями геологической среды на разных глубинах оболочки Земли (понятие о геосферах), за историей атомов, строящих минералы в различных минералообразующих процессах, за разрушением минералов и трансформацией минерального вещества в результате изменения внешних условий и, наконец, за законами, управляющими появлением определенных сочетаний минералов в определенных условиях химизма самих горных пород и в зависимости от генетического типа процесса. Во всей полноте и по-новому ставится проблема парагенезиса, которую В. И. Вернадский и его школа считали важнейшей обобщающей проблемой науки, призванной устанавливать причины совместного нахождения какого-либо минерала с другими во всех известных генетических типах месторождений.

Новые методы исследования, в частности в области аналитической химии и особенно спектроскопии, Владимир Иванович широко использует для исследования минералов в химической лаборатории кафедры, где сначала П. К. Алексат, а затем Б. А. Линденер и другие сотрудники ведут изучение тонкой химии минералов. В результате этих работ стало ясно, что минералы представляют собой сложные химические системы, не удовлетворяющие эмпирическим формулам, что они содержат тонкие разнообразные примеси, которые закономерно связаны со свойствами кристаллической решетки, с основным атомным составом и, наконец, с теми процессами и геологическими условиями, в которых рождается минерал в природе. Возникает учение о минералах как соединениях переменного состава, учение об изоморфизме получает геологическое и затем геохимическое содержание, устанавливаются изоморфные ряды атомов, могущих заменять друг друга в кристаллах, в различных процессах и в различных термодинамических оболочках Земли. Динамику процессов изоморфизма, их энергетическую направленность В. И. Вернадский вскрывает со всей глубиной, когда говорит о том, что возможность изоморфных отношений между парой атомов — не статическое свойство, а зависит от того, в какой термодинамической зоне земной коры оно происходит. Теперь мы называем это эффективными радиусами ионов и знаем, что энергетическая характеристика иона меняется в зависимости от температуры, давления и ряда других причин. От тонкой химии минералов, от изоморфизма, энергетического анализа природных процессов образования химических соединений Владимир Иванович закономерно пришел к изучению атома, к его истории и поведению в сложных геологических процессах, т. е. к геохимии.

Минералогия есть история минерала в земной коре — эта идея, этот тезис В. И. Вернадский подчеркивает решительно и определенно начиная с его первых лекций, с первых выпущенных в свет в Московском университете курсов минералогии. Для

научного направления школы В. И. Вернадского характерен прежде всего глубокий историзм. Недаром, как это известно из его биографии, он долго колебался, кем стать — историком, кристаллографом или минералогом. Минералогия для Владимира Ивановича — это наука, предмет, задачи и содержание которой характеризуются определенными этапами исторического развития, закономерно связанными между собой и исторически необходимо вытекающими одно из другого. Классический глубокий анализ истории развития кристаллографии дан В. И. Вернадским в «Основах кристаллографии», история развития минералогии как науки освещена в «Курсе минералогии» и особенно в «Опыте описательной минералогии» (1909 г.).

Исторические экскурсы, заметки, глубокий анализ отдельных проблем можно найти в многочисленных, иногда специально исторических исследованиях Владимира Ивановича. Этот историзм отчетливо проявляется и в подходе к решению важнейших проблем минералогии. Минерал, по В. И. Вернадскому, не есть что-то изначально данное и вечно существующее, он есть продукт определенной стадии геологического процесса, неизбежно меняющийся, переходящий в другие формы, другие устойчивые минеральные продукты развивающегося во времени геологического процесса. С другой стороны, минерал — продукт химических реакций, химическое соединение, устойчивость которого, как и всякого химического соединения, определяется термодинамическими параметрами — температурой, давлением, концентрацией. Отсюда возникает учение В. И. Вернадского о геосферах — определенных термодинамических оболочках Земли, химия которых обуславливает устойчивые, закономерные для них парагенезисы. Отсюда же позже возникает представление о биосфере — особой энергетической оболочке Земли, где процессы минералообразования определяются спецификой биохимии и энергетики живого вещества.

Прослеживая историю изменения минерального вещества, Владимир Иванович особенно интересовался псевдоморфозами — реальным свидетельством тех изменений, которые претерпели минералы и заключающие их ассоциации во времени, и настаивал до конца своей жизни на важности изучения этих объектов, о чем мы, к сожалению, забываем. Все эти проблемы глубочайшего генетического значения были подняты В. И. Вернадским с самого начала работы в Московском университете, когда уже на Минералогическом кружке, организованном в 1901 г., он рекомендовал для рефератов и разработок такие темы, как работы Фогта над выделением минералов из магмы; работы Вант-Гоффа над условиями соляных равновесий в растворах и, в связи с этим, о смене минеральных ассоциаций в месторождениях Страссфурта; происхождение алмазов и истории углерода; жидкие кристаллы; распространенность некоторых химических элементов в природе и законы их распределения в минералах и т. д.

Не следует думать, что школа Вернадского, формировавшаяся в Московском университете, в увлечении химическими, а впоследствии геохимическими проблемами, проблемами точного анализа вещества, философским и теоретическим осознанием огромного фактического материала, отошла от непосредственного живого наблюдения минералов в природе. Этого не было. Владимир Иванович сам много ездил и наблюдал геологию минералов в природе, обязывая к тому же и своих учеников. Уже в первые годы пребывания на кафедре он организовал обязательные экскурсии студентов в Подмоскowie, руководителем которых привлекался знаток этих мест геолог Алексей Павлович Иванов. С 1895 по 1898 г. и в 1900 г. В. И. Вернадский со своими учениками выезжал на Урал, в район Златоуста, Мпасса, Бакала. В 1902—1905 гг. совершались поездки в Орск.



Длительное время, с 1898 по 1909 г., велась полевая минералогическая работа в Крыму; в 1899—1900 гг. проводились наблюдения над угольными и железорудными месторождениями, над фосфоритами центральной России, организовывались поездки, экскурсии и в другие места. Эти поездки, экскурсии, полевые наблюдения служили не только целям учебным, живого обмена мнениями, но были и средством накопления научного материала, используемого затем для научных работ как самого Владимира Ивановича, так и его учеников. Из перечня научных работ кафедры за время пребывания в университете В. И. Вернадского (с 1896 по 1911 г. было опубликовано 94 статьи) видно, что многие из них посвящены минералогии тех районов, куда выезжали сотрудники кафедры. Таковы, например, работы С. П. Попова по минералогии Крыма, Я. В. Самойлова, по минералогии Урала и центральных частей России, Н. И. Сургунова, А. О. Шкляровского и других по минералам Урала, Кавказа и прочих областей России.

Создание новой научной школы, направление которой, как мы знаем сейчас, завоевало мировое признание, поставило перед В. И. Вернадским необходимость коренным образом изменить всю систему преподавания. Не будучи блестящим лектором Владимир Иванович, тем не менее обычно всегда увлекал своих слушателей новизной идей, оригинальностью и глубиной решения научных проблем. Основой преподавания Владимир Иванович считал внелекционные занятия, самостоятельную работу студентов, осуществлявшуюся целеустремленно и под непосредственным его наблюдением. Сразу же при кафедре организуется новая химическая лаборатория, не ограничивающаяся применением паяльной трубки, а дающая возможность использовать все новые методы аналитической химии, вплоть до спектроскопии. Лаборатория, располагала обширным по тому времени помещением в три комнаты в нижнем этаже старого корпуса (во дворе) и заведование ею было поручено кончившему университет в 1897 г. ученику Владимира Ивановича П. К. Алексаду.

На III курсе В. И. Вернадский ввел не обязательный для минералогов, но всегда осуществлявшийся большой двухгодичный химический практикум. Содержанием этого практикума были даваемые студентам задачи по химическому анализу и изучению минералов, опыты по кристаллизации различных солей, с последующим исследованием зависимости между составом, морфологией кристалла и условиями кристаллизации, точным изучением оптических и других физических свойств и констант солей и минералов и т. д. Эти задачи всегда были связаны с решением очередных научных проблем и служили основой для научной работы, печатавшейся обычно по представлению Владимира Ивановича. На этих практикумах и в научных работах кристаллография по-новому увязывалась с минералогией через химию, отличаясь в этом отношении от кристаллографии XIX в. — Н. А. Кокшарова, Вейса, Науманна и других «чистых» морфологов. На практикумах воспитывается новая плеяда учеников В. И. Вернадского, сотрудников кафедры, через которых укрепляется и получает становление школа Вернадского. В разные периоды кончают университет и остаются на то или иное время работать на кафедре ученики Владимира Ивановича, имена которых сейчас широко известны нам, младшему поколению советских минералогов. Это А. О. Шкляровский, П. К. Алексада, С. П. Попов — студенты выпуска 1893—1897 гг., старшее поколение учеников школы Вернадского.

В первые же годы XX в. количество учеников В. И., укрепивших кафедру и превративших ее в передовой минералогический центр страны, быстро возрастает. На кафедру приходят Н. И. Сургунов, В. В. Аршинов,

В.В. Карандеев, К. А. Ненадкевич, Л. Л. Иванов, П. П. Пилипенко; несколько позднее — Г. О. Касперович, и, наконец, в последние годы пребывания В. И. Вернадского в университете, — А. Е. Ферман, Н. А. Смольянинов, А. С. Уклонский, А. А. Твалчрелидзе. Они представляли разные направления в минералогии, разрабатывавшиеся В. И. Вернадским, — химическое, кристаллографическое, экспериментальное, генетическое, собственно описательно-минералогическое и т. д., создавая под руководством Владимира Ивановича новую минералогию, вскоре признанную всем научным миром. Привлеченные новым, прогрессивным учением о минералах, зародившемся в Московском университете, сюда приезжают учиться и начинающие молодые ученые, как, например, Я. В. Самойлов, приехавший из Одессы и навсегда связавший свою научную жизнь со школой Вернадского. В разное время и по разным причинам, но главным образом вследствие разгрома Московского университета в 1911 г. министром Кассо, почти все эти ученые покинули университет и многие из них (например, А. Е. Ферман) возглавили научные коллективы, другие стали профессорами в Крыму, на Украине, в Ташкенте и в других городах России, продолжая развивать научные школы Вернадского.

В. И. Вернадский с самого начала своей педагогической и научной деятельности отлично понимал ведущую роль минеральных собраний музея для научной и учебной работы. Получив, по свидетельству современников, коллекции Минерального кабинета в большом беспорядке, частично сваленными в ящики, Владимир Иванович провел большую работу по их восстановлению, работу весьма трудоемкую, так как этикетки были потеряны или перепутаны и только большая эрудиция Владимира Ивановича позволила довести эту работу до успешного конца.

Особенно много труда положили на организацию музея А. О. Шкляровский, С. П. Попов, Н. А. Смольянинов и другие ученики Владимира Ивановича. Не довольствуясь старыми университетскими коллекциями, В. И. Вернадский в начале 1900-х годов добивается передачи университету Румянцевского собрания минералов, также находившегося в запущенном состоянии. Разбор и приведение в порядок этого собрания продолжались многие годы и были обязанностью всех членов кафедры и студентов более молодого поколения, в том числе Н. А. Смольянинова.

Результатом этой большой работы было создание прекрасного нового университетского музея в большом зале, занимавшем почти всю правую часть старого здания и находившемся в непосредственном соседстве с Минеральным кабинетом, оснащенным современными приборами и приборами для самостоятельных занятий студентов. Экспозиции музея были организованы так, чтобы ознакомление с ними давало отчетливое представление о научных идеях, положенных В. И. Вернадским в основу преподавания. Они состояли из: а) систематической коллекции минералов, охватывающей около 1200 видов и разновидностей; б) коллекции отечественных минералов и горных пород; в) коллекции полезных ископаемых; г) коллекции кристаллов, показывающей законы и особенности кристаллизации минеральных веществ; д) коллекций, показывающих типичные парагенезисы в главных типах минералообразующих процессов; е) коллекции метеоритов; ж) коллекции минералов зарубежных стран. Если вспомнить, что к 1911 г. собрание достигло 30 000 образцов, то станет ясным значение этого, одного из лучших по тому времени, Минералогического музея России для создания передовой минералогической школы в стенах Московского университета.

Передовой ученый, В. И. Вернадский один из первых активно встал

на защиту права женщин на высшее образование. Он принимает непосредственное участие в так называемых коллективных уроках Общества воспитательниц и учительниц, заменившего с 1895 г. закрытые реакционным правительством Высшие женские курсы, читая там лекции по минералогии и кристаллографии. Вместе с другими прогрессивными профессорами он добивался отмены запрещения курсов, и когда в 1901 г. курсы были снова открыты, то в них, а позднее в университете им. Шанявского В. И. Вернадский и его ученики создали настоящий Минералогический кабинет, поставив преподавание минералогии на высокий уровень. Достаточно упомянуть, что, например, первый в мире курс геохимии был прочитан именно в университете Шанявского А. Е. Ферсманом в 1909 г. На Высших женских курсах преподавал и другой талантливый ученик Владимира Ивановича — кристаллограф и минералог В. В. Карандеев. Не удивительно, что и среди слушательниц Высших женских курсов были энтузиасты минералогии — Н. Д. Ревуцкая и А. И. Мисуна, О. М. Шубникова, Е. А. Гейман и др.

В настоящей краткой статье невозможно хотя бы сколько-нибудь полно осветить всю многогранную деятельность такого большого ученого, каким был Владимир Иванович Вернадский. Он жил для науки и в заветах служению ей воспитывал группировавшуюся вокруг него молодежь. Как самый заботливый пестун, выводил он на дорогу науки молодых ученых. Свидетельством этого является обширная (к сожалению, еще не опубликованная) переписка Владимира Ивановича с учениками, организация им публикаций их работ, создание трибуны для свободного научного обмена мнениями в виде Минералогического кружка. За время пребывания В. И. Вернадского в Московском университете его учениками (кафедрой минералогии) опубликовано 94 научных труда, отражающих специфику работы и методы подготовки молодых ученых к самостоятельным исследованиям. На занятиях Минералогического кружка, организованного в ноябре 1901 г., было сделано 47 докладов (до 1911 г.). Здесь впервые выступали А. Е. Ферсман, В. В. Аршинов и другие ныне широко известные ученые, и в этом же направлении, как прямо об этом писал А. Е. Ферсман, протекает впоследствии деятельность Минералогического кружка Академии наук, продолжавшаяся в Минералогическом музее Академии наук сначала в Ленинграде, а затем и в Москве.

Общая политическая обстановка в России после революционного подъема 1905 г. была настолько напряженной, что каждый честный ученый, деятель науки, искренне заботившийся о воспитании передовой молодежи, не мог не войти в конфликт с официальной властью. Передовые московские ученые, и в их числе В. И. Вернадский, активно выступали в защиту науки, свободы преподавания и автономии университета, отлично понимая, что наступившая в стране тяжелая политическая реакция направлена и против молодежи, студенчества. Над университетами, и в том числе над Московским, устанавливается строгий полицейский надзор, угнетавший как студенчество, так и профессию. Это вызывает страстный протест, не могший не разразиться взрывом.

Такой взрыв произошел весной 1911 г. по поводу, казалось бы, не имевшему прямого отношения к политическим требованиям. Смерть великого русского писателя Льва Толстого, взволновавшая всю Россию, тулая злоба официальной церкви и запрет «святейшего» синода хоронить Л. Н. Толстого по обрядам православной церкви, как еретика, вызвали волну демонстраций протеста. Возмущенные студенты Московского университета, выкрикивая нелестные для правительства и синода эпитеты, с пенем «Со святыми упокой» вышли на Моховую улицу. Вызванная кон-

ная полиция и жандармы загнали студентов во двор университета, окружили и заняли университетское здание. Ректорат университета в лице профессоров Мануйлова и Минакова, поддержанные Ученым советом университета, заявили резкий протест против незаконных действий полиции и потребовали ее удаления из университета. Через три дня последовало их увольнение по «третьему пункту» (политическая неблагонадежность) реакционным министром просвещения Кассо, и начался настоящий разгром Московского университета и вместе с тем и русской науки.

В знак протеста вместе с ректором университет покинули 21 профессор, 80 доцентов и более 100 преподавателей, в числе их и В. И. Вернадский. Вместе с Владимиром Ивановичем ушли его ученики Я. В. Самойлов, В. В. Карандеев, ушел и крупнейший кристаллограф Ю. В. Вульф. Несколько ранее университет покинул А. Е. Ферсман. Вскоре умерли оставшиеся в университете Г. О. Касперович (1912 г.) П. К. Алекса́т (1913 г.), А. О. Шкляровский (1912 г.), и центр русской минералогии, оказавший такое могучее влияние на развитие этой науки, оказался разрушенным. Болью и гневом дышит статья В. И. Вернадского «Разгром», напечатанная в газете «Русские ведомости» (№ 43 за 1911 г.): «Удар по высшей школе есть удар по центрам научной мысли и научного творчества науки... Над высшей школой проявлен эксперимент „твердой власти“». Он привел к неизбежному уходу из нее сотен преподавателей... К этому тяжелому шагу вынудило их убеждение в первенстве нравственных принципов... Уход был сделан еще при особом условии — при ясной уверенности в неизбежном наступлении лучших времен... Возрождение университета будет великим праздником русской науки. Оно связано с ростом национального самосознания. Этот день не за горами».

Не нужно сегодня доказывать нам, видящим новое здание Московского университета, пророческое значение и правдивость слов, написанных замечательным ученым и большим человеком почти 50 лет назад. Полицейский разгром не мог приостановить развитие русской науки. Ученики В. И. Вернадского в университетах страны внедряли научные идеи школы Вернадского — школы передовой русской и советской науки. В. И. Вернадский, еще в 1906 г. избранный академиком, переехал в Петербург, в Академию наук, где его энергией были созданы новые центры развития науки: Минералогический музей, преобразованный затем в институты: Геологических наук, Радиевый и Геохимический; Комиссия по изучению естественных производительных сил России (КЕПС); государственные экспедиции огромного научного и практического значения, объединяемые ныне Советом по изучению производительных сил при Академии наук (СОПС). Выросли и новые отрасли знания — геохимия, биогеохимия, радиогеохимия. Значение В. И. Вернадского для развития минералогии трудно переоценить, ибо не только в Советском Союзе, но и во всем мире современное развитие минералогии идет в значительной мере по путям, впервые намеченным Владимиром Ивановичем в Московском университете. «Он любил прошлое науки, ее настоящее, но больше всего он любил будущее, великое будущее науки... Поэтому в пантеоне советской науки имя В. И. Вернадского будет незабвенным, и наш народ, так любящий и ценящий науку, будет хранить всегда благодарную память об этом замечательном ученом». Так писал о Владимире Ивановиче его друг, президент Академии наук СССР Владимир Леонтьевич Комаров, провожая его в 1945 г. в последний путь.

И. В. ГИНЗБУРГ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА  
ГРАНИТНОЙ МАГМЫ, ВЕДУЩЕМ К ОБРАЗОВАНИЮ  
ЛИТИЕВЫХ ПЕГМАТИТОВ

В многочисленной литературе, посвященной вещественному составу гранитных пегматитов, рассматривается главным образом изменение содержания специфических минералов и химических элементов. Характеристике изменения содержания их главных составных частей, а именно кварца, полевых шпатов и остальных минералов, а также преобладающих окислов (или элементов) уделяется пока мало внимания. Вместе с тем известно, что появление новых минеральных парагенезисов находится в зависимости от изменения содержания главных окислов (или элементов). Это показывается ниже на примере гранитных пород и пегматитов северо-запада СССР.

1. В результате обработки количественно-минералогических подсчетов пегматитов в шлифах, штуфах и обнажениях (табл. 1) по способу, предложенному Б. М. Куплетским (1953), представилось возможным сопоставить пегматиты с основными разновидностями гранитоидов.

Микроклиновые, мусковитово-шерловые (мусковитовые) и сподуменовые пегматиты одного из районов северо-запада СССР по соотношению полевых шпатов<sup>1</sup> и их отношению к кварцу и другим минералам (рис. 1) соответствуют тоналитам, плагиогранитам, гранодиоритам, гранитам, аляскитам, реже — кварцевым сенитам и кварцевым диоритам. Из них микроклиновые пегматиты обычно соответствуют гранитам, аляскитам и кварцевым сенитам, т. е. разновидностям гранитоидов, наиболее богатым микроклином. Мусковитовые и мусковитово-шерловые пегматиты отвечают главным образом гранитам и гранодиоритам, т. е. разновидностям гранитоидов, менее насыщенным микроклином. Наконец, сподуменовые пегматиты, по тем же признакам, соответствуют тоналитам (гранодиоритам), т. е. разновидностям гранитоидов, обедненным микроклином или лишенным его.

Учитывая данные о возрастной последовательности пегматитов изученного района, отмечаем, что от ранних — микроклиновых пегматитов к мусковитовым и мусковитово-шерловым и далее к наиболее поздним — сподуменовым пегматитам убывает содержание микроклина (до незначительного в последних из них).

<sup>1</sup> Весь альбит относился к плагиоклазу, а не к плагиоклазу и частично к микроклину, как предложено Б. М. Куплетским.

Примеры минерального состава пегматитов изученного района  
(в объеме, %)

Минералы	Пегматиты													
	микроклиновые				мусковитово-шерловые						снодуневые			
Кварц . . . . .	36,9	37,7	30,0	23,4	38,3	35,7	27,7	31,0	29,7	35,6	43,0	48,9	33,3	24,4
Плагиоклаз . . . . .	50,5	44,0	29,7	13,3	61,0	28,2	37,0	30,3	20,3	19,5	22,0	40,0	39,7	21,5
Микроклин . . . . .	10,4	14,6	38,5	62,0	—	—	18,5	20,4	30,5	40,0	7,9	1,5	—	—
Мусковит . . . . .	0,8	1,7	1,3	0,4	—	35,6	7,5	15,2	15,0	3,5	14,5	6,7	10,2	3,5
Биотит . . . . .	—	1,5	0,5	—	—	—	—	—	4,5	—	—	—	—	—
Шерл . . . . .	—	—	—	0,6	0,7	—	9,3	3,1	—	1,4	3,9	—	0,5	—
Снодунен . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	2,9	15,3	50,6
Ортит . . . . .	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Эпидот . . . . .	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гранат . . . . .	—	—	—	0,3	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Апатит . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,2	—	1,0	—
Сумма . . . . .	100,0	100	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Группы гранитоидов* .	II	II	III	IV	I	I	III	III	III	III	II	I	I	I

\* Группы гранитоидов, которым соответствуют пегматиты по соотношению полевых шпатов: I — тоналиты, плагиограниты; II — граиодiorиты; III — граниты; IV — аляскиты

Для гранитоидных пород района (табл. 2) тем же способом определено возрастание содержания микроклина от ранних разновидностей к поздним, причем поздние разновидности гранитоидов менее обогащены микроклином, чем ранние разновидности пегматитов.

Таким образом, соотношение полевых шпатов в гранитных породах и пегматитах района обнаруживает следующие изменения (рис. 2). Сначала отмечается закономерное возрастание содержания микроклина от  $\frac{Mi}{Pl} = \frac{0}{100} - \frac{10}{90}$  (в ранних разновидностях гранитоидов) к  $\frac{Mi}{Pl} = \frac{30}{70} - \frac{60}{40}$  (в поздних разновидностях гранитоидов) и до  $\frac{Mi}{Pl} = \frac{80}{20} - \frac{100}{0}$  (в ранних разновидностях пегматитов), а затем происходит уменьшение его содержания до  $\frac{Mi}{Pl} = \frac{30}{70} - \frac{60}{40}$  и до  $\frac{Mi}{Pl} = \frac{10}{90} - \frac{30}{70}$  (в более поздних разновидностях пегматитов) и даже до  $\frac{Mi}{Pl} = \frac{0}{100} - \frac{10}{90}$  (в самых поздних — сподуменовых пегматитах)<sup>1</sup>. Из сделанных сопоставлений напрашиваются следующие выводы.

Закономерное возрастание содержания микроклина, характерное для последовательного хода кристаллизации гранитной магмы (вплоть до микроклиновых пегматитов) нарушается при переходе к мусковитовошерловым и затем к сподуменовым пегматитам. Процесс кристаллизации этих пегматитов отличается закономерным понижением содержания микроклина, до полного его исчезновения в соответствующих зонах сподуменовых пегматитов и появления некоторого его количества в стадии автометасоматоза.

Характерной особенностью изученных пегматитов района является незначительное проявление в них контактового взаимодействия. Количественно-минералогический состав пегматитов приконтактных зон обнаруживает две особенности. С одной стороны, они обогащены плагиоклазом, что связано с реакционными контактными процессами, (рис. 1, 5, 8), а с другой стороны, они местами обогащены кварцем, что связано с последующими процессами грейзенизации (рис. 1, 4).

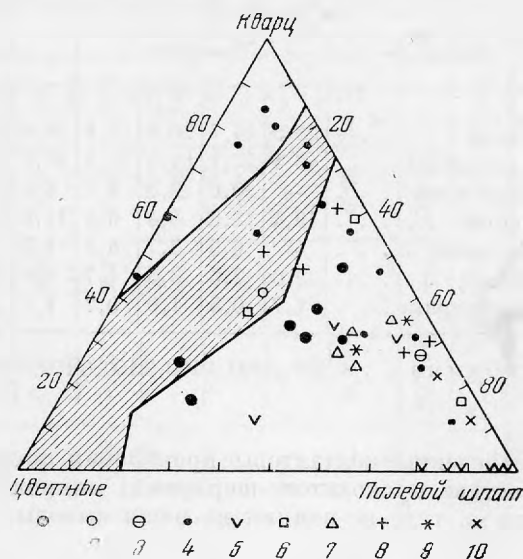


Рис. 1. Сводная диаграмма минерального состава пегматитов (на основе диаграмм Б. М. Куплетского, 1953), показывающая соответствие пегматитов разновидностям гранитных пород.

Сподуменовые пегматиты: 1 — тоналиты, плагиограниты; 2 — граниты; 3 — аляскиты (сподуменовые зоны); 4 — тоналиты, плагиограниты (аплитовидные зоны) и мусковитовые сланцы (сланцевые зоны); 5 — диориты и отчасти гранодиориты (зоны непосредственных контактов); мусковит-турмалиновые пегматиты: 6 — плагиограниты, тоналиты; 7 — граниты (внутренние зоны); микроклиновые пегматиты: 8 — гранодиориты, часть граниты (краевые зоны); 9 — граниты; 10 — аляскиты и кварцевые слениты (внутренние зоны)

<sup>1</sup> Только в некоторых образованиях стадии замещения обнаруживается местное развитие микроклина.

Таблица 2

Примеры минерального состава гранитоидных пород изученного района  
(в объемн. %)

Минералы	Тоналиты				Гранодиориты				Граниты			
Кварц . . . . .	28,5	24,7	20,6	25,9	33,9	36,2	32,4	36,9	30,8	34,3	27,2	21,4
Плагиоклаз . . . .	48,4	52,1	61,3	55,8	42,7	44,6	43,3	45,7	35,6	28,1	23,0	26,0
Микроклин . . . . .	—	0,6	2,5	5,7	6,3	10,3	11,2	6,4	15,5	24,4	45,0	46,2
Биотит . . . . .	19,4	13,8	8,4	6,0	11,6	4,7	3,2	6,6	10,1	4,9	2,8	1,9
Мусковит . . . . .	—	6,3	3,7	4,2	3,5	—	7,3	1,5	4,1	1,3	0,2	2,1
Эпидот . . . . .	2,0	2,0	2,5	1,7	0,8	2,2	0,5	1,2	2,2	6,2	1,2	—
Акцессорные . . . .	1,7	0,5	1,0	0,7	1,2	2,0	2,1	1,7	1,7	0,8	0,6	2,4
Сумма . . . . .	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Отмеченные контактовые проявления, по существу, не сказываются на общем составе мусковитово-шерловых, микроклиновых и сподуменовых пегматитов, т. е. не влияют на наши выводы.

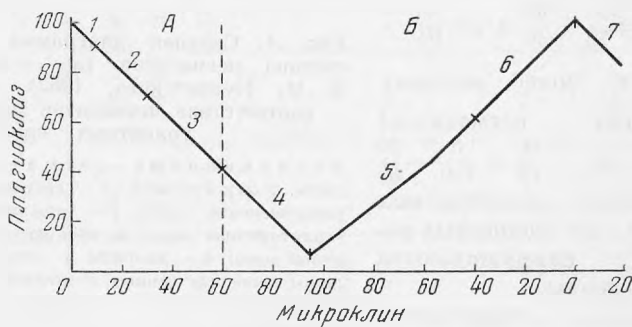


Рис. 2. График соотношения полевых шпатов в гранитоидах и пегматитах (по данным 85 количественно-минералогических подсчетов). Сумма полевых шпатов отнесена к 100; здесь, как и на рис. 1, весь альбит относится к плагиоклазу.

Цифры на графике обозначают: 1 — тоналиты; 2 — гранодиориты; 3 — граниты; 4 — микроклиновые пегматиты; 5 — мусковит-шерловые пегматиты; 6 — сподуменные пегматиты; 7 — замещающий комплекс сподуменных пегматитов.  
А — поле гранитоидов; Б — поле пегматитов.

2. При сравнении данных химических анализов гранитоидов и пегматитов изученного района (табл. 3) выявляется, прежде всего, перелом в соотношении в них щелочей. По мере следования от гранодиоритов к микроклиновым пегматитам происходит накопление калия. От микроклиновых пегматитов к литиевым пегматитам и в пределах последних отмечается понижение содержания калия. В графическом изображении процесс обогащения и последующего обеднения пород калием выглядит почти одинаково как для частных анализов литиевых пегматитов и ассоциирующихся



Примеры химического состава некоторых гранитоидов и пегматитов изученного района

Окислы	1		2		3		4		5		6		7	
	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	В. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	71,66	1194	75,57	1259	71,92	1198	73,90	1230	76,37	1272	72,50	1207	74,96	1248
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,36	005	0,21	003	0,11	001	0,17	002	0,06	001	Следы	000	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,22	139	12,87	126	14,47	142	14,30	140	13,32	130	17,04	167	15,40	151
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,29	008	1,07	007	1,44	009	0,79	005	0,70	004	0,07	001	0,49	003
FeO . . . . .	0,89	012	0,96	013	1,34	018	0,81	011	0,22	003	0,67	009	0,35	005
MgO . . . . .	0,38	010	0,43	010	0,70	017	0,32	007	0,17	005	0,22	005	0,05	001
MnO . . . . .	0,12	001	0,02	000	0,02	000	0,06	000	0,04	000	0,12	001	0,07	001
CaO . . . . .	1,11	020	1,24	021	2,34	042	1,35	024	0,62	011	1,10	020	0,45	008
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,27	037	2,62	042	3,50	056	2,96	048	3,20	052	3,26	053	4,18	068
K <sub>2</sub> O . . . . .	6,90	073	5,11	054	3,85	040	5,04	053	4,80	051	2,71	029	0,34	003
Li <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,39	047	2,19	073
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	—	Следы	—	0,11	000	0,02	000	—	—	0,25	002	0,28	002
BeO . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—	Следы	—
SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20	—	»	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,05	—	0,07	—	0,13	—	0,19	—	0,15	—	0,14	—	0,20	—
Потери при прок. . . . .	0,22	—	0,34	—	0,33	—	0,39	—	0,49	—	0,69	—	0,69	—
Сумма . . . . .	99,47	—	100,51	—	100,26	—	100,30	—	100,14	—	100,41	—	99,65	—
Анализы . . . . .	В. И. Влодавца		Автора		Автора		Автора		А. А. Чумакова		И. А. Матроз		Автора	

1, 2. — гранитные породы глубинного очага, вероятно, родоначального для гранитов, ассоциирующихся со сподуменовыми пегматитами; 3, 4, 5 — граниты, ассоциирующиеся со сподуменовыми пегматитами; 6, 7 — сподуменовые пегматиты.

с ними гранитоидов изученного района (рис. 3), так и для средних составов гранитов и пегматитов северо-запада СССР (рис. 4).

Главнейшие черты химизма гранитных пегматитов показаны А. Е. Ферманом (1941) в цифрах кларков породообразующих элементов на примере гранитных пород и пегматитов Урала. Для северо-запада СССР также представляется возможным рассмотреть некоторые особенности химизма гранитных пород и связанных с ними пегматитов (по данным средних химических составов, вычисленных как средние арифметические, табл. 4).

Сопоставление среднего гранодиорита, гранита, микроклинового пегматита и литиевого пегматита обнаруживает следующую направленность

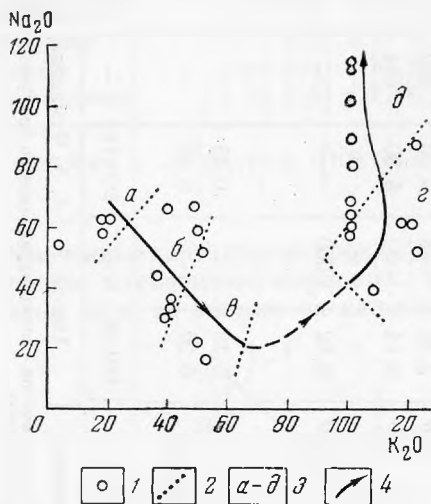


Рис. 3. График соотношения щелочей в литиевых пегматитах и ассоциирующихся с ними гранитоидов.

1 — содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в молекулярных количествах (по данным химических анализов); 2 — примерные границы разновидностей горных пород; 3 — горные породы (а — тоналиты, б — гранодиориты, в — граниты, г — сподуменовые пегматиты, д — лепидолитосподуменовые пегматиты); 4 — кривая изменения соотношения щелочей в процессе последовательного образования горных пород

При переходе к литиевым пегматитам обнаруживается уменьшение содержания тех окислов, количество которых ранее увеличивалось, и наоборот, увеличивается содержание тех окислов, количество которых прежде уменьшалось. Кроме того, появляются некоторые специфические окислы. Вместе с тем по соотношению глинозема, щелочей и извести все эти породы относятся к плюмазитовому ряду.

Одна из особенностей химического состава литиевых пегматитов состоит в пониженном, по сравнению с гранитами, и в повышенном, по сравнению с микроклиновыми пегматитами, содержании  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ , при повышенном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и присутствии  $\text{Li}_2\text{O}$  (рис. 5). Эти изменения валового химического состава сочетаются с широко распространенным в породообразующих минералах литиевых пегматитов

изменения содержания окислов (в молекулярных количествах, табл. 4). От гранодиорита к микроклиновому пегматиту возрастает содержание кремнезема и калия, но падает содержание натрия. В литиевом пегматите — самое низкое содержание калия, кремнезема меньше, чем в граните, а натрия больше, чем в гранодиорите. Содержание глинозема и воды (потери при прокаливании) падает от гранодиорита к граниту, а затем возрастает в направлении к литиевому пегматиту. Содержание железа и магния падает от гранодиорита к микроклиновому пегматиту, но несколько возрастает в литиевых пегматитах. От гранодиорита к литиевому пегматиту содержание кальция постепенно понижается, отношение же натрия к калию по мере перехода от гранодиорита к литиевому пегматиту изменяется на обратное. В литиевом пегматите присутствуют литий, рубидий, цезий и отмечается повышенное количество фосфора.

В целом, в изменении содержания окислов наблюдается следующая картина (рис. 5): большая часть их закономерно изменяется по мере перехода от гранодиоритов к гранитам и далее к микроклиновым пегматитам.

Таблица 4

## Средний химический состав гранитов и пегматитов северо-запада СССР

Оксиды	1		2		3		4	
	Вес. %	Молек. коллич.	Вес. %	Молек. коллич.	Вес. %	Молек. коллич.	Вес. %	Молек. коллич.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	67,98	1131	72,87	1213	73,72	1227	72,19	1202
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,32	004	0,18	003	—	—	0,01	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,25	159	14,59	143	15,14	148	16,79	165
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,36	009	0,99	006	0,33	002	0,83	005
FeO . . . . .	1,86	026	1,14	015	—	—	0,44	006
MnO . . . . .	0,07	001	0,03	000	—	—	0,08	001
MgO . . . . .	1,16	028	0,48	011	0,26	006	0,35	009
CaO . . . . .	2,78	049	1,76	031	1,25	021	0,68	012
Na <sub>2</sub> O . . . . .	4,49	073	3,54	056	3,27	053	4,81	077
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,07	033	3,85	040	5,51	058	1,12	012
Li <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	—	1,22	041
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,03	—	0,02	—	—	—	0,21	001
Rb <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,18	001
Cs <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,38	001
Потери при прок.	0,63	—	0,55	—	0,52	—	0,71	—
Сумма . . . . .	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00	—
Количество анализов . . . . .	22	—	35	—	50	—	12	—

1 — гранодиорит с Кольского полуострова и из Карелии; 2 — гранит с Кольского полуострова и из Карелии; 3 — микроклиновый керамический пегматит из Карелии; 4 — литиевый редкометалльный пегматит с Кольского полуострова.

(сподумене, слюдах, турмалинах и др.) изоморфным замещением Mg и Fe на Li и Al по типу  $2Mg(Fe^{2+}) \rightarrow LiAl$ .

Другой особенностью химического состава литиевых пегматитов является пониженное содержание K<sub>2</sub>O, повышенное содержание Na<sub>2</sub>O при несколько пониженном количестве SiO<sub>2</sub> по сравнению с микроклиновыми пегматитами и с гранитами.

Сравнивая между собою средние составы разновидностей литиевых пегматитов: сподуменовых (табл. 5, анализ 1) и лепидолито-сподуменовых (табл. 5, анализ 2), обнаруживаем некоторые различия между ними: в более поздних лепидолито-сподуменовых пегматитах (анализ 2) убывает содержание SiO<sub>2</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O и отчасти Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, но возрастает содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и особен-

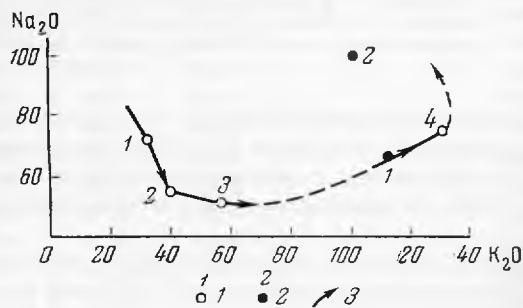


Рис. 4. График соотношения щелочей в пегматитах и гранитных породах северо-запада СССР (по данным средних составов).

Содержание Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в молекулярных количествах: 1 — для гранитоидов и пегматитов Кольского полуострова и Карелии (номера у кружков соответствуют номерам табл. 4); 2 — для разновидностей литиевых пегматитов Кольского полуострова (номера у кружков соответствуют номерам табл. 5); 3 — кривая изменения отношения щелочей

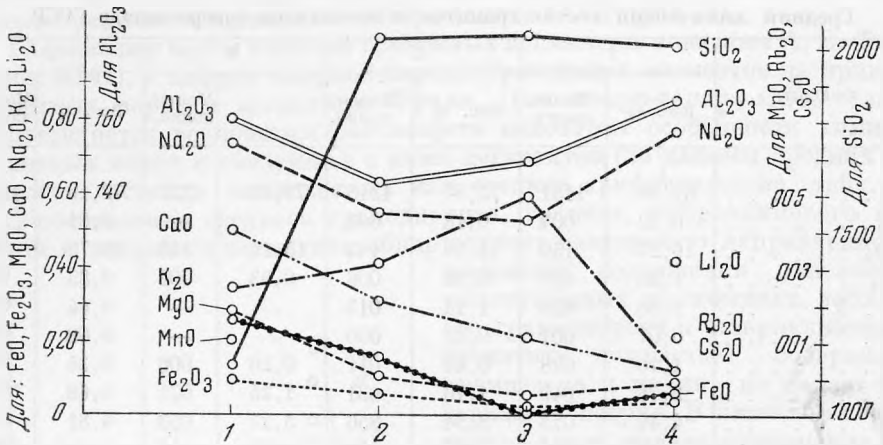


Рис. 5. Диаграмма изменения состава гранитной магмы, ведущего к образованию литиевых пегматитов.

На оси ординат даны молекулярные количества окислов. На оси абсцисс на равном расстоянии друг от друга показаны горные породы: 1 — гранодиориты; 2 — граниты; 3 — микроклиновые пегматиты; 4 — литиевые пегматиты (см. табл. 5)

Таблица 5

Средний химический состав разновидностей литиевых пегматитов изученного района

Окислы	Вес. %		Молек. колич.		Параметры (по Заварицкому)	
	1*	2	1	2		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	72,82	71,43	1242	1189		
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,01	0,01	000	000	a	17,0 17,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,94	16,62	166	163	c	0,9 0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,75	0,94	004	006	e	4,2 4,4
FeO . . . . .	0,61	0,11	008	001	s	77,9 77,6
MgO . . . . .	0,31	0,44	007	011		
MnO . . . . .	0,10	0,04	001	000	a'	60,6 62,7
CaO . . . . .	0,81	0,44	014	008	f'	27,3 19,4
Na <sub>2</sub> O . . . . .	4,05	6,35	065	102	m'	12,1 17,9
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,51	0,34	016	003		
Li <sub>2</sub> O . . . . .	1,51	0,64	050	021	n	50 76,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,20	0,24	001	001	φ	15,2 17,9
Rb <sub>2</sub> O . . . . .	—	0,54	—	003	Q	20,9 19,7
Cs <sub>2</sub> O . . . . .	—	1,17	—	004		
Потери при прок. . . .	0,38	0,69	—	—		
Сумма . . . . .	100,0	100,0	—	—		

1 — сподуменовые пегматиты; 2 — лепидолито-сподуменовые пегматиты.

\* Rb и Cs не определялись, так как эти пегматиты почти не содержат специфических Rb-Cs-содержащих минералов.

\*\* Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O при пересчете объединены со щелочами.

но  $\text{Na}_2\text{O}$  по сравнению с более ранними сподуменовыми пегматитами (анализ 1). Главное отличие лепидолито-сподуменовых пегматитов от сподуменовых состоит в пониженном содержании  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  и в повышенном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Согласно пересчетам по методу А. Н. Заварицкого (1944), от гранодиоритов к литиевым пегматитам падает «известковистость» ( $c$ ), от гранодиоритов к микроклиновым пегматитам — «основность» ( $b$ ), возрастающая

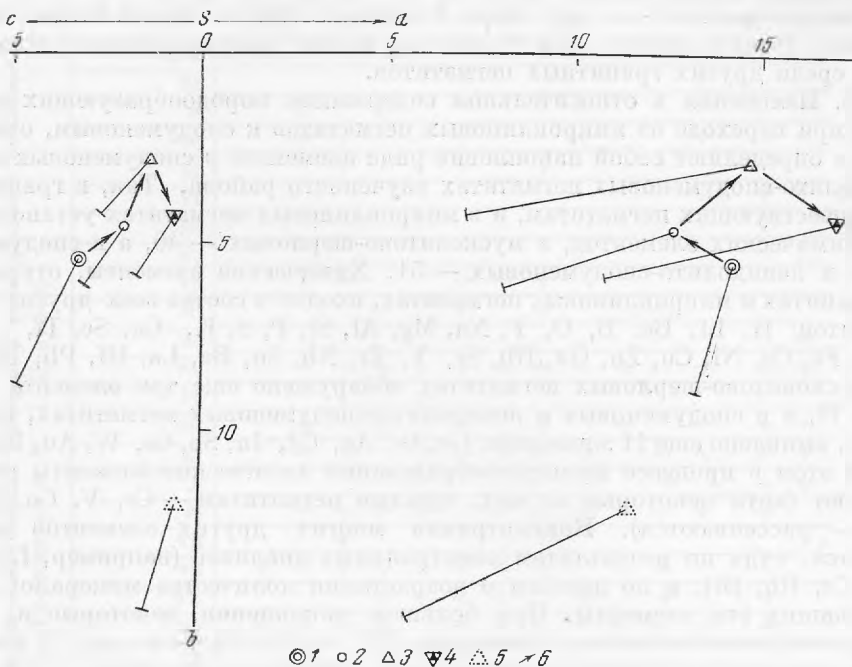


Рис. 6. Петрохимическая диаграмма (по А. Н. Заварицкому, 1944).

1 — гранодиориты; 2 — граниты; 3 — микроклиновые пегматиты; 4 — литиевые пегматиты, в которых литий пересчитан со щелочами, исходя из принадлежности его к щелочным металлам; 5 — они же, но литий объединен с магнием (принимая во внимание, что в кристаллических решетках породообразующих минералов — сподумене, слюдах, турмалине и других — литий занимает места магния и железа); 6 — направленность дифференциации (использованы данные средних составов горных пород, см. табл. 4).

затем в литиевых пегматитах; «щелочность» ( $a$ ) характеризуется неустойчивостью. В числовых характеристиках (табл. 5) выступает большая основность ( $b$ ) и щелочность ( $a$ ) лепидолито-сподуменовых пегматитов и их меньшая известковистость ( $c$ ) и кислотность ( $s$ ) по сравнению со сподуменовыми.

Развитие процесса магматической дифференциации наглядно изображается на диаграмме Заварицкого (рис. 6). Переходами от гранодиоритов (рис. 6, 1) к гранитам (рис. 6, 2) и далее к микроклиновым пегматитам (рис. 6, 3) отмечен нормальный ход этого процесса. При переходе от калиевых — микроклиновых пегматитов (рис. 6, 3) к литиевым (рис. 6, 4), процесс приобретает несколько иную направленность (особенно резко выраженную в случае объединения  $\text{Li}_2\text{O}$  с  $\text{MgO}$  при расчете среднего анализа (рис. 6, 5).

Отмеченное (рис. 3, 4, 5, 6) изменение направленности процесса дифференциации показывает, что отчетливо выраженная тенденция нако-

пления калия в расплаве, достигнув определенного предела (в микроклиновых пегматитах), прекращается и сменяется тенденцией накопления других щелочных металлов, в первую очередь лития (в сподуменовых пегматитах), а затем натрия, рубидия и цезия (в лепидолито-сподуменовых пегматитах). Именно этими обстоятельствами, очевидно, объясняется геохимическое различие между микроклиновыми гранитами и микроклиновыми пегматитами, с одной стороны, и разнообразными типами литиевых пегматитов — с другой (А. Гинзбург, 1955), а также четкая химическая обособленность всей группы литиевых (натро-литиевых) пегматитов среди других литиевых пегматитов.

3. Изменения в относительном содержании породообразующих окислов при переходе от микроклиновых пегматитов к сподуменовым, очевидно, и определяют собой накопление ряда элементов в сподуменовых и лепидолито-сподуменовых пегматитах изученного района. Так, в гранитах, предшествующих пегматитам, и в микроклиновых пегматитах установлено 37 химических элементов, в мусковитово-шерловых — 40, а в сподуменовых и лепидолито-сподуменовых — 51. Химические элементы, открытые в гранитах и микроклиновых пегматитах, входят в состав всех других пегматитов: H, Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Hf, Pb, Th, U; в мусковитово-шерловых пегматитах обнаружено еще три элемента: Mo, Ta, Tl, а в сподуменовых и лепидолито-сподуменовых пегматитах, кроме того, выявлено еще 11 элементов: Ge, As, Ag, Cd, In, Sb, Cs, W, Au, Bi, Ce. При этом в процессе пегматитообразования химические элементы не исчезают (хотя некоторые из них, чуждые пегматитам — Cr, V, Co, Ni и др. — рассеиваются). Концентрация многих других элементов повышается, судя по результатам спектральных анализов (например, Li, Be, Tl, Cs, Rb, Bi), и по данным о возрастании количества минералов, содержащих эти элементы. При большем накоплении некоторые из них образуют самостоятельные минералы (Li, Au, Zn, Cs, Be и др.). В восьми «проходящих» и в шести специфических минералах гранитов и пегматитов 112 спектральными анализами найдено 38 химических элементов: Li, Be, F, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th (табл. 6). Остальные элементы определены различными методами, а также по химическому составу минералов (например, вольфрамит, молибденит, F и H — в слюдах, O — в окислах и силикатах и т. п.).

4. Весь имеющийся цифровой материал по вещественному составу пегматитов изученного и других районов северо-запада СССР подтверждает установленные ранее А. Е. Ферсманом (1941) и А. И. Гинзбургом (1955) характерные черты состава микроклиновых, шерлово-мусковитовых и натро-литиевых пегматитов.

Точно так же на конкретных примерах изменения валового содержания породообразующих минералов и отдельных окислов, в частности — окислов щелочных металлов, в ходе развития процесса образования гранитов и пегматитов несколько дополняется приведенная А. И. Гинзбургом (1955) геохимическая последовательность смены одних щелочей другими. По нашим данным, суммарная концентрация щелочей от гранитов до литиевых пегматитов происходит в следующем порядке:

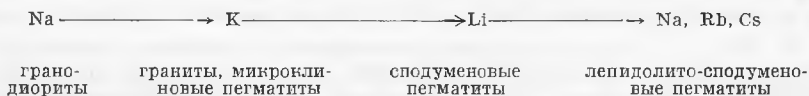


Таблица 6

Список химических элементов, открытых в изученных минералах спектральным анализом  
(Аналитики Н. Н. Колесников и П. В. Лизунов)

Минералы	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ag	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Hf	Ta	Tl	Pb	Bi	Th	CaF <sub>2</sub>	Количество анализов минералов *														
																																							a	б	в	г	д	е	ж								
																																							Кварц . . . . .			+	+	+	+			+		+			+
Плагиоклаз . .		+	+	+	+	+		+	+		+	+		+	+			+		+		+		+	+		+		+						+	+							2	2	2	2	4	—	12				
Микролин . . .	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+			+		+	+					+			+					+	+									2	4	2	2	3	—	13			
Турмалин . . .	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+			+	+		+							+	+								1	3	3	—	11	2	20			
Гранат . . . . .		+		+	+	+			+	+	+	+		+	+		+		+	+		+	+		+	+		+							+									1	3	—	2	1	—	7			
Мусковит . . .	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+		+		+	+		+	+	+					+	+										2	4	3	3	3	—	15		
Биотит . . . .	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+		+		+	+		+		+						+											2	2	—	—	—	—	4	
Лепидолит . .	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+			+		+	+		+	+		+		+	+					+	+										—	—	—	—	3	—	3		
Апатит . . . . .		+		+	+	+	+	+	+		+			+	+	+		+	+	+		+	+		+	+		+		+					+	+										2	—	2	2	1	—	7	
Сподумен . . .	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+			+		+		+		+	+		+		+																—	—	—	4	4	—	8		
Берилл . . . .	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+			+	+	+		+		+	+		+		+						+											—	—	—	2	2	—	4	
Циркон . . . .	+	+		+	+				+	+	+			+	+			+		+		+		+	+		+			+					+	+	+										1	—	—	—	1	—	2
Танталит-колумбит . .		+		+	+	+			+		+			+	+			+	+			+		+	+		+		+						+											—	—	1	—	1	—	2	
Касситерит . .	+		+	+	+				+	+	+			+									+	+		+	+		+							+	+									—	—	—	—	1	—	1	

\* а — гранит; б — микроклиновый пегматит; в — шерловый пегматит; г — сподуменовый пегматит; д — лепидолито-сподуменовый пегматит; е — кварцевые жилы; ж — общее количество анализов.

Все изложенное об изменении минералогического и химического состава горных пород от гранодиоритов к литиевым пегматитам позволяет сделать следующее заключение.

1. Литиевые пегматиты, относящиеся к производным гранитной магмы, не являются непосредственным продуктом ее дифференциации.

2. Постепенная эволюция гранитного расплава, выражающаяся в обогащении его калием и кремнием, завершается образованием микроклиновых пегматитов.

3. Появлению обогащенных литием расплавов предшествовало резкое изменение в соотношении химических элементов, вызванное прежде всего прекращением концентрации калия вследствие кристаллизации микроклиновых пегматитов (или отделения их расплава).

4. Образование богатого литием пегматитового расплава связано с существенным отличием химизма оставшейся порции гранит-пегматитового расплава.

5. Процесс накопления лития, достигший наивысшего значения в сподуменовых пегматитах, получает в лепидолито-сподуменовых пегматитах обратную направленность. Вместе с тем сохраняется обычная тенденция к понижению содержания калия, кальция, силиция, зато натрий концентрируется в больших количествах.

6. Отмеченные изменения в соотношениях главных петрогенных элементов, очевидно, и создают благоприятную обстановку для концентрации сначала лития, а затем рубидия, цезия и других редких элементов в пегматитовом расплаве, а также для появления специфических минералов, содержащих эти элементы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов.— Труды Минер. музея АН СССР, № 7, 1955.  
Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. Изд-во АН СССР, 1944.  
Куплетский Б. М. Количественно-минералогический состав гранитоидов. В кн.: «Вопросы петрографии и минералогии», т. I. М., Изд-во АН СССР, 1953.  
Ферсман А. Е. Пегматиты, т. I. 3-е переработ. и дополн. изд. М., Изд-во АН СССР, 1941.



А. А. ГОДОВИКОВ

О ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ  
МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СКУТТЕРУДИТА  
ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

В литературе данные относительно связи между химическим составом минералов группы скуттерудита и параметром их решетки крайне скудны. Впервые такие сопоставления сделаны сравнительно недавно Холмсом (Holmes, 1947) и проведены преимущественно на синтезированных им соединениях. Однако Холмс не приводит результатов химического анализа этих соединений, а ограничивается только указанием пропорций исходных элементов, взятых для синтеза. Кроме того, он отмечает, что во всех полученных соединениях отношение  $\frac{As + S}{Me}$ , где  $Me = Co + Ni + Fe$ , было выше 2,6. Помимо искусственных соединений, им был определен параметр решетки для шести образцов минералов этой группы, анализы которых были известны.

Учитывая эти шесть анализов и результаты исследования искусственных соединений, он пришел к выводу, что параметр решетки соединений группы скуттерудита зависит от отношения атомов металлов в них (Co : Ni : Fe) и увеличивается по мере уменьшения роли кобальта в их составе. Однако вывод этот был чисто качественным. Холмсу не удалось также установить влияние на параметр решетки пропорции  $\frac{As + S}{Me}$  каждого из образцов.

Кроме данных Холмса, совсем недавно С. Т. Бадаловым и П. Л. Прихидько (1956) опубликован химический анализ минерала, который они относили к хлоантиту. Автор приводит также параметр решетки этого минерала.

Данные Холмса, Бадалова и Прихидько приведены в табл. 1. Из нее видно, что как в природных, так и в искусственных соединениях указанная выше закономерность выдерживается почти на всех образцах: с уменьшением относительной роли кобальта в их составе параметр возрастает. Исключение составляет лишь один образец (№ 7), имеющий слишком высокий параметр по сравнению с тем, который можно было бы ожидать, исходя из отношения в нем Co : Ni : Fe. Однако данные для этого образца, по-видимому, недостаточно надежны. Он имеет слишком низкое отношение  $\frac{As + S}{Me}$ . Кроме того, Холмс производил определение параметров для образцов, проанализированных ранее. В этом случае также могла вкратиться ошибка за счет неоднородности образца и несовпадения

Химический состав и параметры решетки минералов группы скуттерудита

№ п/п	Содержание в вес. %					Прочие компоненты вес. в %	Сумма	As + S Mc	Co : Ni : Fe			Анализ	Параметр решетки в Å	Примечание
	Co	Ni	Fe	As	S				Co	Ni	Fe			
а) Природные соединения														
1	20,18	0,41	1,84	76,38	1,50		100,01	2,83	90,8	0,5	8,7	Уокер	8,190	Темискаминг Майн, Кобальт, Онтарио (Walker, 1924), параметр определен Холмсом.
2	16,54	4,10	1,42	76,41	1,20	Cu — 0,05	100,08	2,81	74,7	18,6	6,7	Элльсворт	8,194	Эльдорадо Майн, Большое Медвежье озеро (Spence, 1932); параметр определен Холмсом.
3	10,98	5,14	5,82	75,30	—	Нерастворимый остаток — 1,44	98,68	2,66	49,3	23,2	27,5	Файрчайлд	8,222	Горас Портер Майн, Гунисон, Колорадо (Short, 1930); параметр определен Холмсом.
4	5,13	11,12	2,64	67,37	—	Pb—следы; Ag — 8,38; Cu — 1,04	99,20	2,78	26,9	58,5	14,6	Уоллер и Мозес	8,257	Баллард Пик, Грант, Нью-Мексико (Short, 1930); параметр определен Холмсом.
5	5,2	14,96	4,78	70,49	3,56	Sb — 0,78	99,78	2,64	27,7	45,3	27,0	П. Л. Прихидько	8,26	Кургашиякан, Узбекская ССР (Бадалов и Прихидько, 1956). При расчете As + S : Mc и Co : Ni : Fe вся S связана в герсдорфит
6	4,5	15,2	3,5	75,4	Нет	Cu — 0,7; Bi — нет; нерастворимый остаток — нет	99,30	2,46	19,2	65,1	15,7	Файрчайлд	8,294	Шнессберг, Саксония Short, 1930); параметр определен Холмсом
7	15,83	15,07	3,69	63,42	»	Bi — 0,86; нерастворимый остаток — 0,32	99,19	1,43	45,4	43,4	11,2	Фахей	8,303	То же
б) Искусственные арсениды, полученные Холмсом														
8	—	—	—	—	—		—	—	100	—	—		8,188	Приведены данные только для гомогенных продуктов
9	—	—	—	—	—		—	—	90	—	10		8,189	
10	—	—	—	—	—		—	—	75	—	25		8,193	
11	—	—	—	—	—		—	—	70	15	15		8,194	
12	—	—	—	—	—		—	—	75	25	—		8,207	
13	—	—	—	—	—		—	—	33,3	33,3	33,3		8,232	
14	—	—	—	—	—		—	—	50	50	—		8,253	

исходного материала, использованного для определения параметра решетки с тем, который был взят для определения химического состава.

Других определений параметра решетки для проанализированных образцов минералов группы скуттерудита найти не удалось.

В нашем распоряжении имелся ряд образцов минералов этой группы, для которых были произведены химические анализы и установлены параметры решетки. Для некоторых были определены также удельные веса. Полученные результаты сведены в табл. 2, образцы в которой расположены так же, как и в табл. 1 — в порядке, соответствующем постепенному увеличению параметра решетки<sup>1</sup>.

Исследованные образцы были подвергнуты также спектральному анализу (табл. 3). Было установлено, что, помимо элементов, определенных химическим путем, никаких других примесей в заметном количестве в исследованных образцах нет.

Из таблицы 2 видно, что содержание основных компонентов в образцах подвержено значительным колебаниям. Так, содержание кобальта изменяется от 60,4 до 26,6% от общей суммы атомов металлов, никеля — от 67,1 до 31,6%, железа — от 5,0 до 13,4%. Отношение  $\frac{As + S}{Me}$  изменяется от 2,79 до 3,06. Кроме того, в некоторых образцах обнаружены заметные примеси висмута и сурьмы.

По химическому составу все наши образцы близки к формуле  $MeAs_3$ , т. е. к обычно приводимой формуле скуттерудита. Однако, в отличие от последнего, все они обнаруживают в отраженном свете характерную зональность и поэтому должны были бы быть отнесены к шмальтину или хлоантиту, для которых одним из характернейших признаков является наличие зональности (Ramdohr, 1955).

Среди имевшихся образцов были как относительно обогащенные кобальтом, т. е. такие, которые должны быть отнесены к шмальтину, например обр. 75, так и относительно обогащенные никелем, которые, по установившейся традиции, следовало бы отнести к хлоантиту, например обр. 2403. Однако существенной разницы между ними при наблюдении под микроскопом установить не удалось.

Исследование образцов методом Дебая позволило обнаружить у всех их сходную структуру. На всех дебаеграммах присутствовали линии с близкими межплоскостными расстояниями и интенсивностями. По этим признакам, как и следовало ожидать на основании имеющихся в литературе данных (Oftedal, 1928; Peacock a. Berry, 1940; Harcourt, 1942; Holmes, 1947), они близки к скуттерудиту. Однако величина параметра решетки у различных образцов различна и колеблется от 8,207 до 8,294 кХ, а с учетом данных других авторов — от 8,190 до 8,303 кХ.

Как видно из табл. 2, и в этом случае выдерживается та же закономерность в изменении параметра решетки от отношения  $Co : Ni : Fe$ , хотя иногда и намечаются некоторые отклонения от нее.

Преыдущими исследованиями было установлено, что зональные минералы группы скуттерудита состоят из двух различных по составу компонентов, из которых один легче растворяется азотной кислотой (Vollhardt, 1888; Walker, 1925; Orsel et Jou ravy, 1935) и легче окисляется (Beutell u. Lorenz, 1915; Яхонтова и др.; Годовиков и Кудрякова, 1958), а другой — труднее. Основное различие между этими компонентами заключается в их химическом составе — один из них богаче кобальтом и по своим свойствам близок к скуттерудиту, другой содержит больше никеля.

<sup>1</sup> Образцы 2404, 2406, 2407, 2408 представляют собой остатки от растворения обр. 2403 в различных реактивах (подробнее см. ниже).

## Химический состав и параметры решетки минералов группы скуттерудита

№ п/п <sup>1</sup>	№ образца	Содержание в вес. % <sup>2</sup>					Прочие компоненты	Сумма	As+S Me	Уд. вес. <sup>3</sup>	Co : Ni : Fe			Аналитик	Параметр решетки в Å <sup>4</sup>
		Co	Ni	Fe	As	S					Co	Ni	Fe		
15	75	13,52	7,05	1,69	77,51	0,83	CaO — следы; MgO — нет; Sb — 0,07	100,67	2,79	6,70	60,4	31,6	8,0	В. А. Кудрякова	8,207
16	2296	9,97	8,30	2,68	75,27	0,20	Bi — 0,038; Sb — 0,28	96,74	2,82	6,67	47,2	39,4	13,4	»	8,228
17	2402	10,32	7,82	2,26	75,50	1,44	Bi — 0,039; Sb — 0,29; нераств. остаток — 1,93	99,63	3,02	6,54	50,2	38,2	11,6	»	8,236
18	3167	9,48	9,85	1,00	75,90	1,15	Bi — 0,014; Sb — 0,30; нераств. остаток — 0,13	97,11	3,03	—	46,4	48,4	5,2	»	8,242
19	2253	10,62	9,05	1,61	75,67	1,77	Bi — 0,01; Sb — 0,19; нераств. остаток — 0,41	99,33	2,93	6,55	49,6	42,5	7,9	А. А. Годовиков	8,244
20	2138	7,58	11,59	2,19	74,72	1,53	Bi — 0,45; Sb — 0,25; нераств. остаток — 0,40	98,41	2,86	—	35,2	54,1	10,7	А. А. Годовиков и Л. Ганзеева	8,252
21	2036	8,58	9,76	1,68	72,61	0,96	CaO — 1,72; MgO — следы; Sb — 0,41; Bi — 0,08; H <sub>2</sub> O <sup>±</sup> — 2,70; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,20; нераств. остаток — 0,29	99,05	2,92	—	42,6	48,6	8,8	В. А. Кудрякова	8,254
22	2025	7,26	10,71	1,51	67,32	1,61	CaO — 5,72; Sb — 0,04; H <sub>2</sub> O <sup>±</sup> — 1,77; нераств. остаток — 0,12; CO <sub>2</sub> — много (4,49) <sup>5</sup>	96,06 (100,55) <sup>6</sup>	2,85	—	37,0	54,9	8,1	»	8,260
23	3082	8,80	10,66	0,98	77,87	0,86	Bi — 0,012; Sb — 0,24; нераств. остаток — 0,19	99,61	3,06	6,53	42,8	52,1	5,0	»	8,265
24	2120	7,56	11,47	1,38	77,26	0,69	Bi — 0,003; нераств. остаток — 0,21	98,57	3,02	—	36,8	56,1	7,1	»	8,271
25	2406	6,85	12,45	1,70	77,28	0,62	Sb — 0,08; H <sub>2</sub> O <sup>±</sup> — 0,50; нераств. остаток — 0,21	99,69	2,93	—	32,4	59,1	8,5	»	8,284
26	2408	6,45	12,71	1,28	75,60	0,77	Bi — следы; Sb — 0,06; нераств. остаток — 0,33	97,20	2,96	6,52	31,4	62,1	6,5	А. А. Годовиков	8,286
27	2404	6,30	13,50	1,68	77,58	0,83	Bi — следы; Sb — 0,01; нераств. остаток — 0,30	100,20	2,89	—	29,1	62,7	8,2	В. А. Кудрякова	8,288
28	2407	5,67	13,83	1,27	76,84	0,76	Bi — следы; Sb — 0,06; нераств. остаток — 0,33	98,76	2,96	—	27,1	66,5	6,4	А. А. Годовиков	8,291
29	2403	5,61	14,07	1,26	77,68	0,59	Bi — 0,003; Sb — 0,06; нераств. остаток — 0,12	99,39	2,95	6,54	26,6	67,1	6,3	В. А. Кудрякова	8,294

<sup>1</sup> Порядковые номера — продолжение таковых в табл. 1.<sup>2</sup> Методика химического анализа описана ранее (Годовиков, Кудрякова 1958).<sup>3</sup> Все определения плотности произведены автором пикнометрическим способом с использованием бромформа.<sup>4</sup> Методика рентгеновского анализа кратко описана в нашей работе 1958 г.<sup>5</sup> В скобках приведена величина, высчитанная из расчета, что весь кальций, установленный анализом, входит в состав кальцита и связан с CO<sub>2</sub>.<sup>6</sup> В скобках сумма с учетом содержания в образце CO<sub>2</sub>, входящей в состав кальцита (см. прим. <sup>5</sup>).

Таблица 3

## Результаты спектрального анализа минералов группы скуттерудита

№ образца	Co	Ni	Fe	As	Sb	Bi	Cu	Zn	Ag	Si	Al	Ca	Mg	Mn
75	≥1,0	≥1,0	≥1,0	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,1—1,0	Следы	0,01—0,1	0,05—0,5	0,05—0,5	0,01—0,1	0,05—0,5
2296	>1,0	>1,0	≥1,0	>10,0	≥1,0	0,1—1,0	0,05—0,5	Нет	0,001—0,01	Есть	0,001—0,01	0,001—0,01	0,01—0,1	Нет
2402	≥1,0	>1,0	0,1—1,0	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,001—0,01	»	0,001—0,01	»	0,001—0,01	0,001—0,01	0,001—0,01	»
3167	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,1—1,0	0,05—0,5	≥1,0	»	0,005—0,05	0,01—0,1	0,05—0,5	0,005—0,05	0,005—0,05	»
2253	≥1,0	≥1,0	≥1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,05—0,5	»	0,001—0,01	0,01—0,1	0,005—0,05	0,005—0,05	0,005—0,05	0,005—0,05
2138	>1,0	>1,0	0,1—1,0	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,05—0,5	»	0,005—0,05	Есть	Мало	0,1—1,0	0,01—0,1	0,01—0,1
2036	>1,0	>1,0	0,05—0,5	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,001—0,01	»	Следы	»	»	0,1—1,0	0,01—0,1	0,05—0,5
2025	>1,0	≥1,0	~1,0	>10,0	0,1—1,0	0,05—0,5	0,05—0,5	0,01—0,1	0,001—0,01	0,05—0,5	0,1—1,0	>1,0	0,01—0,1	0,05—0,5
3082	>1,0	>1,0	≥1,0	>10,0	≥1,0	0,1—1,0	0,001—0,01	Нет	Следы	Есть	Есть	0,001—0,01	0,01—0,1	Нет
2120	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,01—0,1	»	»	0,01—0,1	0,05—0,5	0,005—0,05	0,005—0,05	»
2406	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,005—0,05	0,001—0,01	»	»	Есть	0,001—0,01	0,001—0,01	0,005—0,05	»
2408	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,01—0,1	»	»	0,01—0,1	0,01—0,1	0,01—0,1	Следы	»
2404	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,001—0,01	»	»	Есть	0,001—0,01	0,001—0,01	0,005—0,05	»
2407	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,05—0,5	»	»	0,01—0,1	0,01—0,1	0,01—0,1	0,001—0,01	»
2403	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,01—0,1	0,05—0,5	0,001—0,01	»	0,001—0,01	Есть	Нет	0,001—0,01	Следы	»

Примечание. Sn, Mo, W, Au, Te, Sc, Be, Pt, Ta, Nb, Tl, Pb, Cd, Ga, Ge, In, Zr, Ti, Sr, Ba, Cr, V, P не обнаружены. Все анализы выполнены И. В. Розенберг в спектральной лаборатории кафедры минералогии геологического факультета МГУ.

В связи с изложенным представлялось интересным изучить поведение отдельных компонентов зональных минералов при воздействии на них различных растворителей, с одновременным определением параметра решетки исходных и конечных продуктов.

Для этой цели был использован богатый никелем арсенид, химический анализ которого приведен в табл. 2 под № 2403. Из таблицы видно, что исходный образец имел отношение  $\frac{As+S}{Me}$ , близкое к трем (2,95). В то же время он содержал очень большое, по сравнению с кобальтом, количество никеля. Количество железа в его составе было в общем невелико. Другие элементы составляли незначительные примеси. Чистота исходного материала подтверждается также и результатами спектрального полуконического анализа, приведенными в табл. 2.

По величине  $\frac{As+S}{Me}$  исходный образец был близок к формуле  $MeAs_3$ , т. е., следуя Холмсу (1947), его можно было бы назвать никелевым скуттерудитом. Однако в отличие от скуттерудита он обладал отчетливым зональным строением, легко выявляемым под микроскопом после травления шлифов концентрированным раствором аммиака.

Учитывая это обстоятельство и считая, что собственно скуттерудит, так же как и никелевый скуттерудит, не должен обладать зональностью, исходный образец приходится пока называть шмальтин-хлоантитом.

Параметр решетки его оказался равным  $8,294 \text{ kX}$  ( $8,311 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>, т. е. значительно выше параметра скуттерудита. Навеску исходного образца, измельченную до размера от  $-50$  до  $+70$  меш, весом около 10 г, помещали в высокий химический стакан, находящийся в термостате при температуре  $50^\circ$ . В стакан предварительно наливался  $50 \text{ см}^3$  50%-ной (по весу) азотной кислоты. Смесь перемешивали. Происходила бурная реакция с выделением окислов азота. Через три минуты после начала реакции в стакан приливали большой объем холодной дистиллированной воды, в результате чего реакция практически прекращалась.

Нерастворившийся остаток переносили во взвешенный тигель с пористым дном и многократно промывали горячей водой для удаления выделившейся в результате реакции трехоксида мышьяка. Затем остаток два раза промывали 10%-ным раствором серной кислоты до полного просветления отдельных зернышек, после чего снова многократно промывали дистиллированной водой. Промытый остаток высушивали до постоянного веса в термостате при температуре  $50^\circ$ . Вес остатка составил 43,76% от исходной навески.

Другая навеска того же образца была подвергнута аналогичной обработке, но длившейся 8 мин. Полученный остаток составил 32,05% по весу от исходной навески. Результаты химического анализа обоих остатков приведены в табл. 2 (соответственно образцы 2404 и 2406). Результаты спектрального анализа приведены в табл. 3 (те же образцы).

Из таблицы 2 видно, что по мере растворения в азотной кислоте остаток постепенно обогащался кобальтом и обеднялся никелем. Так, в исходном образце кобальт составлял 26,6% от общей массы катионов, а никель 67,1%. В образце же, обрабатывавшемся азотной кислотой в течение 3 минут (2404), количество кобальта увеличилось до 29,1%, а количество никеля уменьшилось до 62,7%. В образце, обрабатывавшемся азотной кислотой в течение 8 минут (2406), количество кобальта возросло до 32,4%, а коли-

<sup>1</sup> Определения параметров образцов 2403, 2404, 2406, 2407, 2408 выполнены с точностью до  $\pm 0,001 \text{ kX}$ , остальных образцов — с точностью до  $\pm 0,002 \text{ kX}$ .

чество никеля уменьшилось до 59,1%. Таким образом, устанавливается несомненное обогащение остатка кобальтом.

Количество железа вначале увеличивается с 6,3% в исходном образце до 8,2% в образце, обработывавшемся  $\text{HNO}_3$  в течение 3 минут. Затем увеличения почти не наблюдается, и в образце, обработывавшемся в течение 8 минут, содержание железа равно 8,5%.

Особый интерес представляет то обстоятельство, что в обоих случаях в остатке, по существу, не изменилось отношение  $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Me}}$  по сравнению с исходным образцом: после трехминутной обработки это отношение оказалось равным 2,89, т. е. понизилось на ничтожную величину; после обработки в течение восьми минут оно оказалось равным 2,93, т. е. в точности отвечающим отношению  $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Me}}$  в исходном образце.

В результате тщательной промывки водой и серной кислотой остаток был полностью освобожден от примесей промежуточных продуктов. Это подтверждается результатами химического анализа остатков: сумма в обоих случаях близка к 100%, что не могло бы иметь места в случае загрязнения остатков какими-либо промежуточными продуктами окисления шмальтин-хлоантита.

Обогащение остатка кобальтом и частично железом могло происходить только в том случае, если в раствор переходило большее количество никеля. Это предположение подтверждается результатами расчета химического состава растворенной части шмальтин-хлоантита (табл. 4).

Таблица 4

Результаты расчета химического состава растворенной части минерала, обработанного  $\text{HNO}_3$

Элементы	Отношение Co : Ni : Fe		
	в исходном образце	в растворе	
		после 3 минут обработки	после 8 минут обработки
Co . . . . .	26,6	24,3	23,8
Ni . . . . .	67,1	71,1	70,9
Fe . . . . .	6,3	4,6	5,3

Из таблицы видно, что в раствор переходила часть образца, содержащая меньшее количество кобальта и большее количество никеля по сравнению с исходным образцом. Что касается железа, то как в том, так и в другом остатке его сохранялось меньше, чем переходило в раствор, так как в обоих случаях остаток составлял меньше 50% исходного количества.

Параметры решеток остатков после обработки образца шмальтин-хлоантита азотной кислотой в течение 3 и 8 минут соответственно равны: 8,288 и 8,284 кХ, т. е. стоят ближе к параметру скуттерудита (8,19 кХ).

Кроме азотной кислоты, две навески, каждая весом около 10 г, были обработаны: одна — соляной кислотой, другая — раствором аммиака.

Первая из них обрабатывалась в термостате 33,5%-ной соляной кислотой удельного веса 1,17 г/см<sup>3</sup> в течение 15 минут при температуре 50°. Для эксперимента брали фракцию — 175 и + 200 меш. Остаток от растворе-

ния промывали и высушивали так же, как и в предыдущем случае. Он составлял 98,52% по весу от исходной навески.

Результаты химического анализа этого остатка приведены в табл. 2 под № 2407. Из данных анализа видно, что остаток песчолько обогатился кобальтом, в то время как содержание никеля в нем уменьшилось, а железа осталось почти то же количество. Таким образом, и в этом случае выщелачивание никеля происходило в первую очередь. При расчете состава растворенной части оказалось, что она содержит только никель и мышьяк. Отношение  $\frac{As + S}{Me}$  в остатке такое же, как и в исходном материале.

Параметр решетки этого остатка оказался равным 8,291 кХ, т. е. несколько приблизился к параметру скуттерудита по сравнению с параметром исходного образца.

Другая навеска шмальтин-хлоантита, измельченная до того же размера, что и предыдущая, была обработана раствором аммиака с удельным весом 0,895 г/см<sup>3</sup> при 20°. Обработку в течение первых 5 часов вели в 100 см<sup>3</sup> раствора аммиака, затем приливали дополнительно 50 см<sup>3</sup> раствора аммиака той же концентрации и образец выдерживали еще 4 часа при температуре 50°. Потом навеску оставляли на 12 часов при температуре 20°.

В результате был получен остаток, составивший после промывки и высушивания 96,72% по весу от исходной навески. Из результата его анализа видно (см. табл. 2, обр. 2408), что этот остаток обогащен кобальтом, количество никеля в нем несколько уменьшилось, а количество железа осталось примерно прежним. Отношение  $\frac{As + S}{Me}$  не изменилось.

Расчет состава растворенной части показывает, что в раствор из всех катионов перешел только никель.

Определение параметра решетки дало величину 8,286 кХ, т. е. и в этом случае параметр оказался несколько ближе к параметру скуттерудита.

Таким образом, приведенные данные подтверждают избирательную растворимость шмальтин-хлоантита, одинаковую при этом по характеру в различных реагентах. Во всех случаях наименее устойчивым оказывался богатый никелем компонент. В остатке оставался компонент, обогащенный кобальтом, приближающийся по параметру решетки к скуттерудиту. Отношение  $\frac{As + S}{Me}$  в остатке практически не изменялось.

Полученные данные, а также результаты работ других исследователей заставляют признать, что одной из составных частей шмальтин-хлоантита является скуттерудит, сохраняющийся при травлении шлифов в виде блестящих белых зон и отдельных зерен. Другим же компонентом шмальтин-хлоантита является богатый никелем арсенид, отношение  $\frac{As + S}{Me}$  в котором, очевидно, может быть различным. Этот компонент легко растворяется различными реактивами и при травлении на поверхности шлифов выявляется в виде темных зон.

Для уточнения характера зависимости параметра решетки от состава был построен график (рис. 1). Отдельные точки этого графика можно соединить рядом прямых. Одна из них круто наклонена к оси абсцисс и проходит через шесть точек, соответствующих четырем соединениям, полученным искусственно (8, 9, 10, 11) Холмсом, и двум природным арсенидам (точки 1 и 2). Все эти соединения имеют очень низкие параметры решетки, близкие к 8,19 кХ, т. е. соответствуют скуттерудиту. Прямая,



соединяющая их, показывает прямо пропорциональную зависимость между параметром решетки и содержанием кобальта в соединении, что вполне естественно для веществ, представляющих изоморфный ряд.

Остальные точки можно соединить рядом параллельных прямых. При этом нижняя прямая пройдет вблизи восьми точек (12, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29), другая также вблизи восьми точек (2, 6, 10, 17, 18, 19, 21, 22), а третья — вблизи шести точек (3, 4, 5, 15, 16, 20). Уровень прямых

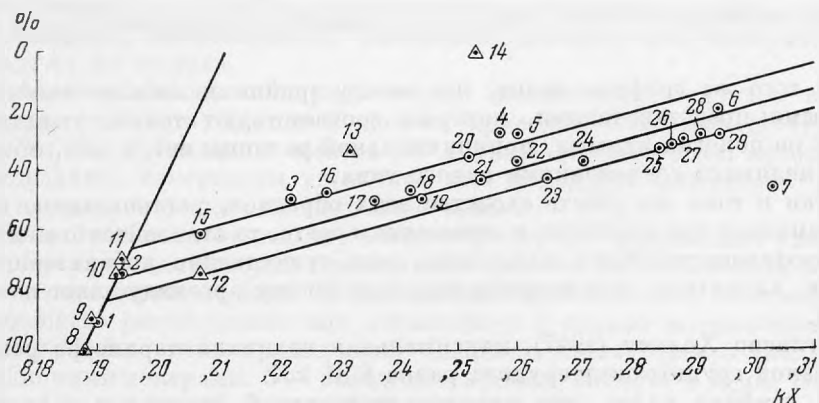


Рис. 1. График зависимости параметра решетки от химического состава. По оси абсцисс отложены величины параметров, по оси ординат — содержание кобальта в образце. В кружках — точки, соответствующие образцам природных арсенидов, рядом указаны порядковые номера образцов по табл. 1 и 2. В треугольниках — точки, соответствующие синтетическим продуктам Холмса

в этом случае тесно связан, как это видно из табл. 1 и 2, с отношением  $\frac{As + S}{Me}$  в образце. Нижняя прямая соединяет точки со средним отношением, равным 2,97, а вторая — точки со средним отношением 2,86 и третья — точки с отношением 2,76.

Проведенные прямые выявляют не только прямо пропорциональную зависимость параметра решетки от содержания кобальта, никеля и железа в соединении, отличную от таковой для скуттерудита (крутая прямая), но и зависимость параметра решетки от отношения  $\frac{As + S}{Me}$ .

Несколько особняком от всех стоит точка 7 для природных образцов и точки 13 и 14 для искусственных. Причиной отклонения точки 7 от найденной закономерности может быть недостаточная надежность данных относительно соответствия химического анализа параметру решетки этого образца, о чем говорилось выше. Причины отклонения точек 13 и 14 недостаточно ясны.

Тем не менее, эти исключения не могут поколебать основных выводов, так как их всего три, а общее количество образцов достигает 29.

Таким образом, намечается следующая последовательность в изменении параметра решетки минералов группы скуттерудита от их состава.

Первоначально при увеличении содержания никеля и железа в кобальтовом арсениде с параметром, близком к 8,19 кХ и, следовательно, соответствующем скуттерудиту, резкого изменения параметра в зависимости от состава не происходит. Это имеет место примерно до тех пор, пока суммарное количество примесей никеля и железа не составит 30% от общей

суммы атомов металлов в соединении. При дальнейшем увеличении количества никеля и железа параметр начинает изменяться значительно сильнее.

Перегиб на графике состав — параметр решетки, по-видимому, соответствует переходу от незональных минералов к зональным, от собственно скуттерудита к соединениям, известным под названием шмальтина и хлоантита. Этот перегиб показывает, что максимально допустимое содержание примесей никеля и железа в скуттерудите составляет 30% от общего количества атомов металлов и зависит от отношения  $\frac{As+S}{Me}$  в минерале.

Из того же графика видно, что между крайними кобальтовыми и никелевыми представителями, которым соответствуют точки, укладываемые на пологих прямых, принципиальной разницы нет, и они, по существу, являются соединениями одного типа.

Если к тому же учесть сходство этих образцов, установленное на дебаграммах и при изучении в отраженном свете, то становится очевидным, что противопоставление шмальтина, как существенно кобальтового арсенида, хлоантиту, как существенно никелевому арсениду, лишено оснований.

Согласно Холмсу (1947), максимальная величина параметра решетки минералов группы скуттерудита равна 8,31 кХ.

Из графика видно, что никелево-железистый арсенид с параметром 8,31 кХ может содержать не более 20% примеси кобальта при отношении в нем  $\frac{As+S}{Me}$ , близком к 2,9. В то же время из работ Баумхауэра (Baumhauser, 1886) и Фольхардта (Vollhardt, 1888) известно, что богатые никелем арсениды, содержащие около 20% примеси кобальта от общей суммы атомов металлов, незональны.

Все это позволяет считать, что минерал с параметром решетки 8,31 кХ является крайним никелевым членом группы скуттерудита. По-видимому, он входит в качестве одной из составных частей в зонально-изоморфные агрегаты промежуточного между ним и скуттерудитом состава, образуя закономерные сростания с последним.

С наличием двух указанных компонентов в минерале, называвшемся выше шмальтин-хлоантитом, связано своеобразное поведение этих минералов при действии на них различных растворителей и при их окислении, о чем более подробно говорилось выше. В этом случае, как известно, никелевый компонент, являясь менее устойчивым, легче переходит в раствор или разрушается, тогда как кобальтовый компонент (скуттерудит) сохраняется в остатке.

Учитывая сказанное, следует, очевидно, принять иную номенклатуру минералов группы скуттерудита. В ней целесообразно выделять следующие минеральные виды:

а) с к у т т е р у д и т — кобальтовый незональный арсенид, в составе которого может находиться до 30% примесей никеля и железа от общего количества атомов металлов;

б) х л о а н т и т — никелевый незональный арсенид, который может содержать до 20% примесей атомов кобальта;

в) ш м а л ь т и н — зонально-изоморфная смесь скуттерудита и хлоантита, содержащая не менее 30 и не более 80% никеля и железа от суммы атомов металлов в соединении.

Что касается термина «никелевый скуттерудит», защищаемого Холмсом, то его следует, очевидно, отбросить, так как под ним до сих пор в

большинстве работ понимается соединение, близкое к формуле  $MeAs_3$ , с преобладанием никеля над атомами других металлов. Однако, по предложенной номенклатуре, эти минералы будут относиться или к шмальтину, если они будут содержать больше 20% атомов кобальта и будут зональными, или к хлоантиту, если в их составе будет меньше кобальта и зональность будет отсутствовать.

Во многих минералах группы скуттерудита обычно наблюдается нехватка мышьяка до формулы  $MeAs_3$ , хотя в некоторых случаях минералы очень близки к ней. Для выяснения характера дефицита мышьяка интересно установить закономерности изменения удельного веса минералов этой группы от их состава.

С этой целью из обширной сводки химических анализов высших арсенидов кобальта, никеля и железа, приводимой Холмсом (1947), были выбраны все те анализы минералов группы скуттерудита, которые сопровождались измерением удельного веса исходного материала. В хронологическом порядке они сведены в табл. 5.

Из этой таблицы видно, что всего известно 25 определений удельного веса образцов, для которых приведены данные об их химическом составе. Однако некоторые из этих 25 определений должны быть исключены из дальнейшего рассмотрения как относящиеся к сильно загрязненному материалу. К их числу принадлежат анализы, помещенные в табл. 4 под порядковыми номерами: 5 — вследствие примеси висмута и меди; 7 — из-за примеси меди; 8 и 10 — из-за примеси цинка; 12 и 14 — из-за нерастворимого остатка; 16 — из-за примеси серебра; 17 — из-за примеси висмута, т. е. всего 8 определений.

Ряд определений удельного веса был проведен, как указывалось, на наших образцах. Эти данные приведены в табл. 2. Таким образом, в нашем распоряжении было всего 24 определения удельного веса достаточно чистых образцов арсенидов группы скуттерудита, для которых имелись также соответствующие химические анализы.

Для выяснения причин, вызывающих изменение удельного веса, все имеющиеся данные были объединены в группы с близким отношением  $\frac{As+S}{Me}$ . В этом виде они представлены в табл. 6, где группы расположены так, что отношение  $\frac{As+S}{Me}$  увеличивается сверху вниз, а отдельные образцы в группах приведены в порядке постепенно увеличивающегося удельного веса. В этой таблице приведены также соответствующие отношения  $Co : Ni : Fe$  для каждого из образцов и параметры решетки для тех из них, для которых они были измерены.

Из таблицы 6 видно, что у минералов с одним и тем же отношением  $\frac{As+S}{Me}$  удельный вес может заметно изменяться. Так, для образцов с  $\frac{As+S}{Me} = 2,5$  удельный вес меняется с 5,73 до 6,94, для образцов с  $\frac{As+S}{Me} = 2,6$  он меняется с 6,54 до 6,84. Это иллюстрируется и другими примерами.

Вместе с тем из таблицы отчетливо видно, что увеличение удельного веса минералов происходит пропорционально увеличению роли кобальта в образцах. Правда, из этой закономерности есть некоторые исключения, но в целом указанная закономерность выдерживается достаточно хорошо.

Подмеченная закономерность вполне понятна, так как по мере увеличения роли кобальта в составе минералов происходит уменьшение параметра их решетки. В то же время известно, что удельный вес минералов кубической сингонии обратно пропорционален кубу параметра их решетки. Сказанное иллюстрируется также и приводимыми в этой таблице

## Изменение удельного веса минералов группы

№ п/п	Содержание в вес. %					Прочие компоненты в вес. %	Сумма	$\frac{As + S}{Me}$	Уд. вес
	Co	Ni	Fe	As	S				
1	20,31	—	3,43	74,22	0,89	Cu — 0,16	99,01	2,50	6,449
2	20,01	—	1,51	77,84	0,69	Cu — следы	100,05	2,89	6,78
3	—	18,71	6,82	71,11	2,29	—	98,93	2,32	6,411
4	3,32	12,04	6,52	75,85	—	Cu — 0,94	98,67	2,58	6,537
5	11,72	1,81	5,26	74,52	1,81	Bi — 3,60; Cu — 1,00	99,72	3,02	6,807
6	10,11	8,52	5,05	69,70	4,71	Sb — следы; Bi — 0,97; Cu — 0,94	100,00	2,55	6,272
7	8,28	8,50	4,45	74,84	1,70	Cu — 3,24	101,01	2,53	7,1
8	8,09	12,25	4,70	72,91	0,14	Zn — 2,42	100,51	2,17	6,765
9	1,60	18,96	2,30	76,38	0,11	Sb — 0,31; Bi — 0,34	100,00	2,53	5,734
10	7,31	4,37	7,84	76,55	0,75	Sb — 0,32; Zn — 4,11; Cu — 0,22	101,47	2,59	6,498
11	12,46	3,01	5,16	75,09	1,30	Bi — 0,78; Cu — 1,58; кварц — 0,42	99,80	2,75	6,30
12	8,42	2,18	3,08	45,30	1,10	Bi — следы; Cu — 0,72; нераств. остаток — 39,00	99,80	2,59	6,35
13	3,42	11,90	7,50	75,40	0,73	Cu — 0,39	99,34	2,57	6,54
14	15,88	0,90	6,42	62,85	1,20	Bi — 1,44; Cu — 0,01; нераств. остаток — 10,62	99,32	2,19	6,11
15	3,69	12,01	5,07	77,94	—	—	98,71	2,95	6,32
16	19,52	0,44	74,04	0,13	—	Pb — 0,03; Ag — 4,78; Cu — 0,04; CaO — 0,09; MgO — 0,05	99,12	2,91	6,644
17	13,70	—	3,71	61,59	0,05	Bi — 20,17; Sb — 0,16; Cu — 0,69	100,07	2,69	6,92
18	20,57	1,31	2,35	74,72	1,25	—	100,20	2,51	6,79
19	16,03	0,89	6,89	74,51	1,38	Sb — 0,40	100,10	2,48	6,94
20	17,60	0,44	5,22	75,02	1,51	Sb — 0,56	100,35	2,64	6,84
21	17,66	0,66	3,56	75,70	0,66	Bi — 0,06; нераств. остаток — 1,64	99,94	2,75	6,58
22	20,50	0,20	0,95	75,15	1,18	Cu — 0,10; CO <sub>2</sub> — 0,16; нераств. остаток — 1,22	99,46	2,81	6,519
23	7,78	12,94	1,04	76,78	1,67	нераств. остаток — 0,44	100,65	2,90	6,551
24	19,91	0,55	2,80	74,67	0,84	нераств. остаток — 0,40	99,17	2,57	6,639
25	18,59	Следы	2,29	77,64	0,82	—	99,34	2,98	6,696

Таблица 5

скуттерудита в зависимости от химического состава

Co : Ni : Fe			Аналитик	Месторождение
Co	Ni	Fe		
84,9	0	15,1	Штроемeyer	Рихельсдорф, Гессен (Stromeuer, 1817)
92,6	0	7,4	Шерер	Скуттеруд, Норвегия (Scheerer, 1837)
0	78,7	21,3	Раммельсберг	Аллемонт, Франция (Rammelsberg, 1849)
14,9	54,2	30,9	Булл	Шнееберг, Саксония (Rose, 1852)
61,4	9,5	29,1	Мариан	Иоахимсталь, Чехославакия (Vogl, 1868)
42,1	35,7	22,2	Петерсен	Виттихен, Баден (Petersen, 1856) (результаты анализа даны после исправления на содержание 5,75% жильного материала)
38,5	39,7	21,8	Герихтен	Бибер, Гессен (Sandberger, 1873) (результаты анализа даны после исправления на содержание 3% Bi)
32,0	49,0	19,0	Раммельсберг	Аннвайрс Таль, Швейцария (Rammelsberg, 1873)
6,9	82,6	10,5	Раммельсберг	Анпаберг, Саксония (Rammelsberg, 1873)
36,6	22,0	41,4	Раммельсберг	Уссеглио, Италия (Rammelsberg, 1873)
59,6	14,4	26,0	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (McCay, 1883) (цифры анализа получены как среднее из двух определений)
60,7	15,9	23,4	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (Holmes, 1947)
14,7	51,3	34,0	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (McCay, 1883)
67,4	3,8	28,8	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (Holmes, 1947)
17,5	57,1	25,4	Фольхардт Гиллебранд	Маркирх, Эльзас (Vollhardt, 1888) Грант, Нью Мексико (Hillebrand, 1888—1890) (уд. вес исправлен с учетом 4,80% примеси кварца, не указанной в результатах химического анализа)
78,6	0	21,4	Френцель	Шнееберг, Саксония (Frenzel, 1896)
84,4	5,4	10,2	Уокер	Кобальт, Онтарио (Walker, 1921)
66,2	3,8	30,0	Тодд	Кобальт, Онтарио (Walker a. Parsons, 1924)
74,7	1,9	23,4	Тодд	Кобальт, Онтарио (Walker a. Parsons, 1924)
80,0	3,0	17,0	Тодд	Южный Лоррайн, Онтарио (Bell a. Thomson, 1924)
94,5	0,9	4,6	Рикеби	Южный Лоррайн, Онтарио (Walker, 1925)
35,6	59,4	5,0	Грехем	Оравикца, Венгрия (Holmes, 1947)
85,0	2,4	12,6	Орсель и Журавский	Бу-Аззер, Марокко (Orcel et Jouravsky, 1935)
88,5	0	11,5	Орсель и Журавский	Тот же, что и предыдущий, но после обработки HNO <sub>3</sub> (Orcel et Jouravsky, 1935)

величинами параметров. Однако очень строгой закономерности нет, по-видимому, из-за недостаточной однородности исходного материала.

Большой интерес представляет также сопоставление образцов с одинаковыми удельными весами, приведенное в табл. 7. Отдельные группы расположены в таблице по мере увеличения удельного веса сверху вниз. Образцы в каждой группе расположены по увеличивающемуся отношению  $\frac{As + S}{Me}$ . В таблице приведены отношения Co : Ni : Fe для каждого из образцов, а также измеренные или вычисленные по графику величины параметров решетки. Вычисленные величины помещены в скобки.

Таблица 6

Зависимость удельного веса от величины отношения  $\frac{As + S}{Me}$

№№ п/п	$\frac{As + S}{Me}$	Удель- ный вес	Co : Ni : Fe			Параметр решетки в кХ	Номер анализа по табл. 2 и 5 (№ таб- лицы указан в знаменателе)
			Co	Ni	Fe		
1	2,3	6,41	0	78,7	21,3	—	3/5
2	2,5	5,73	6,9	82,6	10,5	—	9/5
3	2,5	6,45	84,9	0	15,1	—	1/5
4	2,5	6,79	84,4	5,4	10,2	—	18/5
5	2,5	6,94	66,2	3,8	30,0	—	19/5
6	2,6	6,54	14,9	54,2	30,9	—	4/5
7	2,6	6,54	14,7	51,3	34,0	—	13/5
8	2,6	6,64	85,0	2,4	12,6	—	24/5
9	2,6	6,84	74,7	1,9	23,4	—	20/5
10	2,75	6,30	59,6	14,4	26,0	—	11/5
11	2,75	6,58	80,0	3,0	17,0	—	21/5
12	2,8	6,52	94,5	0,9	4,6	—	22/5
13	2,8	6,67	47,2	39,4	13,4	8,228	16/2
14	2,8	6,70	60,4	31,6	8,0	8,207	15/2
15	2,9	6,55	35,6	59,4	5,0	—	23/5
16	2,9	6,78	92,6	0	7,4	—	2/5
17	2,95	6,32	17,5	57,1	25,4	—	15/5
18	2,95	6,52	31,4	62,1	6,5	8,286	26/2
19	2,95	6,54	26,6	67,1	6,3	8,294	29/2
20	2,95	6,55	49,6	42,5	7,9	8,244	19/2
21	3,0	6,54	50,2	38,2	11,6	8,236	17/2
22	3,0	6,70	88,5	0	11,5	—	25/5
23	3,1	6,53	42,8	52,1	5,0	8,265	23/2

Из таблицы 7 видно, что образцы с одинаковым удельным весом могут иметь различные величины отношения  $\frac{As + S}{Me}$ . Это особенно наглядно выявляется на примере наиболее многочисленной группы, объединяющей минералы с удельным весом 6,53—6,55. Отношения  $\frac{As + S}{Me}$  изменяются в них с 2,6 до 3,06.

Из этой же таблицы следует, что по мере увеличения отношения  $\frac{As + S}{Me}$  увеличивается также и относительная роль кобальта в этих соединениях. Вместе с тем параметр их решетки почти не изменяется.

Удельный вес в минералах с различным отношением  $\frac{As+S}{Me}$  и близкими параметрами решетки может оставаться постоянным только в том случае, если будет сохраняться почти постоянным их молекулярный вес.

При недостатке мышьяка до формулы  $MeAs_3$  или структурной формулы  $Me_4(As_4)_3 = Me_4As_{12}$  можно допустить различные варианты.

Так, недостаток мышьяка может быть связан с его «выщелачиванием». В этом случае формула должна иметь вид  $Me_4As_{12-x}$ . Именно такой вид придает формуле минералов группы скуттерудита большинство авторов. Из указанной формулы следует, что по мере увеличения дефицита мышьяка  $x$  будет увеличиваться, а молекулярный вес уменьшаться. Это противоречит установленной выше закономерности сохранения постоянного удельного веса, и, таким образом, формула  $Me_4As_{12-x}$  для этой группы минералов неверна.

Таблица 7

Изменение величины отношения  $\frac{As+S}{Me}$  в образцах с равным удельным весом

Номер анализа по табл. 2 и 5 (номер таблицы указан в знаменателе)	Уд. вес	As+S	Co : Ni : Fe			Параметр решетки, измеренный или рассчитанный (в скобках) в kX
		Me	Co	Ni	Fe	
4/5	6,54	2,6	14,9	54,2	30,9	(8,26)
23/5	6,55	2,9	35,6	59,4	5,0	(8,27)
19/2	6,55	2,93	49,6	42,5	7,9	8,244
17/2	6,54	3,02	50,2	38,2	11,6	8,236
23/2	6,53	3,06	42,8	52,1	5,0	8,259
15/2	6,70	2,8	60,4	31,6	8,0	8,207
25/5	6,70	2,98	88,5	0	11,5	(8,20)
18/5	6,79	2,5	84,4	5,4	10,2	(8,19)
2/5	6,78	2,89	92,6	0	7,4	(8,19)

Дефицит мышьяка может быть вызван избытком атомов металла по формуле  $Me_{4+x}As_{12}$ . При увеличении  $x$  в этом случае должно происходить увеличение молекулярного и, следовательно, удельного веса образца, что также противоречит действительности. Таким образом, и эта формула оказывается неверной.

Недостаток мышьяка может быть объяснен заменой части атомов мышьяка эквивалентным числом атомов металла по формуле  $Me_{4+x}As_{12-x}$ . Но и в этом случае с ростом  $x$  будет происходить уменьшение удельного веса, так как атом  $Me$  в полтора раза легче атома  $As$ .

При сохранении постоянным молекулярного веса дефицит мышьяка можно объяснить только заменой атомов  $As$  в полтора раза большим числом атомов металла. В этом случае формула должна иметь вид  $Me_{4+1,5x}As_{12-x}$ . Этот вариант хорошо объясняет найденную выше закономерность и, очевидно, должен быть принят в настоящее время.

Интересно, что если  $x$  в формуле  $Me_{4+1,5x}As_{12-x}$  равен 0, то получается формула  $Me_4As_{12} = 4MeAs_3$ , если же  $x = 1$ , формула будет иметь вид:  $Me_{4+1,5}As_{12-1} = Me_{5,5}As_{11} = 5,5MeAs_2$ .

В заключение необходимо остановиться на характере величины  $x$ . Как уже отмечалось, в минералах одного и того же удельного веса, но

с разным отношением  $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Me}}$ , т. е. с разным  $x$ , уменьшение  $x$  происходит одновременно с увеличением роли кобальта в минерале, при этом роль никеля обычно уменьшается, тогда как количество железа резко не изменяется. Таким образом  $x$ , при прочих равных условиях, обратно пропорционален содержанию никеля в минерале. Это, возможно, связано с тем, что в соединении  $\text{Me}_4(\text{As}_4)_3$  формальная валентность Me, согласно Н. В. Белову (1955), равна 3. Именно эта валентность, по-видимому, характерна для кобальта. В то же время для никеля более характерна валентность 2, что ведет при повышении его содержания к увеличению относительной роли металла в соединении, так как  $2\text{MeAs}_2 + \text{Me} \rightarrow 3\text{MeAs}_2$ .

Таким образом, дефицит мышьяка зависит прежде всего от условий, в которых происходило образование арсенидов, в частности, от количества никеля, содержавшегося в растворе. В некоторых случаях кобальт также может переходить в двухвалентное состояние и приводить к дефициту мышьяка, но при этом должна быть более восстановительная обстановка.

Изложенные выше закономерности установлены на имеющемся в настоящее время фактическом материале. Они позволяют несколько по-новому подойти к освещению минералов сложной группы скуттерудита. Вместе с тем необходимы дополнительные сведения как по природным, так и по искусственным соединениям, для того чтобы окончательно выяснить характер этих минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т. и Прихидько П. Л. Хлоантит из полиметаллического месторождения Кургашикан (Узбекская ССР).— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. V. Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 8, 1955.
- Годовиков А. А., Рудрякова В. А. О некоторых особенностях процесса окисления шмальтин-хлоантита.— Изв. АН СССР, серия геол., № 10, 1958.
- Яхонтова Л. К., Островская И. В., Букина А. Н. К вопросу о растворимости шмальтина в серной кислоте.— Труды Минер. музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, вып. 8, 1956.
- Vaughan H. Über die Struktur und die mikroskopische Beschaffenheit von Speiskobalt und Chloanthit.— Zs. Krist., Bd. 12, 1886.
- Bell J. M. a. Thomson E. The effect of deep seated alteration upon the mineralogical and geological features of the Keeley Silver Mine.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 17, 1924.
- Beutell A. u. Lorenz F. Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation.— Cbl. Miner., № 12, 1915.
- Frenzel A. Vorkommnisse von Zschorlau.— Miner.-petr. Mitt. (Tscherm.), 1896.
- Harcourt C. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns.— Amer. Miner., v. 27, 1942.
- Hillebrand W. F. An argentiferous arsenide of nickel and cobalt — Colorado Sci. Soc., v. 3, 1888—1890.
- Holmes R. J. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron.— Geol. Soc. Amer., Bull. 58, № 4, 1947.
- Jouravsky G. Sur la composition minéralogique des arsénures cubiques. — Bull. Soc. Miner. France, t. 71, № 7—12, 1948.
- McCay L. W. Beitrag zur Kenntniss der Kobalt-Nickel- und Eisenkiese (Ref.).— Zs. Krist., Bd. 9, 1883.
- Oftedal J. Die Kristallstruktur von Skutterudit und Speiskobalt-Chloanthit.— Zs. Krist., Bd. 66, H. 5/6, 1928.
- Orcel J. et Jouravsky G. Le mineral de cobalt de Bou-Azzer (Maroc), sa composition minéralogique et sa structure.— Congr. Intern. Miner., Mét., Geol. appl., Sect. geol. appl., t. 1, 1935.
- Рясков М. А. a. Berry L. G. Röntgenographic observations on ore minerals.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 44, 1940.



- Petersen Th. Über die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden.— Pogg. Ann., Bd. 134, 1868.
- Ramdohr P. — Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, Akad. Verl., 1955.
- Rammelsberg C. F. Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie, Suppl. IV. Berlin., 1849.
- Rammelsberg C. F. Untersuchung einiger natürlichen Arsen- und Schwefelverbindungen.— Zs. Dtsch. Geol. Ges., Bd. 25, 1873.
- Rose G. Das Kristallo-Chemische Mineralsystem. Leipzig, 1852.
- Sandberger F. Über Speiskobalt und Spatiopyrite von Bieber in Hessen.— Akad. Münch. Sitzber, Math.-Phys. Klasse, Bd. 3, 1873.
- Scheerer Th. Über zwei norwegische Kobalterze von den Skutteruder Gruben.— Pogg. Ann., Bd. 42, 1837.
- Short M. N. A qualitative and quantitative determination of the ores of Cobalt, Ontario.— Econ. Geol., v. 25, 1930.
- Spence H. S. The pitchblende and silver discoveries at Great Bear Lake, Northwest territories. Canada Dept. Mines, Invest. Miner. Res. Min. Ind., 1931. Ottawa, 1932.
- Stromeyer F. Eine chemische Untersuchung des Kobaltglanzes von Skutterud in Modum-Kirchspiel in Norwegen und eine Analyse des krystallisierten Speiskobalts von Rigelsdorf in Hessen.— Gött. Geol. Anz., Bd. 2, 1817.
- Thomson E. A qualitative and quantitative determination of the ores of Cobalt, Ontario.— Econ. Geol., v. 25, 1930.
- Vogl J. F. Gängverhältnisse und Mineralreichtum Joachimsthal, Teplitz, Bohemia. 1856 (по R. J. Holmes).
- Vollhardt G. Versuche über Speiskobalt (Ref.).— Zs. Krist., Bd. 14, 1888.
- Walker T. L. Skutterudite from Cobalt, Ontario.— Amer. Miner., v. 6, 1921.
- Walker T. L. Arsenides from the silver veins of South Lorrain, Ontario.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 20, 1925.
- Walker T. L. Oxydation of arsenides of cobalt, nickel and iron.— Amer. Miner., v. 11, 1926.
- Walker T. L. a. Parsons A. L. Skutterudite and loellingite from the La Rose Mine, Cobalt, Ontario.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 17, 1924.
- Waller E. a. Moses A. J. A probably new nickel arsenide.— Columbia Univ. School Mines, Quart. 14, 1892 (по R. J. Holmes).

А. А. ГОДОВИКОВ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗОМОРФИЗМА  
ДИАРСЕНИДОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Среди диарсенидов кобальта, никеля и железа в настоящее время различают четыре минерала: саффорит, лёллингит, раммельсбергит и парараммельсбергит. Первоначально предполагали, что между крайними членами этой группы имеется полная изоморфная смесимость, однако позднее, при изучении большого количества анализов диарсенидов, было установлено, что изоморфная смесимость между ними крайне ограничена и даже носит прерывистый характер. Наиболее полно этот вопрос был рассмотрен Холмсом (Holmes, 1947), а затем В. И. Михеевым (1952).

Холмс проводил исследование результатов преимущественно уже опубликованных химических анализов и не мог объяснить наблюдающихся случаев разрыва в изоморфных рядах. Так, и из его работы следует, что Fe и Co могут довольно широко замещать друг друга в ряду лёллингит — саффорит. В то же время их количество в никелевых диарсенидах — раммельсбергите и парараммельсбергите — крайне ограничено, примесь же никеля в минералах ряда лёллингит — саффорит обычно очень низка. Причины этого явления им не рассматриваются.

В. И. Михеев, располагая рядом химических анализов лёллингита и саффорита, в которых присутствовали в переменных количествах кобальт, никель и железо, и соответствующими этим образцам величинами параметров решетки, установил, что параметр  $c_0$  закономерно увеличивается по мере повышения отношения  $\frac{Co + Ni}{Fe}$  в минерале. Кроме того, он показал, что по мере увеличения параметра  $c_0$  решетка минералов этой группы приближается к решетке раммельсбергита и к тетрагонализированной решетке парараммельсбергита.

Однако в распоряжении В. И. Михеева имелись преимущественно железистые члены ряда лёллингит — саффорит. Поэтому особый интерес представляло изучение богатых кобальтом минералов этой группы.

Для указанной цели были взяты два образца саффорита, химические анализы<sup>1</sup> которых помещены в табл. 1.

Этот же материал был подвергнут полуколичественному спектральному анализу (спектральная лаборатория кафедры минералогии геологического факультета МГУ, аналитик И. В. Розенберг), результаты которого приведены в табл. 2.

<sup>1</sup> Методика химического анализа описана ранее (Годовиков, Кудрякова, 1958).

Таблица 1

## Химический состав сафлорита

Элементы	Обр. 3095		Обр. 3119	
	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество
Co . . . . .	18,41	312	20,22	343
Ni . . . . .	1,48	20	1,01	17
Fe . . . . .	9,80	176	6,25	112
As . . . . .	66,86	892	68,19	910
S . . . . .	1,33	42	2,10	66
Sb . . . . .	0,48	—	1,01	—
Bi . . . . .	0,13	—	0,15	—
Cu . . . . .	—	—	0,80	—
Нераствори- мый остаток	—	—	0,20	—
Сумма . . . . .	98,19	—	99,07	—
Уд. вес . . . . .	7,14		7,01	
As+S	1,84		2,07	
Co+Ni+Fe				
Аналитик	А. А. Годовников, А. Н. Букина		В. А. Кудрякова	

Таблица 2

## Результаты спектрального анализа сафлорита

Элементы	Обр. 3095	Обр. 3119
Co . . . . .	≥1,0	≥1,0
Ni . . . . .	≥1,0	>1,0
Fe . . . . .	>1,0	>1,0
As . . . . .	>10,0	>10,0
Sb . . . . .	~1,0	>1,0
Bi . . . . .	0,1—1,0	0,1—1,0
Cu . . . . .	0,1—1,0	0,1—1,0
Pb . . . . .	Нет	0,1—1,0
Zn . . . . .	»	≥1,0
Ag . . . . .	0,01—0,1	0,01—0,1
Si . . . . .	0,01—0,1	0,01—0,1
Al . . . . .	0,05—0,5	Есть
Ca . . . . .	0,005—0,05	0,005—0,05
Mg . . . . .	0,01—0,1	0,01—0,1
Mn . . . . .	0,01—0,1	0,01—0,1

Примечание. Sn, W, Mo, Au, Te, Nb, Ta, Tl, Ga, Ge, Cd, In, Sc, Be, Zr, Ti, Pt, Cr, V, Sr, Ba, P в обоих образцах не обнаружены.

Из приведенных данных видно, что по своему составу оба образца являются типичным саффоритом с очень высоким содержанием кобальта. Значительных количеств иных примесей, кроме определенных химическим анализом, в них не установлено.

Оба образца были тщательно изучены минераграфически и методом контактных отпечатков. В обоих случаях подтверждена их однородность.

Для обоих образцов были получены дебаеграммы, отдельные линии которых проиндцированы по тому же методу, который использовал в своей работе В. И. Михеев. После второго индцирования было произведено окончательное определение параметров. Каждый параметр определяется как среднее арифметическое не менее чем из шести независимых результатов, полученных при решении соответствующих уравнений. Для определения параметров использовалась квадратичная формула, применяемая для вычисления параметров решетки ромбических кристаллов, так как согласно Пикоку (Peacock, 1944), саффорит является моноклинным минералом с прямоугольными осями.

Дебаеграммы обоих образцов помещены, вместе с дебаеграммами лёллингита и типичного саффорита В. И. Михеева, в табл. 3.

Сравнение показывает, что все четыре дебаеграммы имеют много общего и, несомненно, характеризуют близость структур всех четырех образцов. На каждой из них имеется ряд интенсивных линий с близкими межплоскостными расстояниями, а иногда и с одинаковыми индексами. Это прежде всего относится к линиям, отраженным от плоской сетки с индексами (211) или (130). Во всех четырех образцах для этих линий характерно почти одинаковое значение  $d$ , изменяющееся от 1,85 до 1,86, и интенсивность в 10 баллов.

То же относится к интенсивным линиям (341),  $d$  которых изменяется от 1,056 до 1,047, а интенсивность достигает 8—10 баллов.

На всех дебаеграммах имеются линии, соответствующие плоским сеткам (211) и (130), возникшие при отражении бета-лучей. Характерно, что эти линии также являются довольно интенсивными. Их интенсивность в одном образце — 2 балла, в двух — 3 балла, а в одном образце даже 4 балла.

Кроме указанных, имеется целый ряд других линий, совпадающих по интенсивностям и межплоскостным расстояниям, но отличающихся символами отражающих плоскостей. Характерно, что некоторые из них очень интенсивны. В качестве примера привести следующие линии, перечисление которых дается в порядке от лёллингита к наиболее богатому кобальтом саффориту: (421) —  $d = 1,109$ , интенсивность 9; (312) —  $d = 1,1094$ , интенсивность 10; (302) —  $d = 1,115$ , интенсивность 9; (340) —  $d = 1,123$ , интенсивность 7; (151) —  $d = 1,077$ , интенсивность 6; (151) —  $d/\alpha = 1,0816$ , интенсивность — 8; (151) —  $d = 1,076$ , интенсивность 8; (312) —  $d = 1,072$ , интенсивность 4.

Большое сходство между четырьмя дебаеграммами видно также и на целом ряде других линий.

Однако наряду с большим сходством намечается и ряд различий. Так, в некоторых случаях по мере увеличения содержания кобальта, т. е. при переходе от лёллингита к богатому кобальтом саффориту, отдельные пары линий сливаются в одну, которая прослеживается до самого конца, или снова расщепляются, но уже с изменением индексов.

Примером линий первого типа могут служить линии (240) и (122) образца лёллингита и (240), (400) саффорита (обр. 50), которые затем сливаются в одну линию, имеющую индекс (202) в обр. 3095 и (141) в обр. 3119.

## Дебаеграмма минералов группы лёллингита — саффорита

Лёллингит, по В. И. Михееву (обр. 143)				Саффорит, по В. И. Михееву (обр. 50)				Саффорит (обр. 3095)				Саффорит (обр. 3119)			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
020	1	2,975	2,697	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120β	3	(2,859)	2,592	120β	—	—	—	120β	2	(2,864)	2,596	101β	2	(2,917)	2,646
101β	2	(2,803)	2,540	101β	—	(2,843)	2,577	101β	1	(2,803)	2,541	120β	1	(2,805)	2,541
120	10	2,589	(2,347)	120	—	—	—	120	10	1,615	2,368	101	10	2,655	2,405
101	9	2,535	2,299	101	10	2,578	2,337	101	8	2,558	2,318	120	9	2,596	2,351
210	6	2,398	2,173	210	—	—	—	—	—	—	—	200	6	2,551	2,311
111	9	2,332	2,114	111	9	2,373	2,151	210	10	2,385	2,159	210	8	2,407	2,181
—	1/2	2,218	2,010	—	—	—	—	—	—	—	—	220β	1	(2,352)	2,131
021	1/2	2,083	1,888	—	—	—	—	—	—	—	—	?	1	2,191	1,985
211β	—	—	—	211β	—	—	—	211β	—	—	—	211β	—	—	—
130β	3	(2,035)	1,845	130β	4	(2,049)	1,857	130β	2	(2,046)	1,855	130β	3	(1,999)	1,811
220	4	1,962	1,778	220	—	—	—	—	—	—	—	030	4	1,956	1,772
121	3	1,924	1,744	121	5	1,952	1,769	220	1	1,963	1,779	220	3	1,927	1,746
211	—	—	—	211	—	—	—	211	—	—	—	211	—	—	—
130	10	1,846	1,673	130	10	1,859	1,685	130	10	1,860	1,687	130	10	1,860	1,685
221β	3	(1,797)	1,629	221β	3	(1,811)	1,641	310β	1	1,823	1,653	—	—	—	—
300	1	1,738	1,569	300	1	1,732	1,569	—	—	—	—	131 β	1	1,674	1,517
310	5	1,673	1,516	310	6	1,667	1,512	310	10	1,650	1,496	031	10	1,650	1,485
221	10	1,628	1,476	221	10	1,639	1,486	221	8	1,629	1,477	310	7	1,635	1,481
230	1	1,587	1,439	—	—	—	—	—	—	—	—	221	1	1,608	1,457
131	4	1,559	1,413	131	6	1,572	1,425	230	—	—	—	—	—	—	—
301	4	1,494	1,354	301	5	1,499	1,358	131	4	1,573	1,426	131	3	1,564	1,417

Лёмлингит, по В. И. Михееву (обр. 143)				Саффорит, по В. И. Михееву (обр. 50)			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d<math>\alpha</math></i>	<i>d<math>\beta</math></i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d<math>\alpha</math></i>	<i>d<math>\beta</math></i>
002	}	1,448	1,313	002	5	1,484	1,364
311				3	1,431	1,297	
122	3	(1,393)	1,263	—	—	—	—
321	4	1,334	1,209	321	3	1,338	1,213
330	3	1,310	1,187	330	1	1,305	1,183
240	5	1,290	1,169	240	}	1,291	1,171
—	—	—	—	400			
122	7	1,263	1,145	122	3	1,273	1,154
212	5	1,242	1,126	212	3	1,268	1,150
—	—	—	—	312 $\beta$	3	1,223	1,109
222	3	1,169	1,059	—	—	—	—
150	}	(1,163)	1,054	341 $\beta$	4	(1,1652)	1,0562
341 $\beta$				3	1,1617	1,0529	
132	4	1,142	1,035	132	4	1,1617	1,0529
421	9	1,109	1,005	—	—	—	—
430	}	1,097	0,994	312	10	1,1094	1,0056
312				10	1,0816	0,9804	
151	6	1,077	0,977	151	8	1,0816	0,9804
341	10	1,056	0,957	341	10	1,0564	0,9576
042	3	1,0397	0,9423	—	—	—	—
142	2	1,0195	0,9241	—	—	—	—

Таблица 3 (продолжение)

78

Саффорит (обр. 3095)				Саффорит (обр. 3119)			
$hkl$	$I$	$d\alpha$	$n\beta$	$hkl$	$I$	$d\alpha$	$d\beta$
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	231	2	1,372	1,253
321	1	1,331	1,207	041	3	1,329	1,204
022	2	1,313	1,191	022	2	1,304	1,181
202	2	1,277	1,158	141	4	1,275	1,155
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	410	4	1,238	1,121
302 $\beta$	1	(1,231)	1,116	431 $\beta$	2	1,214	1,100
—	—	—	—	241	2	1,186	1,074
—	—	—	—	222	4	1,153	1,045
—	—	—	—	—	—	—	—
302	9	1,115	1,010	340	7	1,123	1,017
421	8	1,099	0,9964	302	8	1,098	0,995
151	8	1,076	0,9755	312	4	1,072	0,971
341	8	1,050	0,9523	341	8	1,047	0,918
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

А. А. Годовицкая

Необходимо также отметить, что интенсивность линий в этом случае значительно уменьшается.

Ко второму типу относятся линии (120), (101) с интенсивностями, соответственно, 10 и 9 дебаеграммы лёллингита. В следующей дебаеграмме они сливаются в одну линию с интенсивностью 10, а затем вновь разделяются, причем первой идет уже линия (101) с интенсивностью 10, а затем линия (120) с интенсивностями 8 и 9. Подобная картина наблюдается на примере линий (210) и (111) (интенсивности, соответственно, 6 и 9) дебаеграммы лёллингита, которые в следующей дебаеграмме сливаются в одну линию (210), (111) с интенсивностью 9. В дебаеграмме обр. 3095 они также представлены одной линией (210) с интенсивностью 10, а в дебаеграмме обр. 3119 — уже двумя линиями (200) и (210) с интенсивностями 6 и 8.

То же отмечается и для линий лёллингита (421) с интенсивностью 9 и (430), (312) с интенсивностью 10, которые затем сливаются в одну линию (312) с интенсивностью 10. Однако далее эта линия вновь разделяется на линии (302) и (421) с интенсивностями 9 и 8 для обр. 3095 и на линии (340) и (302) с интенсивностями 7 и 8 для обр. 3119.

Необходимо отметить, что именно слияние пар линий (120), (101); (210), (111); (421), (430), (312) в одну В. И. Михеев рассматривал как характерную особенность дебаеграмм сафлоритового типа. Однако приведенные данные показывают, что подобный вывод неверен, так как подмеченное В. И. Михеевым слияние линий характерно только для богатого железом сафлорита и кобальтового лёллингита, у богатого же кобальтом сафлорита (обр. 3119) перечисленные линии после совпадения вновь расщепляются.

Таким образом, отсутствие названных выше дуплетов характеризует только богатый кобальтом лёллингит и железистый сафлорит и не может рассматриваться как характерная особенность дебаеграмм сафлоритового типа.

Для обоих исследованных образцов, как уже было сказано, удалось вычислить параметры элементарной ячейки. Они оказались отличными от тех параметров, которые были вычислены В. И. Михеевым для железистых членов этого ряда. При этом, как и следовало ожидать, наибольшие различия характерны для величины  $c_0$ , которая в обр. 3095 достигает 2,93<sub>7</sub> кХ, а в образце 3119—2,86<sub>0</sub> кХ. Величины параметров решетки исследованных образцов вместе с характеристиками образцов В. И. Михеева приведены в табл. 4. В этой же таблице помещены основные данные, определяющие особенности химического состава каждого из образцов, а также измеренные удельные веса.

Из сопоставления величин параметров решетки видно, что параметр  $b_0$ , как это в свою пору отметил В. И. Михеев, почти не меняется; параметр  $a_0$  изменяется незакономерно, параметр же  $c_0$  вначале увеличивается по мере повышения содержания кобальта в минерале, а затем уменьшается.

В. И. Михееву удалось установить, что величина  $c_0$  прямо пропорциональна отношению  $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$  в данном образце. Сказанное им наглядно было иллюстрировано графиком. Однако вычисленные по этому графику отношения  $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$  из определенных величин  $c_0$  наших образцов дали большие отклонения от тех величин, которые были вычислены на основании химических анализов. Так, из графика указанное отношение для обр. 3095 должно равняться 0,24, а для обр. 3119—0,00, тогда как в действительности оно равно, соответственно, 1,89 и 3,22. В то же время определение из графика параметров  $c_0$  по известным отношениям  $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$  дало для



Таблица 4

Зависимость параметров решетки диярсенидов от химического состава

Показатели	Обр. 143	Обр. 486	Обр. 49	Обр. 520	Обр. 519	Обр. 50	Обр. 3095	Обр. 3119	
$\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$	0,029	0,047	0,139	0,306	0,296	0,506	1,894	3,219	
$\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}$	1,82	1,85	2,01	2,08	1,78	1,88	1,84	2,07	
$\frac{\text{S}}{\text{As}}$	0,097	0,032	0,070	0,084	0,031	0,020	0,046	0,072	
Размеры элементарной ячейки	$a_0 \text{ кХ}$	5,22 <sub>7+4</sub>	5,27 <sub>4+4</sub>	5,26 <sub>0+7</sub>	5,20 <sub>3+13</sub>	5,23 <sub>0+8</sub>	5,17 <sub>2+7</sub>	5,13 <sub>0</sub>	5,06 <sub>4</sub>
	$b_0 \text{ кХ}$	5,95 <sub>9+8</sub>	5,95 <sub>5+5</sub>	5,95 <sub>2+8</sub>	5,92 <sub>6+9</sub>	5,94 <sub>8+8</sub>	5,96 <sub>0+6</sub>	5,98 <sub>3</sub>	6,04 <sub>4</sub>
	$c_0 \text{ кХ}$	2,89 <sub>4+1</sub>	2,90 <sub>3+2</sub>	2,91 <sub>0+4</sub>	2,94 <sub>3+3</sub>	2,95 <sub>0+6</sub>	2,98 <sub>0+3</sub>	2,93 <sub>7</sub>	2,86 <sub>0</sub>
Удельный вес (измер.)	—	—	6,94	7,00	7,03	7,0	7,14	7,01	

Примечание. Образцы 143, 486, 49, 520, 519, 50 взяты из работы В. И. Михеева (1952).

обр. 3095 величину 3,25, а для обр. 3119—3,49 кХ против определенных опытным путем 2,93<sub>7</sub> и 2,86<sub>0</sub> кХ. Таким образом, в обоих случаях получаются очень большие расхождения. Следовательно, зависимость, найденная В. И. Михеевым, носит не общий, а частный характер и выдерживается только для некоторых видов лёллингита, в том числе и для лёллингита, обогащенного кобальтом.

Сказанное наглядно иллюстрируется графически (рис. 1). На рисунке показана зависимость, найденная В. И. Михеевым, и нанесены точки, соответствующие обр. 3095 и 3119.

Для установления границ распространения указанной закономерности была произведена попытка выяснить закономерность изменения содержания отдельных элементов в исследуемом ряду минералов. При этом основное внимание было обращено на изменение содержания никеля по мере увеличения в минерале количества кобальта.

С этой целью были использованы сводки химических анализов высших арсенидов кобальта, никеля и железа, опубликованные Холмсом (1947) и В. И. Михеевым (1952), а также результаты химических анализов, приведенные в работе В. И. Михеева для исследованных им образцов, и химические анализы обр. 3095 и 3119.

Использованные материалы показывают, что 45 химических анализов лёллингита не обнаружили в нем ни кобальта, ни никеля, в восьми анализах установлен кобальт (от 0,5 до 22% от суммы атомов кобальта и железа), но нет никеля, в десяти анализах сафлорита содержание кобальта изменяется от 33 до 82% от суммы атомов железа и кобальта, тогда как никель в них отсутствует.

Таким образом, большое число исследованных образцов лёллингита совершенно не содержит ни кобальта, ни никеля. Для сафлорита с наиболее высоким содержанием кобальта также характерно отсутствие никеля.

Известны также шесть анализов так называемого никелевого лёллингита. Это название Холмс (1947) предложил для минерала, именованного ранее чатамитом. В их составе одновременно обнаружены кобальт, никель и железо. Однако принадлежность их к лёллингиту недостаточно твердо установлена, тем более, что отношение  $\frac{As + S}{Co + Ni + Fe}$  в некоторых из них довольно высокое. Скорее всего, эти анализы соответствуют образцам

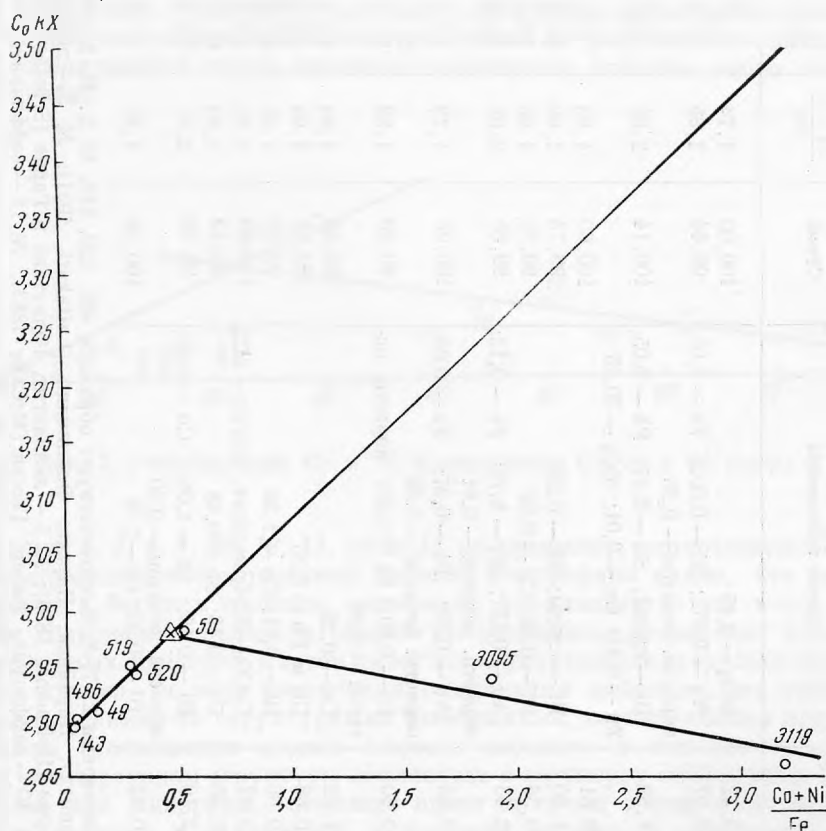


Рис. 1. График зависимости параметра решетки  $C_0$  от величины отношения  $\frac{Co+Ni}{Fe}$

не однородным, а состоящим из смеси нескольких минералов. Ввиду недостаточной надежности эти анализы из дальнейшего рассмотрения исключаются.

Кроме перечисленных, имеются 16 анализов лёллингита и сафлорита, в которых одновременно обнаружены, помимо железа, кобальт и никель. Эти анализы сведены в табл. 5. Для каждого из образцов в таблице даны также величины  $\frac{As + S}{Me}$ , где  $Me = Fe + Co + Ni$ , и отношения  $Co : Ni : Fe$ .

Закономерность распределения кобальта и никеля в отдельных образцах легко выявляется на графике, в котором по оси абсцисс отложено содержание кобальта, а по оси ординат — содержание никеля в % от суммы железа, кобальта и никеля (рис. 2) Из графика видно, что основная

Результаты анализа лёллингита и сафлорита

Таблица 5

№ п/п	Содержание в вес. %					Прочие компоненты	Сумма	As + S Me	Co : Ni : Fe		
	Co	Ni	Fe	As	S				Co	Ni	Fe
1	1,22	0,29	28,95	63,08	3,42	SiO <sub>2</sub> — 0,45	100,00	1,74	3,8	0,9	95,3
2	1,32	0,02	27,50	69,60	0,97	Au — 0,072; Bi — 0,005; Fe — 0,03; нераств. остаток — 0,20	99,64	1,85	4,6	0,1	95,3
3	0,93	0,75	17,78	47,99	1,89	Bi — следы; Sb — 0,47; Pb — 0,05; Zn — 0,12; Cu — 0,01; SiO <sub>2</sub> — 30,15	100,14	2,02	4,6	3,7	91,7
4	2,88	0,79	24,67	70,85	0,81		100,00	1,93	9,7	2,7	87,6
5	4,13	0,20	23,75	70,16	1,20	Bi — следы; Sb — 0,29	99,73	1,96	14,0	0,7	85,3
6	4,37	0,21	22,96	71,18	0,56	Bi — 0,08; Cu — 0,39	99,75	1,96	15,1	0,8	84,1
7	5,97	0,67	20,77	67,56	2,43	As — 0,221; Bi — 0,70; Fe — 0,13; нераств. остаток — 0,91	99,35	2,08	20,9	2,5	76,6
8	6,50	0,59	22,68	68,47	0,89	Au — 0,09; Bi — 0,37; Fe — 0,08; нераств. остаток — 0,38	100,03	1,78	21,0	1,9	77,9
9	6,70	3,10	18,40	68,50	0,60	Bi — 0,80; Fe — 0,20; нераств. ос- таток — 0,90	99,20	1,88	22,9	10,7	66,4
10	13,29	1,90	14,56	69,12	1,32	Cu — 0,26	100,45	1,84	43,5	6,2	50,3
11	12,99	0,20	15,28	71,13	0,68	Cu и Pb — 0,33	100,61	1,94	44,3	0,7	55,0
12	13,95	1,79	11,71	70,37	0,66	Bi — 0,01; Cu — 1,39	99,68	1,93	49,6	6,4	44,0
13	14,88	1,12	11,14	64,06	0,57	CaCO <sub>3</sub> — 6,34; нераств. остаток — 2,22	100,33	1,85	53,6	4,0	42,4
14	18,41	1,18	9,80	66,86	1,33	Bi — 0,13; Sb — 0,48	98,19	1,84	61,5	4,0	34,5
15	20,22	1,01	6,25	68,19	2,10	Bi — 0,15; Sb — 1,01; Cu — 0,80; нераств. остаток — 0,20	99,33	2,07	72,7	3,6	23,7
16	22,11	1,58	4,63	69,53	0,32	Bi — 0,33; Cu — 1,78	100,28	1,81	77,4	5,5	17,1

Примечания 1. Образцы с порядковыми номерами 2, 7, 8, 9 соответствуют образцам 486, 520, 519, 50 В. И. Михеева (1952); с номерами 14 и 15 — образцам 3095 и 3119; № 1 — лёллингит, Парайнен, Паргас, Финляндия (Laitakari, 1921); № 3 — лёллингит, Иоахимсталль (Zuchert, 1926); № 4 — лёллингит, Гальвей, Онтарио (Hoffmann, 1895); № 5 — лёллингит, Радауталь в Гарце (Scheibe, 1900); № 6 — лёллингит, Теокалли, Гуннисон (Hillebrand, 1884); № 10 — сафлорит, Бибер, Гессен (McCaу, 1883); № 11 — сафлорит, Нордмаркен, Швеция (Sjögren, 1894 — 1895); № 12 — сафлорит, Шнесберг, Саксония (Hoffmann, 1832); № 13 сафлорит, жила Стандарт, Орегон (Miller, 1905); № 16 — сафлорит, Рейнердау, Вюртемберг (Sandberger, 1868). 2. Помещены анализы только тех минералов, в которых установлены Co и Ni.

масса точек группируется около двух взаимно пересекающихся прямых. Левая из них, соответствующая образцам лёллингита, наиболее богатым никелем, объединяет точки 1, 3, 4 и 9. Правая, соответствующая богатым никелем образцам саффорита, объединяет точки 9, 10, 12, 13, 14 и 15. Таким образом, девять из шестнадцати анализов показывают, что точки находятся вблизи указанных прямых. Точки 2, 5, 6, 7, 8 и 11, очевидно, соответствуют минералам, бедным никелем, т. е. таким, в которых количество никеля не достигает предельно допустимой величины, зависящей от содержания кобальта. Точка 16 расположена выше прямой, соединяющей точки анализов саффорита; причина этого отклонения неясна.

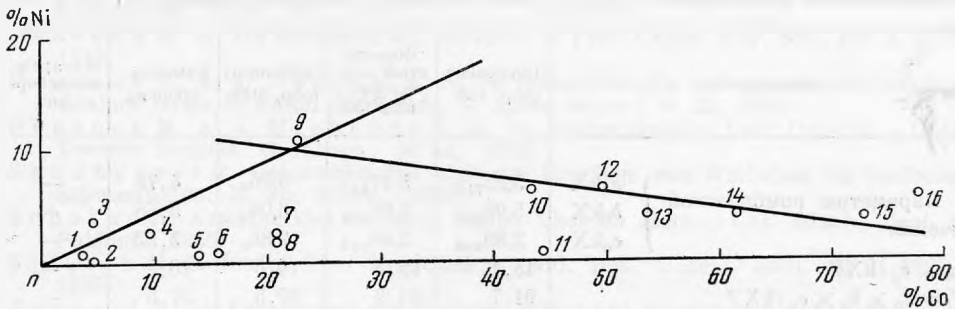


Рис. 2. Распределение Co и Ni в диарсенидах Co, Ni и Fe (табл. 5)

Точки 1, 3, 4, 9, 10, 12, 13, 14 и 15, по-видимому, соответствуют образцам с предельным содержанием никеля. Из графика видно, что это содержание в богатых железом минералах увеличивается по мере повышения содержания кобальта. Однако это увеличение происходит только до определенных пределов, а затем имеет место уменьшение предельного содержания никеля по мере увеличения содержания кобальта, что очевидно, связано с какими-то структурными изменениями, возникающими при определенном соотношении атомов железа, кобальта и никеля, и, скорее всего, — с переходом структуры лёллингита в структуру саффорита. Таким образом, все минералы, лежащие влево от точки пересечения прямых, следует относить к лёллингиту, а лежащие вправо — к саффориту.

С этим же, очевидно, связано изменение зависимости параметра  $s_0$  от состава, о чем говорилось выше. Для установления характера этой зависимости необходимо, помимо двух точек, имевшихся в нашем распоряжении для обр. 3095 и 3119, найти на графике третью точку. Ею, по-видимому, может быть точка перегиба зависимости содержания никеля от содержания кобальта, определенная из графика рис. 2. Она соответствует минералу с содержанием кобальта около 22%, никеля около 10%, железа — 68%. Отношение  $\frac{Co + Ni}{Fe}$  для нее равно 0,47. По этому отношению можно найти третью точку на графике зависимости  $s_0$  от состава, показанном на рис. 1 (эта точка обведена треугольником). Проведя прямую, соединяющую ее с обр. 3095 и 3119, мы обнаруживаем, что на нее попадает также обр. 50. Таким образом, найденная прямая должна соответствовать новой зависимости  $s_0$  от состава для собственно саффорита.

С переходом структуры лёллингита в структуру саффорита происходит уменьшение симметричности постройке, с чем, по-видимому, и связано дальнейшее уменьшение роли никеля, так как диарсениды

никеля — ромбические раммельсбергит и парараммельсбергит — более близки к лёллингиту. В то же время, по мере увеличения  $c_0$  в лёллингитах, минералы, как это показал В. И. Михеев, становятся более близкими к раммельсбергиту и парараммельсбергиту, с чем и связано одновременное увеличение содержания никеля в образцах. Однако в саффорите по мере увеличения содержания кобальта параметр  $c_0$  уменьшается, вследствие чего структура его все больше отклоняется от структуры раммельсбергита и парараммельсбергита и одновременно уменьшается содержание никеля в богатых кобальтом образцах саффорита.

Таблица 6

Сопоставление параметров и объемов элементарных ячеек диарсенидов Co, Ni и Fe

Показатели	Лёллингит (обр. 143)	Железистый саффорит (обр. 50)	Саффорит (обр. 3119)	Раммельсбергит	Парараммельсбергит	
Параметры ромбической ячейки	$a_0 kX$	5,22 <sub>7+4</sub>	5,17 <sub>2+7</sub>	5,06 <sub>4</sub>	4,78	—
	$b_0 kX$	5,95 <sub>9+8</sub>	5,96 <sub>0+6</sub>	6,04 <sub>4</sub>	5,78	—
	$c_0 kX$	2,89 <sub>4+4</sub>	2,98 <sub>0+8</sub>	2,86 <sub>0</sub>	3,53	—
$a_0 \times c_0 (kX)^2$	15,1	15,4	14,5	16,9	—	
$V = a_0 \times b_0 \times c_0 (kX)^3$	91,7	91,9	87,5	97,5	—	
Параметры тетрагонализированной ячейки (для парараммельсбергита приведены параметры ромбической ячейки)	$a_0' kX$	5,96	5,96	6,04	—	5,74
	$b_0' kX$	5,96	5,96	6,04	—	5,81
	$c_0' kX$	10,10	10,32	9,96	—	21,405
$V'$	358,8	366,6	364,4	—	380,3	

Примечание. Образцы 143, 50 взяты из работы В. Д. Михеева (1952); образец раммельсбергита — из работы Пикока и Дедсона (1940), причем произведено изменение установки по Бюргеру (1937); образец парараммельсбергита — из работы Пикока и Михенера (1939).

Для иллюстрации в табл. 6 сопоставлены параметры и объемы элементарных ячеек лёллингита (обр. 143), богатого никелем и железом саффорита (обр. 50), богатого кобальтом саффорита (обр. 3119) и раммельсбергита, а также параметры и объемы ячейки парараммельсбергита.

Таким образом, особенности изоморфного замещения никелем кобальта и железа в минералах ряда лёллингит — саффорит связаны с особенностями структуры веществ, образующих изоморфную смесь.

Описанные закономерности изменения химического состава и параметра  $c_0$  минералов ряда лёллингит — саффорит позволяют наметить границу между лёллингитом и саффоритом по химическому составу. В качестве крайнего железистого представителя саффорита можно считать саффорит В. И. Михеева (обр. 50). При незначительном увеличении в его составе количества железа получался бы уже не саффорит, а лёллингит.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Годовиков А. А., Кудрякова В. А. О некоторых особенностях процесса окисления шмальтин-хлоантита. — Изв. АН СССР, серия геол., № 10, 1958.  
 Михеев В. И. Рентгенометрическое исследование естественных три- и диарсенидов. В сб.: «Кристаллография». М.—Л., Углетехиздат, 1952.

- B u e r g e r M. J. A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing.— Amer. Miner., v. 22, № 1, 1937.
- H i l l e b r a n d W. F. On an interesting variety of löllingite and other minerals.— Amer. J. Sci., 3d ser., v. 27, 1884.
- H o f f m a n n E. Über die in der Natur vorkommenden Verbindungen des Arseniks mit Metallen.— Pogg. Ann., Bd. 25, 1832.
- H o f f m a n n G. C. Cobaltiferous löllingite.— Canad. Geol. Survey, Ann. Rept., v. 6, 1895 (по R. J. Holmes).
- H o l m e s R. J. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron.— Geol. Soc. Amer., Bull. 58, № 4, 1947.
- L a i t a k a r i A. Petrographie und Mineralogie des Kalksteinlagerstätten von Parainen (Pargas).— Commis. Géol. Finlande, Bull. 54, 1921 (по R. J. Holmes).
- M c C a y L. W. Beitrag zur Kenntniss der Kobalt-, Nickel- und Eisenkiese (Ref.).— Zs. Krist., Bd. 9, 1883.
- M i l l e r W. G. The cobalt-nickel arsenides and silver deposits of Temiskaming.— Ontario Bur. Mines, Ann. Rept. 14, Pt. 2, 1905 (по R. J. Holmes).
- P e a c o c k M. A. On löllingite and safflorite.— Proc. Canad. Roy. Soc., ser. 3, v. 38, 1944.
- P e a c o c k M. A. a. D a d s o n A. S. On rammelsbergite and pararammelsbergite— distinct forms of nickel diarsenide. — Amer. Miner., v. 25, 1940.
- P e a c o c k M. A. a. M i c h e n e r C. E. On rammelsbergite from Ontario.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 42, 1939.
- S a n d b e r g e r F. Untersuchungen über die Erzgänge von Wittichen im badischen Schwarzwalde. N. Jb. Miner., 1868.
- S c h e i b e R. Arsenikalkies aus dem Radau Thal im Harz.— Cbl. Miner., Geol. u. Paläont., 1900.
- S j ö g r e n H. Safflorite from Nordmark.— Geol. Inst. Upsala, Bull. № 2, 1894—1895.
- Z u c h e r t R. Die Paragenesen von Gediengen Silber und Wismut mit Kobalt-Nickelkiesen und der Uranpechblende zu Skt. Joachimsthal in Böhmen.— Mitt., Abt. Gest.,-Erz-, Kohle- und Salz-Untersuchungen, Hf. 1, 1926.

Э. Я. ГУРЬЕВА

## О ВКЛЮЧЕНИЯХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА В МУСКОВИТЕ

Трудность диагностики минеральных включений в слюде заключается в том, что на их оптические эффекты накладываются эффекты анизотропного мусковита. Кроме того, из-за пластинчатого строения мусковита форма включенных в него минеральных зерен сильно искажается.

Изучение рудных минералов велось по методике, изложенной в курсах минераграфии (Юшко, 1949). Так как пластинка мусковита при помощи перочинного ножа или иголки хорошо расщепляется на пластинки нужной толщины, которые и исследуются под микроскопом, нет надобности изготовлять шлифы. Наблюдаемая поверхность представляет собой естественную поверхность включенного минерала, образовавшегося в результате кристаллизации в специфических условиях, между спайными пластинками слюды. Эта поверхность не всегда бывает идеально ровной и часто осложнена своеобразной скульптурой, как, например, поверхность кристаллов пирита, что, в свою очередь, является хорошим диагностическим признаком.

Применяя в качестве диагностического признака отражательную способность рудных минералов, следует помнить, что ее истинная величина затупевывается перекрывающим слоем мусковита. Чем тоньше этот перекрывающий рудное включение слой мусковита, тем ближе к истине величина наблюдаемой отражательной способности. Это также относится и к цвету рудных минералов, на который накладываются коричневые, «рубиновые» и зеленоватые оттенки мусковита. Одним из надежных диагностических признаков является наличие внутренних рефлексов, которые отчетливо наблюдаются и практически не изменяются.

Применение химических реакций, травления, испытания твердости стальной и медной иглами возможно только в случае крупных рудных включений, которые можно обнажить при расщеплении мусковита.

Достаточно надежным диагностическим признаком являются морфологические особенности минералов (с учетом, разумеется, их пластинчатого строения), наличие и ориентировка трещин, двойниковых сростков и т. д.

Пирит в мусковите в подавляющем большинстве случаев образует пластинчатые включения, расположенные между спайными листочками мусковита. Крупные кристаллы и скопления кристаллов пирита имеют объемный характер, прорастая мусковит перпендикулярно спайности. Иногда такие скопления достигают 1,5—2,0 см<sup>2</sup>.

Форма выделения пирита весьма разнообразна: квадратики, прямоугольники, треугольники со скошенными углами и шестигранники.

Иногда он образует формы, подобные скелетным, или неправильные овалообразные выделения (рис. 1). Часто отдельные кристаллы сростаются и образуют розетковидные скопления. Размер отдельных кристаллов изменяется в широких пределах, от долей миллиметра до 2 см и более. Цвет пирита в основном желтый различных оттенков, которые зависят от толщины и свойств перекрывающего слоя мусковита. Очень часто даже вокруг небольших кристаллов пирита наблюдаются хроматические кольца. Этот факт говорит о некоторой деформации мусковита.

В мусковите пирит распространен по всей площади кристалла, концентрируясь в большинстве случаев в центральной и периферической его части. Часто включения пирита приурочиваются к лучу ельчатости, к самой деформированной его части, располагаясь в неровностях поверхности. Нередко кристаллы пирита скапливаются в замке елки, по центральной линии, от которой начинается расхождение лучей.

Часто рудные минералы концентрируются по трещинам в кристалле мусковита. Тогда они в большинстве случаев не пластинчатые, а объемные, причем ориентируются так, что стороны куба параллельны трещинке, перпендикулярны ей или располагаются к ней под углом в  $45^\circ$ .

Интересно отметить, что рудными минералами бывают обогащены отдельные «слои» по плоскостям спайности в кристалле мусковита. Сняв их, можно получить чистую пластинку этого кристалла.

Для пирита характерна структурная поверхность, которая хорошо отличает его от других рудных минералов. На этой поверхности наблюдаются штриховка, бороздки, полосы, параллельные одной стороне квадрата или идущие по диагонали. Они образуют своеобразный узор в виде елочек, осложненный «архитектурными» добавлениями в виде углублений, имеющих форму ромбиков, треугольников, лодочек и проч. (рис. 2). Линии ограничения этих фигурок на гранях пирита параллельны сторонам кристаллов пирита или имеют диагональную ориентировку. Ориентировка самих кристаллов пирита также подчинена некоторой закономерности — направление одной из граней кристалла пирита совпадает с направлением лучей фигуры удара или давления в кристалле мусковита.

Сравнительно редко вместе с пиритом встречается пирротин в виде ксеноморфных по отношению к пириту образований. Он отличается от пирита цветом и сильной анизотропией. Значительно чаще встречается марказит, который замещает пирит. Замещение, как правило, начинается с периферии кристалла и идет в направлении к центру, перпендикулярно штриховке (рис. 1, з). Пирит замещается также и гидроокислами железа (рис. 4, а).

Среди кристаллов пирита можно встретить кристаллы магнетита. Часто вместе с тонкими пропластками пирита ассоциируются тонкие пропластки кварца. Иногда кварц как бы обрамляет кристаллы пирита. Кроме того, пирит ассоциируется с реликтами биотита. Наблюдался случай нарастания кристалла пирита на округлое образование битума.

Все эти данные, а также факт приуроченности кристаллов пирита преимущественно к поверхности и периферии кристаллов мусковита, к трещинкам в нем, заставляет признать кристаллизацию пирита более поздней по сравнению с мусковитом, может быть, в уже сформировавшихся его кристаллах.

Включения магнетита широко распространены в мусковите. Он образует пластинчатые кристаллы. Объемные включения нами встречены не были. Размеры магнетитовых включений колеблются от долей миллиметра до 1—2 см.



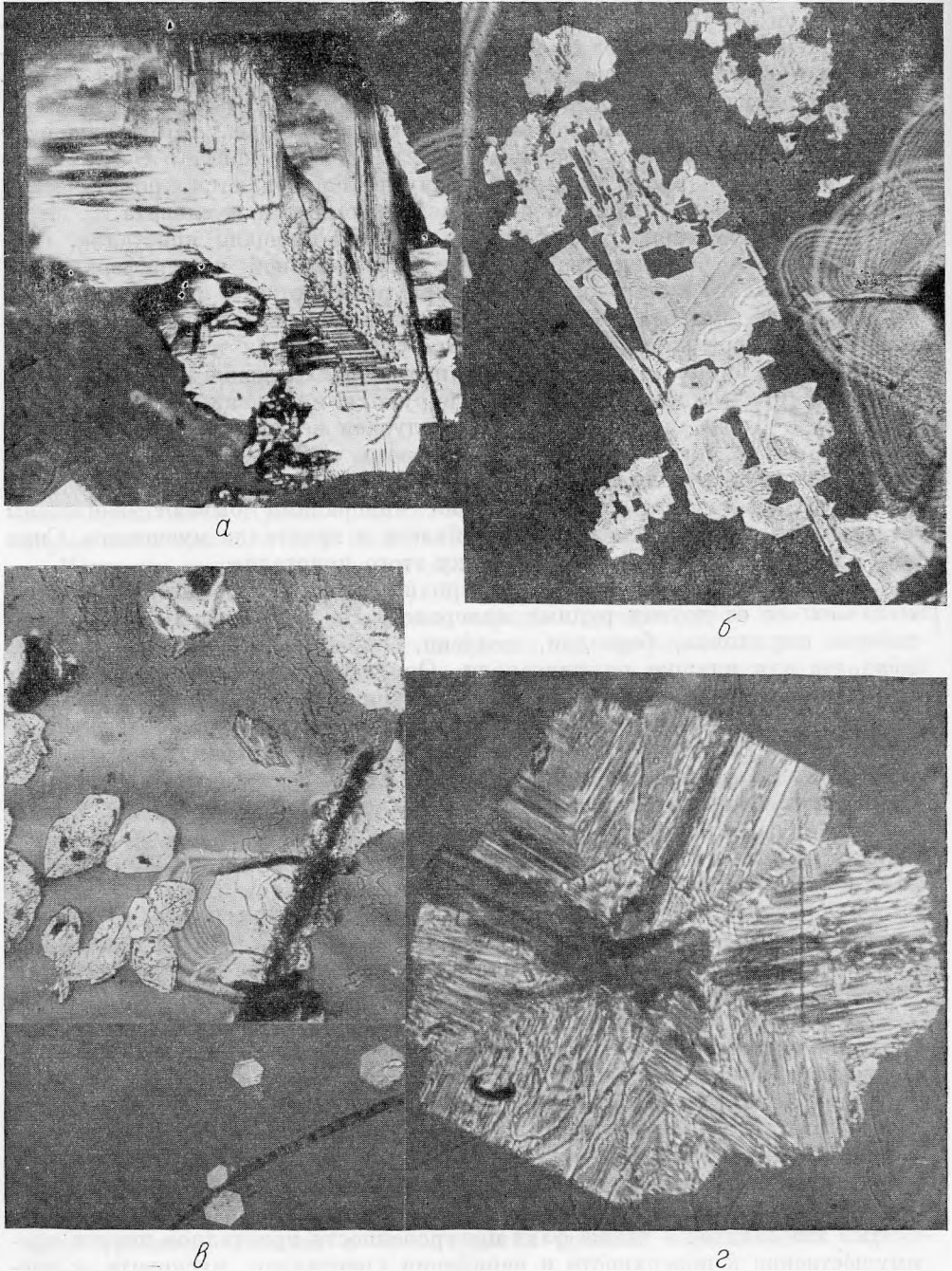


Рис. 1. Форма включений пирита в мусковите.

*a* и *б* — наиболее часто встречаемые формы кристаллов пирита в мусковите; *в* — гексагональные и овалобразные выделения пирита; *г* — развитие марказита по пириту (в центре и слева).  
Отраженный свет, увел. 46

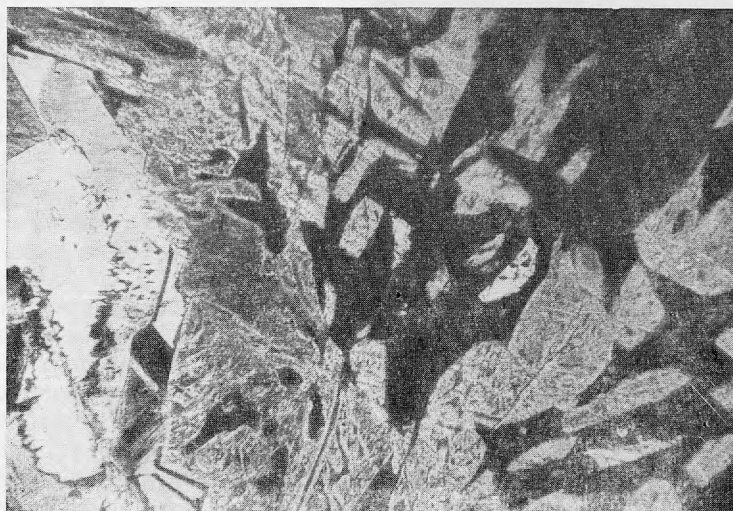


Рис. 2. Детали строения поверхности пирита в мусковите.  
Отраженный свет, увел. 120

Содержание магнетита, наблюдаемое в одном кристалле слюды, также подвержено значительным колебаниям. Иногда он присутствует в виде единичных зерен, порой же встречается в больших количествах. Нередко кристаллы магнетита закономерно расположены по лучам ельчатости, подчеркивая зональность мусковита. Один из таких случаев представлен на рис. 3, а, где магнетит приурочивается к слабо проявленной штриховке ельчатости.

Магнетит в мусковите образует шестигранные включения, шестоватые или игольчатые, неправильные и каплевидные выделения, напоминающие

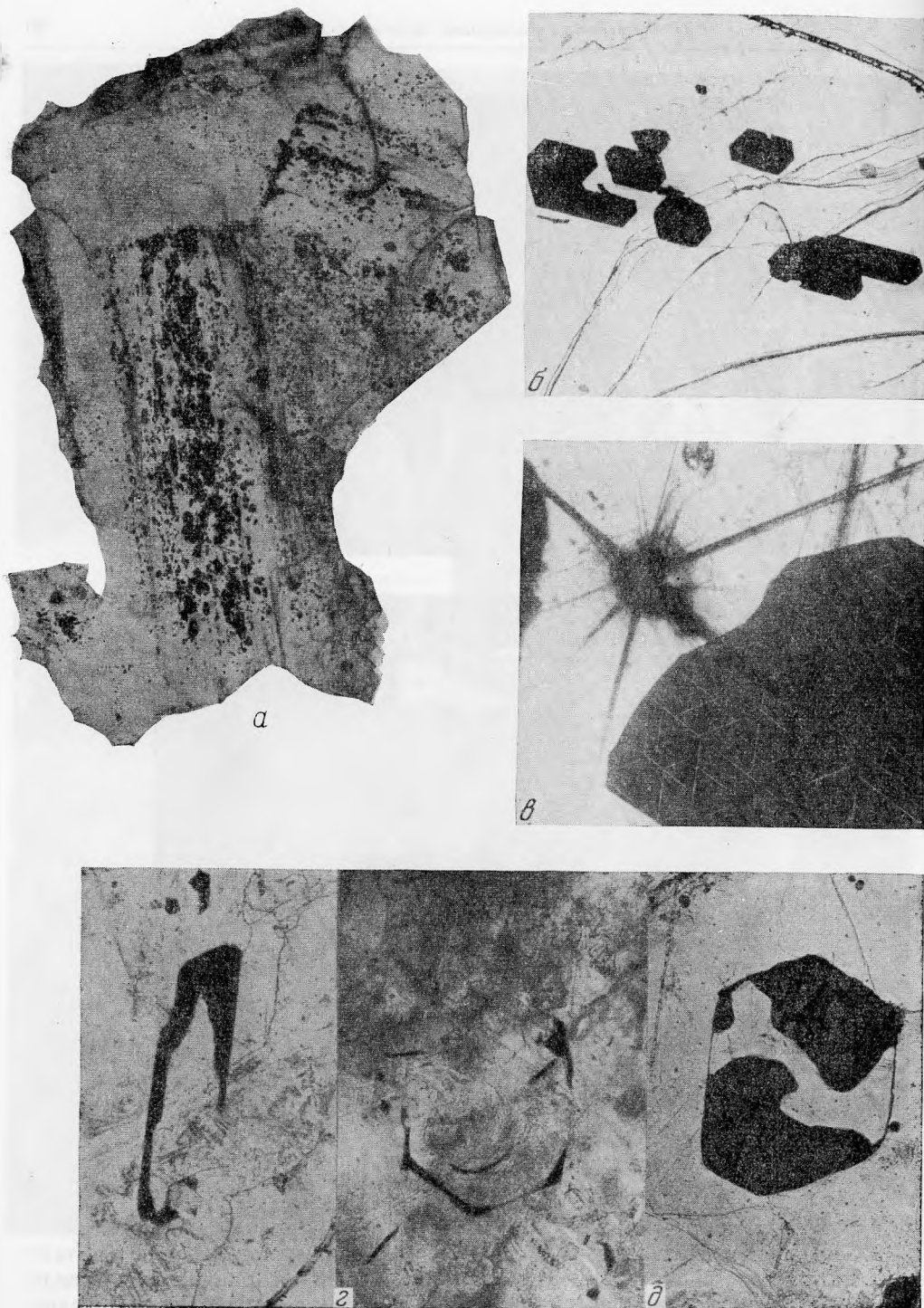


Рис. 3. Магнетит в мусковите.

*a* — магнетит, расположенный вдоль штриховки ельчатости. Нат. вел.; *b* — формы кристаллов магнетита. Проходящий свет, николи  $\parallel$ , увел. 10; *c* — закономерная ориентировка трещин отдельности в магнетите относительно лучей фигуры удара в мусковите. Проходящий свет, николи  $\parallel$ , увел. 30; *d* — контурное незамкнутое включение магнетита в мусковите; *e* — контурное замкнутое включение магнетита в мусковите. Проходящий свет, николи  $\parallel$ , увел. 30

мирмекиты. Наиболее часто встречаются шестигранные включения. Они наблюдаются в виде правильных шестигранников, часто вытянутых вдоль одной из осей, а также в виде трапеций, осложненных ступенчатыми выступами. Встречаются также ромбовидные и треугольные включения магнетита, но значительно реже (рис. 3, б).

Кристаллы магнетита разбиты трещинами отдельности, которые являются таким же хорошим диагностическим признаком, как и скульптурная поверхность пирита. Наблюдаются три системы таких трещин, ориентированных одна к другой под углом  $60^\circ$ . Расположение этих трещин подчинено строгой закономерности—они параллельны лучам фигуры давления. При этом одно из направлений параллельно еще и плоскости оптических осей мусковита. Иногда трещины отдельности повернуты к направлению трещин фигуры давления под углом  $30^\circ$ , т. е. следуют по направлению трещин фигуры удара (рис. 3, в). Трещины отдельности перпендикулярны граням шестиугольников магнетита (рис. 3, б).

Кроме охарактеризованных выше, наблюдаются еще так называемые контурные включения (рис. 3, г, д), которые отличаются тем, что их внутренняя часть остается свободной. Включения эти бывают замкнутые и незамкнутые. Они похожи не на реликты, а скорее производят впечатление не полностью замещенного пространства. На рис. 3, д показаны все грани шестигранника, но на отдельных участках две из них представлены в виде тонких проводничков. Центральная часть кристалла осталась свободной.

На рис. 3, г показаны незамкнутые контурные включения, но и здесь чувствуется стремление к закономерному кристаллографическому ограничению. Ориентировка кристаллов магнетита вызвана влиянием включающего мусковита. Аналогичное явление наблюдается при кристаллизации йода на спайной поверхности мусковита. Включения магнетита образовались после кристаллизации мусковита. Об этом говорит факт нахождения их в рубцах ельчатости и приуроченность к реликтам биотита. Вероятно, они образовались при замещении биотита мусковитом. При этом освобождалось некоторое количество железа, которое и отлагалось тут же в виде магнетита. Некоторые хорошо окристаллизованные кристаллы магнетита, приуроченные к зонам роста мусковита, вероятно, образовались вместе с мусковитом или несколько позднее его.

Кристаллы магнетита, в свою очередь, замещаются окислами и гидроокислами железа. Часто можно наблюдать, как по трещинам отдельности в магнетите или на периферии его кристаллов концентрируются почковидные или натежные образования окислов железа. Иногда они замещают весь кристалл.

### ВКЛЮЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ОКИСЛОВ И ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Включения железистых окислов и гидроокислов встречаются в мусковите очень часто. В подавляющем большинстве случаев они представлены группой гематит-гидрогематита и гетит-гидрогетита. Самостоятельные минеральные виды встречаются сравнительно редко, чаще это смеси минералов. Указанные включения имеют вид пятен, разводов, корочек, налетов, натеков желтовато-бурого цвета (рис. 4 а, б). Они приурочены к трещинам весьма совершенной спайности и в большинстве случаев наблюдаются по периферии кристаллов, трещинам и дефектным местам мусковита. Нередко пятнообразные включения обладают подобием зональности, которая выражается в смене окраски. Такие бесформенные включения

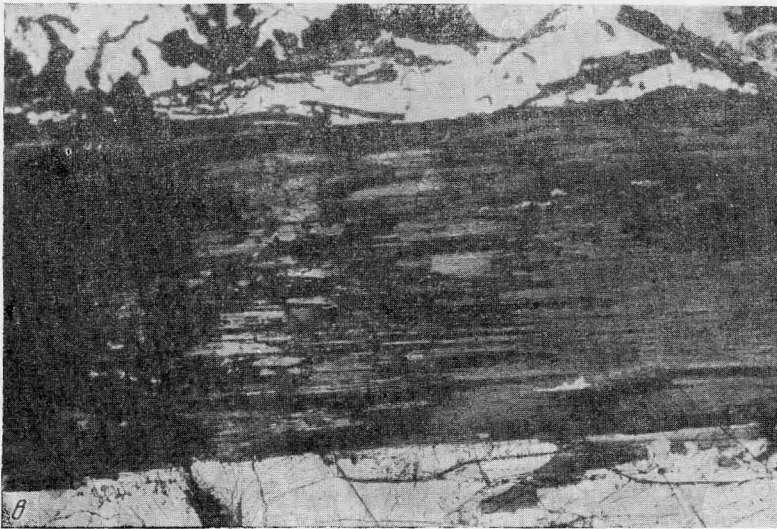
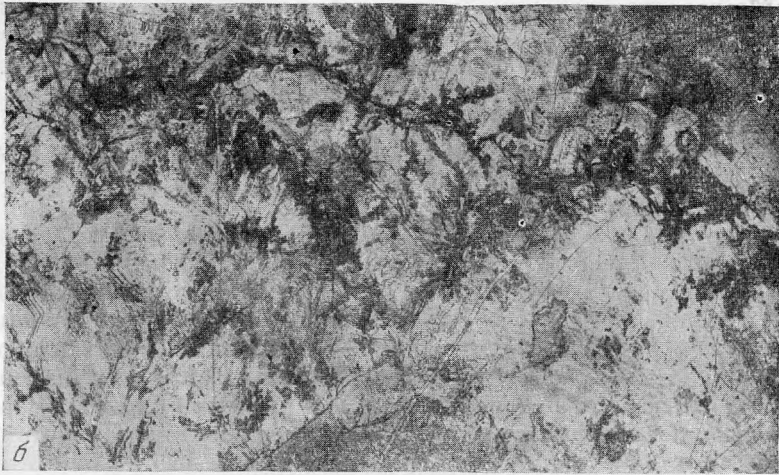


Рис. 4. Окислы и гидроокислы железа в мусковите.  
а — замещение пирита. Отраженный свет, увел. 46; б — дендриты окислов железа в мусковите. Проходящий свет. Николь  $\parallel$ , увел. 30; в — железистые окислы и гидроокислы, концентрирующиеся по штриховке ельчатости. Проходящий свет, николь  $\parallel$ , увел. 30

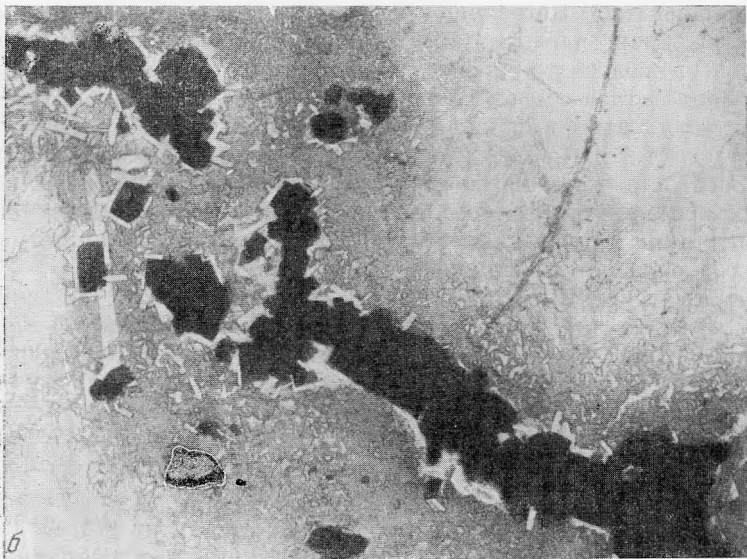
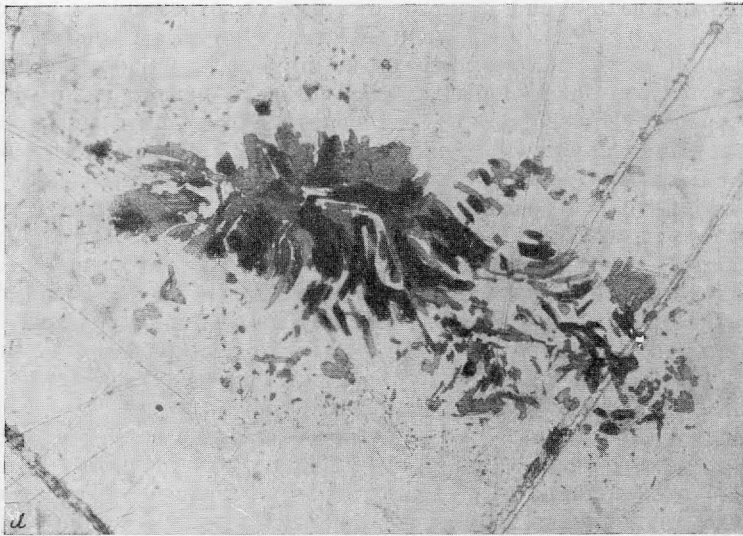


Рис. 5. Гематит в мусковите.

*a* — замещение пирита гематитом; *b* — псевдоморфозы по пириту, окаймленные минералом из группы сульфатов. Проходящий свет, николи ||, увел. 20

встречаются в мусковите в изобилии. Кроме них, наблюдаются включения железистых окислов и гидроокислов, более ярко выраженные морфологически.

Гематит встречается в мусковите довольно часто. Он образует пластинчатые кристаллы по плоскостям весьма совершенной спайности мусковита. Диагностируется он сравнительно просто, по некоторой анизотропии и плеохроичности. Кроме того, обнаруживает красные внутренние рефлексы, наблюдаемые иногда очень ясно. Цвет гематита в большинстве

случаев красновато-бурый или коричневый, в отраженном свете — серовато-белый. Показатель преломления выше, чем у мусковита.

Гематит образует псевдоморфозы по пириту и магнетиту. Некоторые выделения пирита окаймлены натечными и дендритообразными выделениями гематита. Иногда можно наблюдать штриховку, унаследованную от пирита. Часто включения пирита окружены расплывчатыми, неправильными пятнами гидроокислов железа, в массе которых наблюдаются пустоты квадратной и шестигранной формы. На стенках этих пустот можно наблюдать примазки гематита и гидрогематита. Нередко, рассматривая подобные образования, можно проследить последовательные стадии замещения пирита и магнетита гематитом и, далее, гидроокислами железа (рис. 4, 5). Подобные же образования дает иногда и гидрогетит.

Гидрогематит обладает цветом от темновато-красного и кирпично-красного до темно-серого. Он имеет кристаллическую решетку гематита и по своим свойствам близок к нему.

Гетит в кристаллах слюды встречается реже гематита. Он наблюдается в виде табличек, волокон, игольчатых и столбчатых кристаллов, в виде плотных волокнистых и натечных масс, часто образует агрегаты лучистых и сноповидных форм, а также наблюдается в виде сферолитов (рис. 6, а, б). Игольчатые кристаллы ориентированы по направлению лучей фигуры удара и давления. Цвет минерала желтый, коричневатый, буровато-коричневатый. Погасание прямое, удлинение положительное, спайность совершенная, параллельная главной зоне волокон. Цвет внутренних рефлексов желтовато-бурый, с золотистым оттенком.

Включения гетита имеют большой показатель преломления и в скрещенных николях дают высокие цвета интерференции.

Гидрогетит наблюдается в виде плотных или рыхлых масс желто-бурого или коричневатого цвета. Иногда он дает мелкочешуйчатые или волокнистые разности, нередко с хорошо выявленной анизотропией. В таких случаях гетит и гидрогетит трудно различимы. Гидрогетит иногда образует псевдоморфозы по пириту.

Иногда железистые окислы типа гетит-гидрогетита, коричневатого и желто-бурого цвета, образуют волокнистые агрегаты, похожие на высушенную древесину. Они вытянуты вдоль штриховки ельчатости, приурочиваясь к неровностям поверхности (см. рис. 4, в).

Железистые окислы смешанного лимонитового состава образуют иногда закономерную решетку, видимую макроскопически (рис. 7, а, б). На рисунке видно, что решетка образована длинными, тонкими полосками, ритмично расположенными параллельно и перпендикулярно к естественным граням кристалла мусковита. Пересекаясь между собой, они образуют решетку, ячейки которой имеют вид равносторонних треугольников и ромбов. Решеткой занята центральная часть кристалла, ограниченная штриховкой ельчатости. Подобную решетку образует также и гематит (рис. 7, в).

Под микроскопом видно, что решетка представлена хорошо выраженными дендритами, имеющими папоротникообразный вид (рис. 8, а, б). Цвет их в проходящем свете коричневатобурый, черный и красноватый. Растут дендриты от общего, более массивного ствола, постепенно отвлекаясь и утончаясь вместе с нарастающим усложнением рисунка. Иногда они сплошь покрывают всю поверхность мусковита в виде тонкой сетки. Все елочковидные ответвления находятся в строгом соответствии с направлением лучей фигуры удара и давления мусковита (рис. 8, б).

Кроме линейно вытянутых дендритов, наблюдаются еще и звездчатые. Среди них попадаются и довольно грубые, но чаще встречаются хорошо выраженные, чрезвычайно тонкие звездочки, наподобие снежинок.

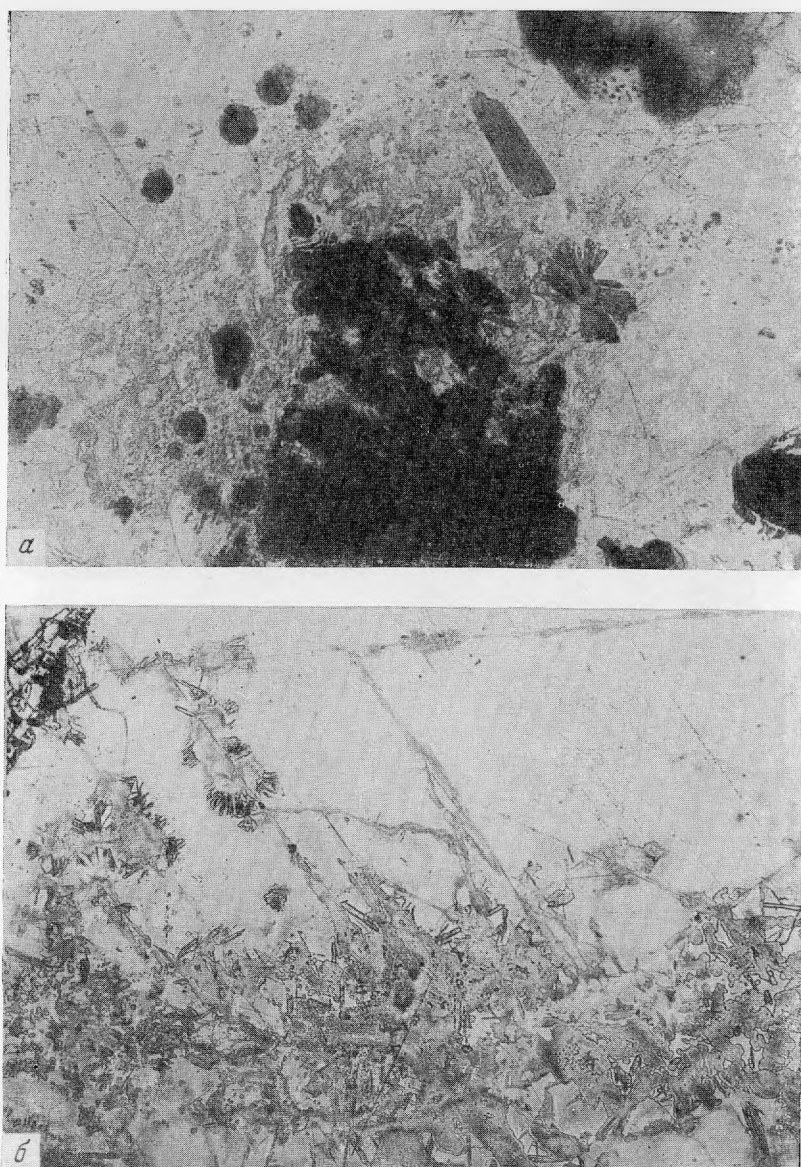


Рис. 6. Гетит в мусковите.

а и б — розетки и сноповидные агрегаты. Проходящий свет, николи  $\parallel$ , увел. 30

Иногда состав дендритов варьирует, что сказывается и на характере их архитектуры и на сложности рисунка. На рис. 9 видно, как из грубого дендрита гематита отходит вправо длинная, тонкая стрела, на которую строго закономерно вверх и вниз нарастают дочерние дендриты разного цвета. Наиболее грубыми и массивными являются красно-бурые дендриты, наиболее хилыми и плохо выраженными — кремовые и наиболее хорошо выявленными, отличающимися тонкостью рисунка, — черные.



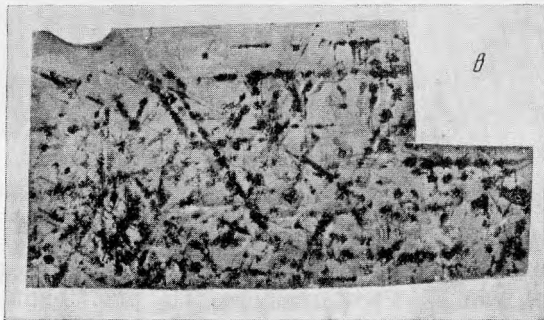
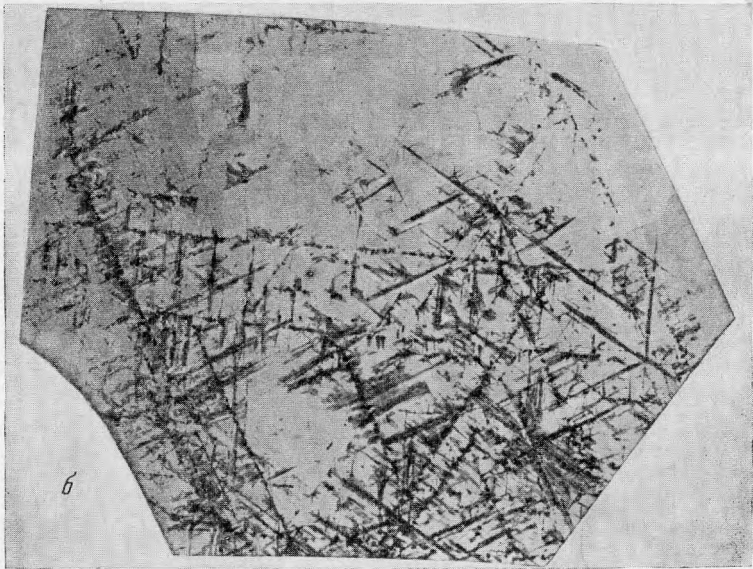
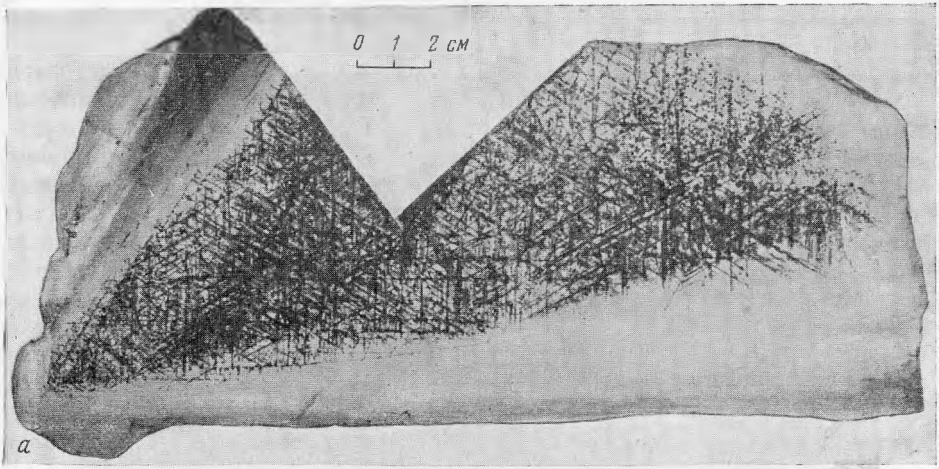


Рис 7. Ориентированные включения железистых окислов и гидроокислов в мусковите. □

а и б — смешанного состава; в — гематит

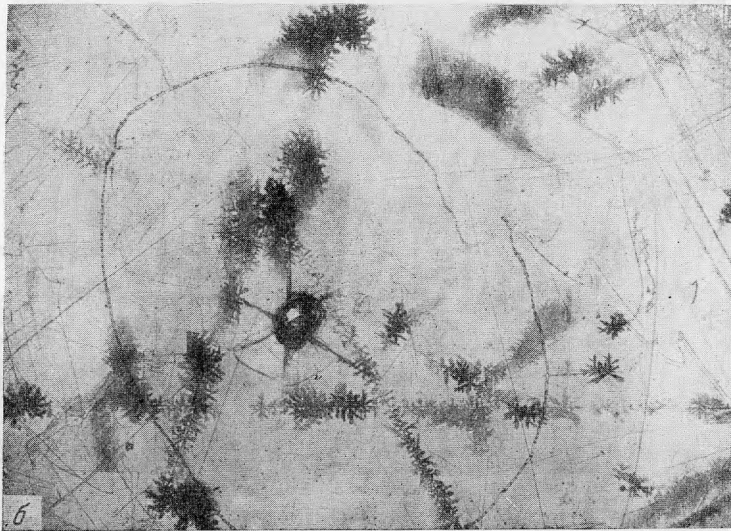
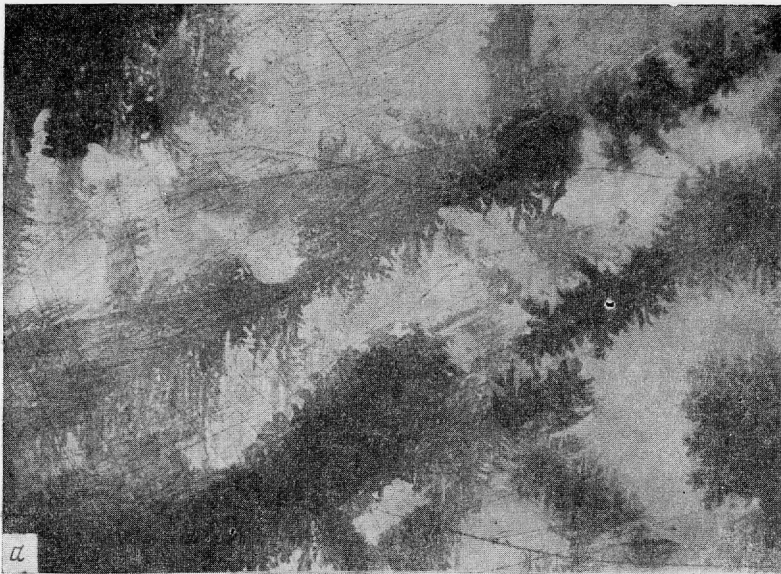


Рис. 8. Дендриты окислов и гидроокислов железа в мусковите.

а — общий вид. Проходящий свет, николи ||, увел. 30; б — закономерная ориентировка дендритов относительно лучей фигуры удара в мусковите. Проходящий свет, николи ||, увел. 30

Относительно происхождения этих дендритов трудно сказать что-либо определенное. Как известно, дендриты бывают кристаллизационные и коагулятивные. Некоторые двухмерные дендриты водных окислов железа относятся к коагулятивным. Но, сравнивая наши дендриты с дендритами, приводимыми в работе Д. Д. Саратовкина (1953), мы находим в них много



*Коричневато-красные*

*Кремовые Черные*

*Кремовые*



*Красно-бурые*

*Черные*

*Красно-бурые*



Рис. 9. Дендриты в мусковите. Проходящий свет, николи  $\parallel$ , увел. 30  
*a* и *b* — видна смена сложности рисунка дендрита в зависимости от состава (окраски); *в* — закономерная ориентировка дендритов (по сетке ромба)

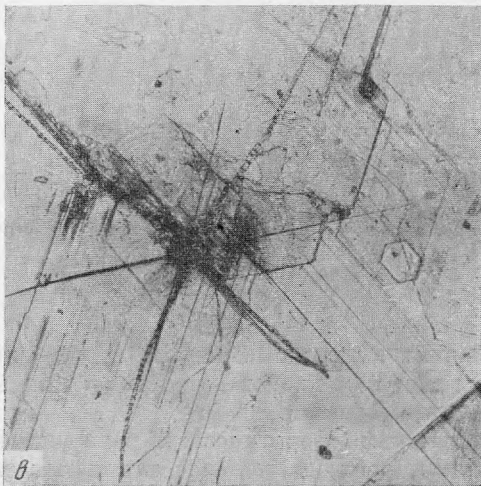
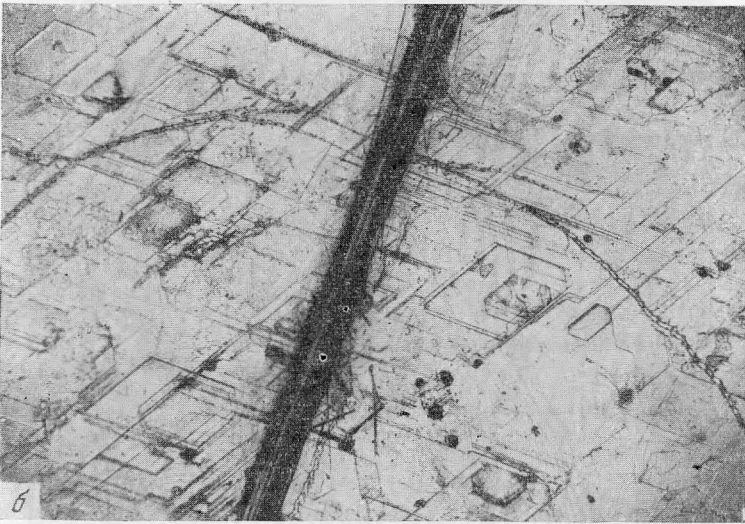
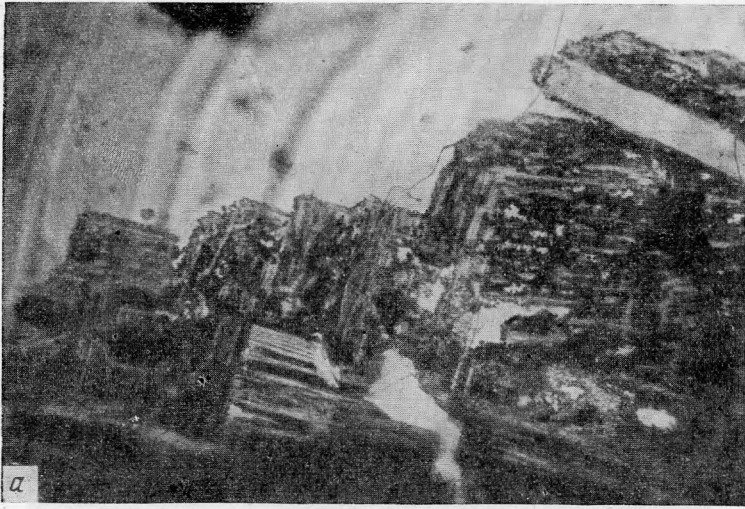


Рис. 10. «Каркас» железистых окислов и гидроокислов в мусковите  
 а — проходящий свет, николи ||, увел. 18; б — проходящий свет, николи ||, увел. 46; в — закономерное строение «каркаса» относительно лучей фигуры удара в мусковите. Проходящий свет, николи ||, увел. 90

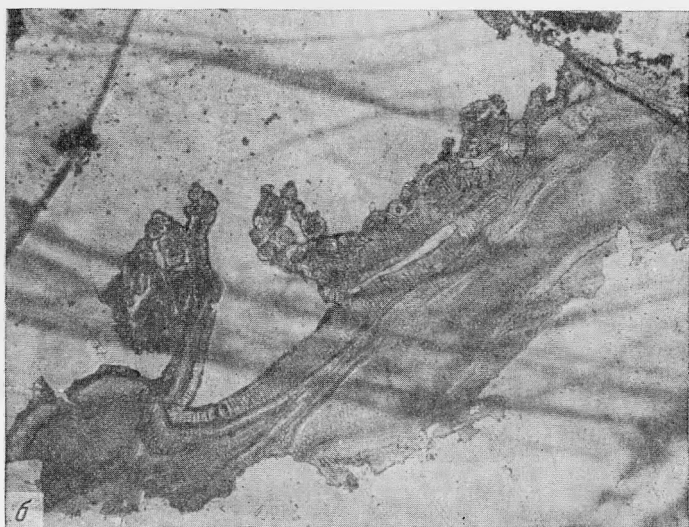
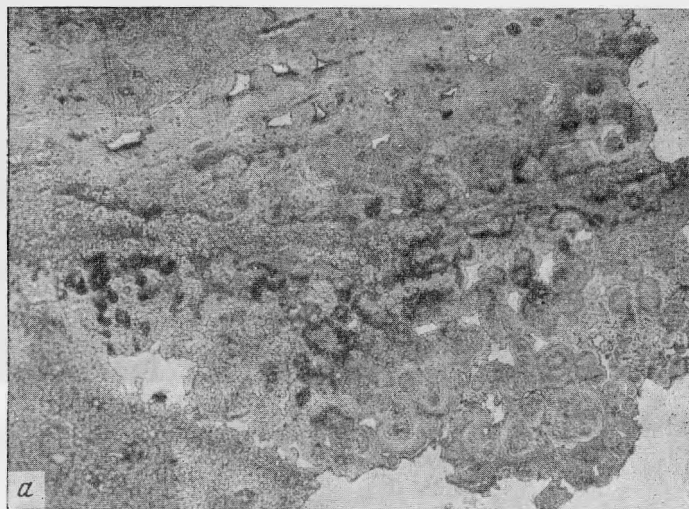


Рис. 11. Коллоидное строение железистых окислов и гидроокислов в мусковите. Проходящий свет, николи "увел. 30

а — гетит-гидрогетитового состава; б — гематит-гидрогематитового состава

общего, вследствие одних и тех же или сходных условий кристаллизации. На основе этой аналогии нам представляется возможным отнести данные дендриты к кристаллизационным.

Кроме перечисленных морфологических разновидностей, образуемых железистыми окислами, наблюдается еще так называемый каркас. Этот «каркас» представляет собой образование, подобное сагенитовой решетке, только в более крупном масштабе. При небольшом увеличении «каркас» представлен на рис. 10, а.

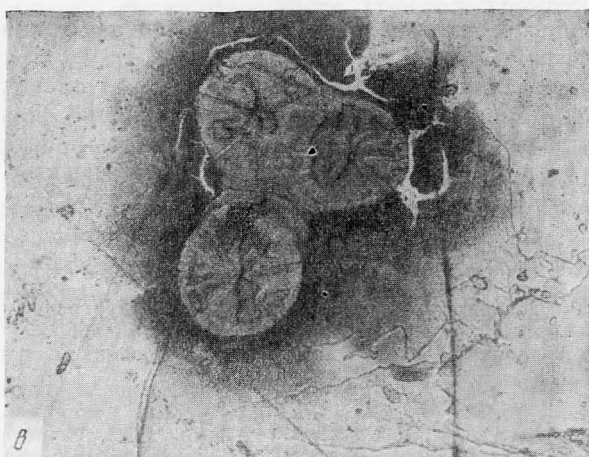
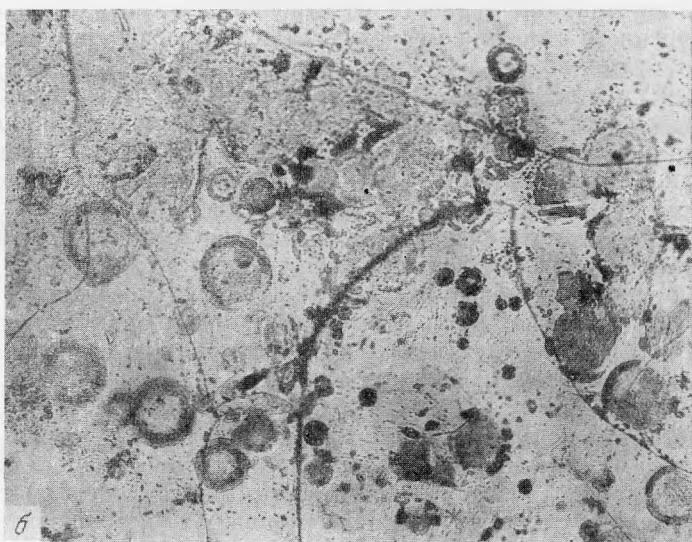
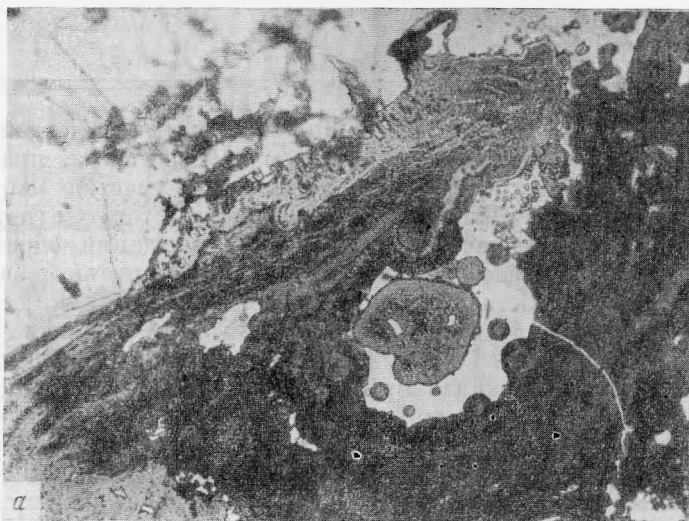


Рис. 12. Коллоидные и глобулярные включения окислов и гидроокислов железа в мусковите.

а — коллоидный агрегат железистых окислов и гидроокислов в мусковите. Проходящий свет, николи ||, увел. 30; б и в — глобулярное строение железистых окислов и гидроокислов в мусковите. Проходящий свет, николи ||, увел. 90

Основой «каркаса» являются длинные шестоватые выделения железистых окислов, пересекающиеся под углом в  $60^\circ$ ; иногда, правда реже, этот угол приближается к прямому. Внутренние участки «каркаса» образованы гематитом-гидрогематитом, внешние — гетитом-гидрогетитом. Основная структура «каркаса» осложнена более поздними образованиями этих минералов — корочками, иглочками, сферолитами, звездочками гетита, концентрирующимися по периферии основных балок.

При увеличении в 46 раз подчеркивается более тонкая структура «каркаса», представленная на рис. 10, б, в. На рисунке видно правильное строение, строго закономерная ориентировка «каркаса», полностью совпадающая с направлением лучей фигуры удара или давления. Ячейки сетки «каркаса» представляют собой идеальную форму ромба, иногда с усеченными углами. Углы ромбовидных ячеек равны  $60$  и  $120^\circ$ .

Рассматривая «каркас», мы видим, что окислы и гидроокислы железа ярко подчеркивают архитектуру поверхности кристаллов мусковита, выявляя какие-то закономерности ее строения, в свою очередь, зависящие от внутреннего строения мусковита. Расшифровка этих закономерностей — дело будущего.

Последней морфологической разновидностью железистых окислов и гидроокислов, встречающихся в кристаллах мусковита, являются натечные, колломорфные образования (рис. 11, а, б и 12), имеющие, очевидно, коллоидное происхождение. Для них характерны желтовато-коричневые и красно-бурые окраски с яркими цветами внутренних рефлексов и чередование окрасок по слоям, обусловленное, очевидно, сменой состава. По периферии подобных выделений наблюдаются глобулярные образования, имеющие концентрически-зональное и радиально-лучистое строение (рис. 12, б). При большом увеличении видна правильная округлая форма глобулярных образований, зональность, обусловленная четкой сменой окраски, и некоторые следы раскристаллизации, выражающиеся в наличии радиальных трещинок.

В центре почти каждого включения можно видеть центральное ядро. Более крупные включения имеют зональное строение, мелкие образованы почти исключительно гетитом-гидрогетитом ярко-желтого цвета.

Железистые окислы и гидроокислы появились в мусковите двояким путем; одни образовались за счет магнетита или пирита, другие — за счет привноса извне.

Различные морфологические разновидности обусловлены как кристаллизационными свойствами описываемых минералов, так и специфическими условиями кристаллизации внутри кристаллов мусковита, индуцирующее действие которого играло немаловажную роль. Значительным фактором, как нам представляется, является поверхность кристаллов мусковита, а может быть, и энергетические свойства его решетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация. Металлургиздат, 1953.  
Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.  
Юшко С. А. Методы изучения руд под микроскопом в отраженном свете. Госгеол-издат, 1949.

Ю. Л. ОРЛОВ

**СИНГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ  
В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА**

С 1953 по 1956 год включительно мы исследовали алмазы из россыпных месторождений Урала и различных районов Сибири. Для сравнения изучались алмазы из месторождений Южной Африки, Бразилии, Индии и Австралии, имеющиеся в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

Большое внимание было уделено исследованию включений в кристаллах алмаза. Из большого количества кристаллов алмазов из уральских и сибирских россыпей были отобраны образцы с разнообразными включениями, которые исследовались различными методами, позволяющими точно диагностировать включенный минерал. Производился рентгеноструктурный анализ<sup>1</sup>, затем извлеченные из алмаза путем раздробления последнего минералы исследовались в иммерсионных препаратах под микроскопом, после чего производился спектральный анализ включений. Для точной диагностики включений в алмазах из африканских месторождений из количества более 2500 алмазов отобраны 35 кристаллов, которые были раздроблены, а изъятые из них включения изучены под микроскопом в иммерсионных препаратах.

Основными сингенетическими минералами, захватывающимися при кристаллизации, являются оливин, гранат и хромшпинелид<sup>2</sup>.

**Включения оливина.** Оливины встречаются в алмазах в виде изометричных или в различной степени удлинённых и уплощённых кристалликов с хорошо выраженными гранями, а также в виде параллельных, колечкатообразных и причудливых по форме сростков (рис. 1). Мелкие прозрачные включения оливина напоминают скопление пузырьков газа. Иногда наблюдаются единичные включения оливина, но нередко в одном кристалле алмаза встречается по 10—15 различного размера кристалликов этого минерала. Включенные зерна оливина чаще всего совершенно бесцветны, редко едва заметно зеленоваты. Часто на поверхности их наблюдаются черные округлые и неправильной формы пятна (рис. 1, б). Природа пятен не установлена; под микроскопом они выглядят совершенно

<sup>1</sup> Методика и частично результаты рентгеноструктурного исследования включений в кристаллах алмаза описаны С. И. Футергендлер (1956).

<sup>2</sup> Встречающиеся в алмазах включения более мелких кристалликов алмаза также сингенетичны; они интересны с точки зрения выяснения генезиса округлых форм кристаллов алмаза и будут рассмотрены после описания сингенетических включений иного состава, чем алмаз.



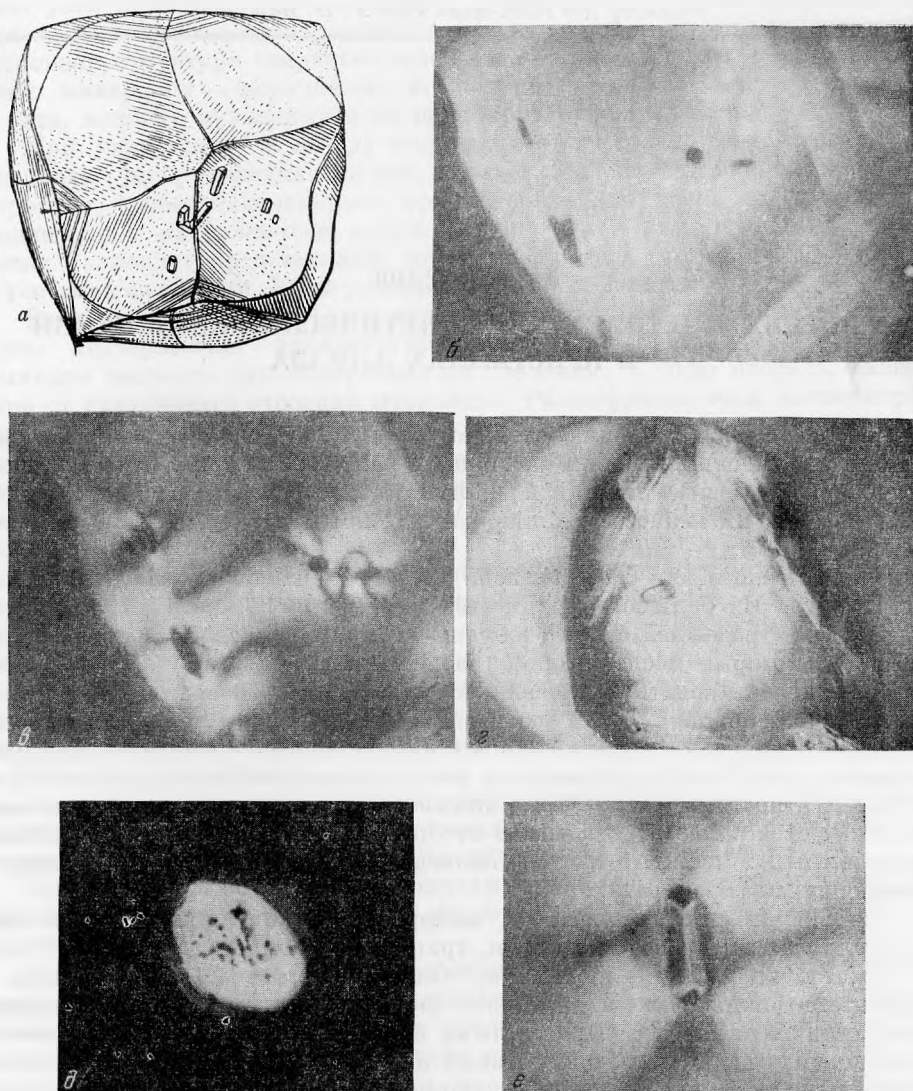


Рис. 1. Включения оливина в алмазе.

*a* — кристаллы оливина в алмазе (зарисовка); *б* — те же включения оливина (фото); *в* — узоры дву-  
 преломления в алмазе вокруг включений оливина, изображенных на рис. 1 *a* и *б*; *г* — кристаллы оли-  
 вина в алмазе (фото); *д* — черные пятна на грани уплощенного кристаллика оливина, извлеченного  
 из алмаза (фото); *е* — псевдотетрагональный облик кристалла оливина, включенного в алмаз. С ле-  
 вой стороны кристалла видны черные пятна. Четко выражен симметричный узор дву-  
 преломления в алмазе вокруг включения (фото)

черными и не просвечиваются. Пятна характерны только для включений оливина и могут быть одним из диагностических признаков этого минерала в алмазах. В поляризационном микроскопе, при скрещенных николях, оливины в алмазе обнаруживают высокие цвета интерференционной окраски, обычно отчетливо видимые на сером или темном фоне алмаза, проявляющего различные узоры двупреломления вокруг включения. При раздроблении алмаза кристаллики оливина легко освобождаются, причем в алмазе наблюдается отчетливый отпечаток граней оливина. В раздробленной массе алмаза зерна оливина хорошо заметны под микроскопом при скрещенных николях и могут быть без труда отобраны. Обычно при осторожном дроблении кристаллики оливина освобождаются от алмаза, сохраняя целиком свою форму, что дает возможность изучить их морфологически и в некоторых случаях, при хорошей огранке кристаллика, измерить его на гониометре.

Нередко изометричные или удлиненные кристаллики оливина в алмазах имеют псевдотетрагональный облик. Фотография одного из таких включений, находящегося в уральском алмазе, приведена на рис. 1, *e*.

Иногда встречаются кристаллики оливина, удлиненные не по оси  $C$ , а в направлении оси призмы (021); такие кристаллы оливина имеют косое погасание относительно оси удлинения, что следует иметь в виду при идентификации включений. Подобный случай уже описали для одного включения оливина в алмазе Митчелл и Гиардини (1953).

Приведем данные исследования характерного включения оливина, извлеченного из уральского алмаза (рис. 2). Включение имеет ясно выраженную кристаллическую форму. Гониометрическим измерением установлены грани (110), (010), (021) и (111). Некоторые ребра кристаллика округлены и как бы оплавлены, что обычно наблюдается на кристалликах и других минералов, включенных в алмаз.

В результате рентгеноструктурных исследований<sup>1</sup> этого кристалла получены параметры решетки:  $a_0 = 5,983 \pm 0,010$  кХ;  $b_0 = 4,69 \pm 0,065$  кХ;  $c_0 = 10,230 \pm 0,034$  кХ, которые соответствуют эталонным значениям, приводимым в справочнике Штрунца (1957) для оливина и форстерита.

Показатели преломления минерала, определенные иммерсионным методом, оказались равными:  $N_g = 1,688 - 1,690$ ;  $N_p = 1,651 - 1,654$ ;  $N_g - N_p = 0,035 - 0,036$ ;  $2V$  около  $90^\circ$ .

Спектральным анализом установлены Si, Mg, Fe и следы Al.

Все приведенные выше данные позволяют считать включение оливином, близким к форстериту.

Колебания показателей преломления, определенных по многим зернам оливинов, извлеченных из различных кристаллов алмаза, наблюдались в следующих пределах:  $N_g = 1,688 - 1,698$  и  $N_p = 1,651 - 1,658$ .

Кроме Si, Mg, Fe и Al, в одном из оливинов из сибирского алмаза



Рис. 2. Кристаллик оливина из уральского алмаза (фото)

<sup>1</sup> Данные о параметрах решетки оливина, а также приводимые ниже для гранатов и хромшпинелида, извлеченных из алмаза, указываются по замерам С. И. Фуртергендлер.

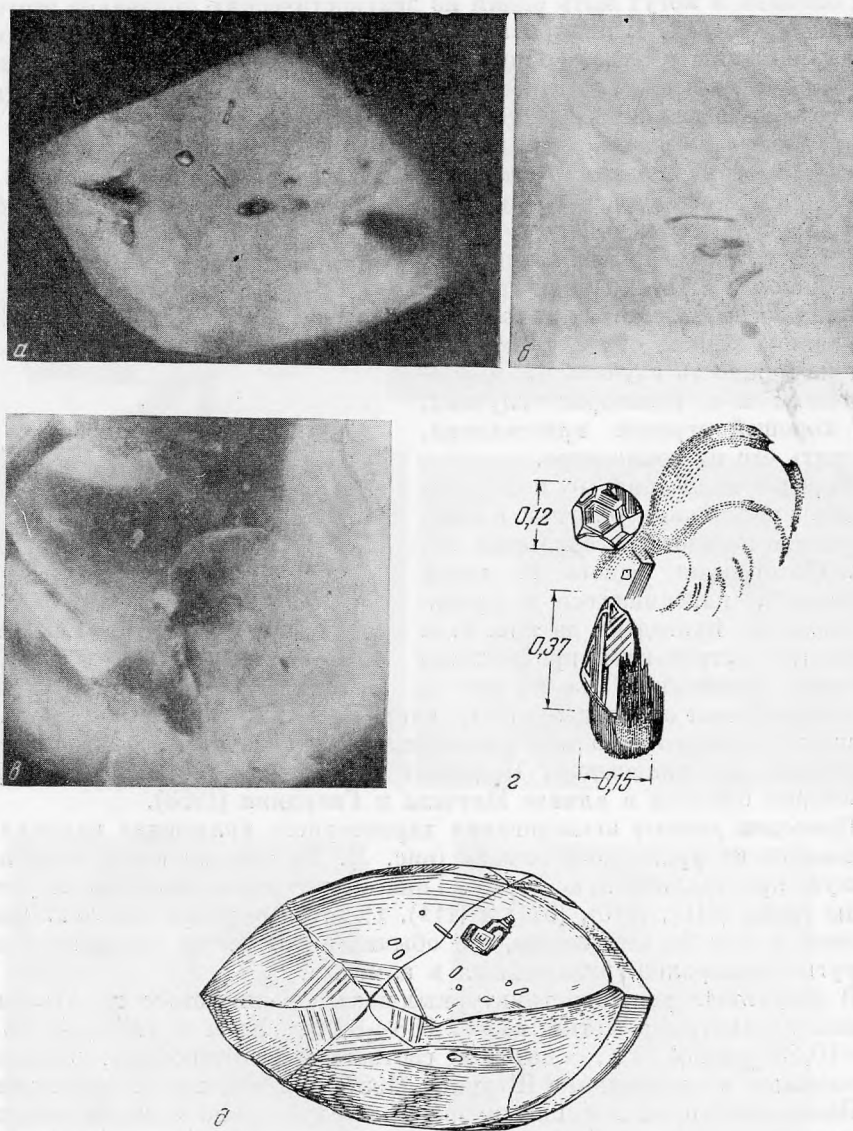


Рис. 3. Включения граната в алмазе.

а — кристаллики граната в алмазе (фото); б — неправильная удлиненная форма кристалликов граната, включенных в алмаз (фото); в — изометричный и удлиненный кристаллики граната в алмазе. Видны трещины вокруг включений, частично затемненные в связи с графитизацией (фото); г — те же включения граната (размеры указаны в миллиметрах, зарисовка); д — алмаз с включениями мелких кристалликов оливина и сравнительно крупного кристалла граната (зарисовка)

(россышь Колхозная, р. Вилюй) спектроскопически были установлены следы  $\text{Cr}$  и  $\text{Ni}$ .

Включения граната. Гранаты в алмазах иногда встречаются в виде изометричных кристаллов с хорошо выраженными отдельными гранями, но чаще в виде удлиненных, неправильных по очертанию кристалликов, напоминающих по внешнему виду пережатые кашлевидные зерна и гантелеобразные формы (рис. 3). Характерно наличие штриховки на кристалликах граната в связи со ступенчато-пластинчатым

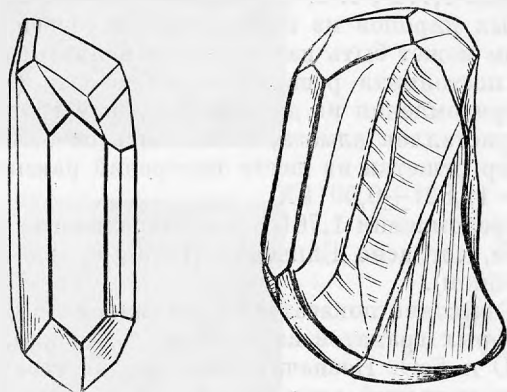


Рис. 4. Уплощенный кристаллик граната, извлеченный из алмаза (зарисовка)

строением некоторых граней. Гранаты, так же как и оливины, встречаются единичными кристалликами, а иногда в виде многочисленных, различных по размеру зерен, рассеянных внутри кристалла алмаза. При скрещенных николях, в поляризованном свете, гранаты в алмазе остаются темными, но алмаз обычно сильно двупреломляет сам вокруг включения и это иногда маскирует изотропность граната. При раздроблении алмаза гранаты легко освобождаются, и нередко удается извлечь целые кристаллики, которые легко отбираются из бесцветной алмазной крошки вследствие их окраски. Находящиеся в алмазе гранаты иногда кажутся бесцветными, но чаще обнаруживают цветной рефлекс золотисто-желтого, оранжевого, розовато-фиолетового и лилового тона. После извлечения гранатов из алмаза путем раздробления последнего окраска их становится хорошо заметной.

На рис. 4 приведена зарисовка одного кристаллика граната, извлеченного из сибирского алмаза. Гранат густо окрашен в буровато-желтый цвет и обладает очень сильным блеском. Форма кристаллика — ромбододекаэдр, удлиненный по  $L_1$  и уплощенный по  $L_2$ . Некоторые грани зеркально-гладкие, на других имеется штриховка. Наряду с острыми ребрами имеются округлые, как бы оплавленные. Постоянная решетки граната  $a = 11,508 \pm 0,035 \text{ kX}$ . Показатель преломления, определенный в специально подобранных жидкостях, — 1,772 (средний между 1,7708 и 1,7732). Спектральным анализом установлены  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$ . Эти данные позволяют отнести гранат к пиральспитовому ряду. Пользуясь диаграммой для определения состава гранатов, предложенной группой авторов (Михеев и др., 1956), можно состав исследованного граната приблизительно выразить следующим соотношением отдельных компонентов (с точностью 3—5%): пироп — 37%, альмандин + спесартина — 53% и гроссуляра + андрадита — 10%.

Как видно, в гранате преобладает алмандиновая составляющая. Согласно данным Н. Н. Сарсадских и М. А. Гневушева (Бобриевич и др., 1957), исследовавших пиропы из сибирских кимберлитов, показатели преломления пиропа растут с повышением интенсивности окраски от 1,733—1,735 до 1,764 — 1,767. Максимальный показатель преломления — 1,767 устанавливается у пиропов, интенсивно окрашенных в темно-красный и оранжевый цвет.

Гранат, извлеченный из алмаза и изображенный на рис. 4, имеет показатель преломления 1,772, т. е. значительно более высокий, чем у интенсивно окрашенных пиропов из кимберлита, и, очевидно, по своему составу и свойствам может быть назван магнизальным алмандином, чему соответствует и постоянная решетка этого граната ( $11,508 \pm 0,035$  кХ).

Показатели преломления из десяти замеров у гранатов, извлеченных из различных кристаллов алмаза, колебались от 1,761 до 1,780. Минимальный параметр решетки из шести измерений равен  $11,489 \pm 0,009$  кХ, максимальный —  $11,821 \pm 0,09$  кХ.

Показатель преломления 1,761 имеют окрашенные в желтоватый цвет гранаты, которые, согласно Винчеллу (1949), можно считать родолитом (железистым пиропом).

Относительно высокие показатели преломления и большие параметры решетки у некоторых гранатов из алмазов, возможно, обусловлены обогащением их СаО и FeO. Незначительные количества материала не позволили сделать химический анализ гранатов из алмаза, пришлось ограничиться лишь качественным спектральным анализом, результаты которого приведены выше.

**Включения хромшпинелида.** Хромшпинелид встречается в алмазах несколько чаще, чем оливин и гранат, — иногда в виде рассеянных включений по 10—20 шт. в одном кристалле алмаза, чаще — в виде единичных зерен. Размер кристалликов хромшпинелида колеблется в широких пределах — от 1 мм до мельчайших зерен, едва заметных при большом увеличении под микроскопом. Кристаллографическая форма включений, как правило, выражена неясно, и уловить сходство с октаэдром часто совершенно не удается. Наблюдаются уплощенные по  $L_3$  и удлиненные по  $L_2$  остросереберные октаэдры с дополнительными ребрами на вершинах, но чаще — сложно деформированные октаэдрические кристаллики с притупленными вершинами и ребрами или же гантелеобразные, каплевидные и зерна более сложной формы, как и у гранатов (рис. 5).

При раздроблении кристалла алмаза хромшпинелиды, находящиеся внутри, обычно не освобождаются от алмаза в связи с тесным срастанием плоскостей (111) хромшпинелида с плоскостями (111) алмаза. Грани некоторых кристалликов хромшпинелида, так же как и включений граната, имеют ступенчато-пластинчатое строение, в связи с чем в некоторых случаях выглядят заштрихованными. Наблюдаются изометричные мелкие зернышки, похожие на шарики.

При наблюдении в бинокулярную лупу при сильном освещении иногда кромки кристалликов хромшпинелида в различной степени просвечивают коричневатым и буровато-вишневым цветом.

Для детального исследования включений хромшпинелида было раздроблено несколько алмазов. Рентгеноструктурными исследованиями одного из осколков уральского алмаза с находящимся внутри темным кристалликом была установлена принадлежность включения к кубической сингонии и замерена постоянная его решетки, которая оказалась равной  $8,270 \pm 0,009$  кХ.

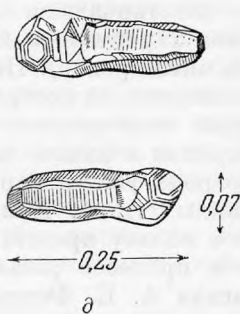
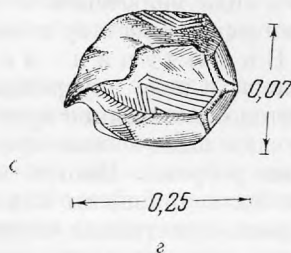
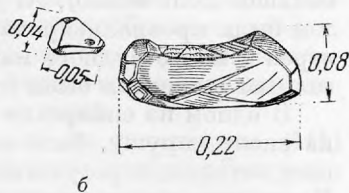


Рис. 5. Включения хромшпинелида в алмазе.

*a* — уплощенный кристаллик хромшпинелида, включенный в алмаз (фото); *б* — тот же кристаллик хромшпинелида. Рядом — включение оливина (размеры в миллиметрах, зарисовка); *в* — изометричный кристаллик хромшпинелида в алмазе (фото); *г* — то же включение (размеры в миллиметрах, зарисовка); *д* — удлиненный кристаллик хромшпинелида, извлеченный из алмаза (размеры в миллиметрах, зарисовка); *е* — сложная форма кристаллика хромшпинелида, извлеченного из алмаза (зарисовка)

Для выяснения химического состава включения вначале был сделан спектральный анализ чистой алмазной крошки раздробленного кристалла, который выявил присутствие следующих элементов: С (основа), Si (небольшое количество), Al (мало), Mg (присутствует), Fe и Ca (следы). Затем были проанализированы два осколка этого же алмаза с включениями зерен темного рудного минерала, в результате чего дополнительно к указанным элементам были отчетливо установлены линии Fe, Cr и Ni.

В одном из сибирских алмазов темное рудное включение, выходящее на сколе наружу, было исследовано З. М. Свердловым микроспектральным методом, в результате чего были зафиксированы линии Fe, Cr и Al. Микрхимическим анализом того же рудного минерала В. К. Коноплевым установлены Fe, Cr, Al и Ca. Постоянная решетки этого включения оказалась равной  $8,269 \pm 0,006$  кХ. Показатели преломления нескольких темных рудных зерен из различных кристаллов алмаза колеблются от 2,00 до 2,11.

Все приведенные данные подтверждают правильность отнесения подобного вида включений к группе хромшпинелида, и точнее, согласно их химическому составу и постоянной решетки, — к хромпикотиту.

**В к л ю ч е н и я а л м а з а.** Кроме оливина, граната и хромшпинелида, в виде внутренних сингенетических включений в алмазах встречаются более мелкие кристаллики самих алмазов. Во всех наблюдавшихся случаях включенные кристаллики алмаза имели форму октаэдров с острыми ребрами. Иногда наблюдались изометрические октаэдры, но чаще они были уплощены или более сложно деформированы. Обычно с одной стороны кристаллик включенного алмаза имел сложные неровные поверхности, напоминающие скол, а с другой стороны — ясно выраженную октаэдрическую форму.

В литературе имеются сведения о том, что в алмазах были встречены включения округлых кристаллов алмаза (Вильямс, 1932). Среди рассмотренных нами образцов включения алмазов всегда были представлены остросеребряными октаэдрами, иногда с пластинчатыми гранями, но ни разу не было встречено включение алмаза характерной для его кристаллов округлой формы (додекаэдроида или октаэдроида). Наблюдались случаи, когда часть включенного алмаза выходила на поверхность в каверне травления. При этом на вскрытой стороне включенного кристалла имелись элементы округлости, тогда как скрытая в алмазе часть представляла собой остросеребряный октаэдр. Такого рода факты, наряду с целым рядом других признаков, подробно указанных А. А. Кухаренко (1954) и Ю. Л. Орловым (1959), свидетельствуют в пользу представлений об образовании округлых кристаллов алмаза в процессе растворения плоскогранных кристаллов, как это предполагали А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт (1911).

В некоторых случаях на гранях внутреннего кристаллика алмаза наблюдается графитовая пленка, иногда целиком покрывающая все грани включенного октаэдра алмаза. Такого вида включения могут быть легко приняты за октаэдры рудных минералов (хромита или магнетита).

Не менее интересную группу минералов составляют эпигенетические включения в кристаллах алмаза, образующиеся различным образом. Из эпигенетических включений в алмазах установлены графит, серпентин, кварц и гидроокислы железа.

**В к л ю ч е н и я г р а ф и т а.** Графит является наиболее часто встречающимся включением в кристаллах алмаза. Характер проявления графита в алмазах разнообразен, но во всех отмеченных случаях он является эпигенетическим образованием, возникшим за счет полиморф-

ного превращения алмаза, вызванного различными причинами, на что указывал уже ранее А. А. Кухаренко при описании уральских алмазов.

Часто наблюдается графитизация алмаза по плоскостям (111) по стенкам трещин вблизи различных включений внутри его. Иногда развивается только одна округлая пластина графита в виде дискообразного ореола, окружающая какое-либо включение (рис. 6, а, б), причем нередко включение, расположенное в центре графитового диска, бывает очень незначительного размера и заметно лишь при большом увеличении.

Чаще графитизация алмаза вокруг включений по плоскостям (111) происходит в нескольких направлениях, в связи с чем графит образуется в виде розеток или лучистых форм вокруг включенного минерала (рис. 6, в, г). Нередко большие внутренние трещины в алмазе близ включения бывают зачернены вследствие неполной и неравномерной графитизации стенок, как, например, это видно на рис. 3, в, г.

Как уже отмечалось, более мелкие кристаллики алмаза, включенные в алмаз, часто бывают покрыты графитовой пленкой сплошь или частично. Таким образом, одной из причин, обуславливающих появление графита в алмазах, являются напряжения, возникающие в алмазе вокруг включений.

Вторая причина графитизации алмаза — напряжения, возникающие на плоскостях двойникового срастания. Часто на плоскости срастания шпинелевых двойников наблюдаются игловидные выделения графита.

Как предполагает А. А. Кухаренко, коричневая окраска кристаллов алмаза, которые (все без исключения) представляют собой полисинтетические микродвойниковые образования, обусловлена дисперсным выделением графита на бесчисленных плоскостях срастания отдельных микродвойниковых пластин. Такое предположение хорошо увязывается с зональным характером этой окраски и с изменением ее при освещении различными источниками света. При люминесцентном свете эти кристаллы становятся серыми (дымчатыми), а при освещении обычными электрическими лампами накаливания — розовыми, коричневыми, коричневатокрасноватыми с лиловым оттенком.

В некоторых случаях приходится наблюдать, как графитовые включения в виде «хлопьев» переполняют весь кристалл алмаза, отчего он становится серым или совершенно черным. При этом графитовые «хлопья» располагаются беспорядочно, а не закономерно — по зонам роста кристалла алмаза, как это могло бы быть в случае захвата графита при кристаллизации алмаза. Возможно, что в таких случаях графитизация алмаза происходит вследствие сложности мозаичной структуры кристалла, который, по существу, представляет собой агрегат отдельных кристаллических блоков.

По мнению Вильямса (1932), присутствие графита в алмазах указывает на неоднократное изменение условий в магматическом расплаве, что определило чередование кристаллизации из расплава алмаза и графита. Однако характер и морфологические особенности графитовых включений в алмазах свидетельствуют о том, что графит не захватывался из расплава при кристаллизации алмаза, а образовывался позднее, путем графитизации самого алмаза в результате различных внутренних напряжений, возникающих вокруг включений, на плоскостях двойникования и т. п. Этот процесс происходил, очевидно, еще при относительно высокой температуре (не ниже 900—1000°), способствовавшей процессу графитизации алмаза.

**Включения серпентина.** Включения серпентина в виде псевдоморфоз по кристалликам оливина встречены нами в нескольких



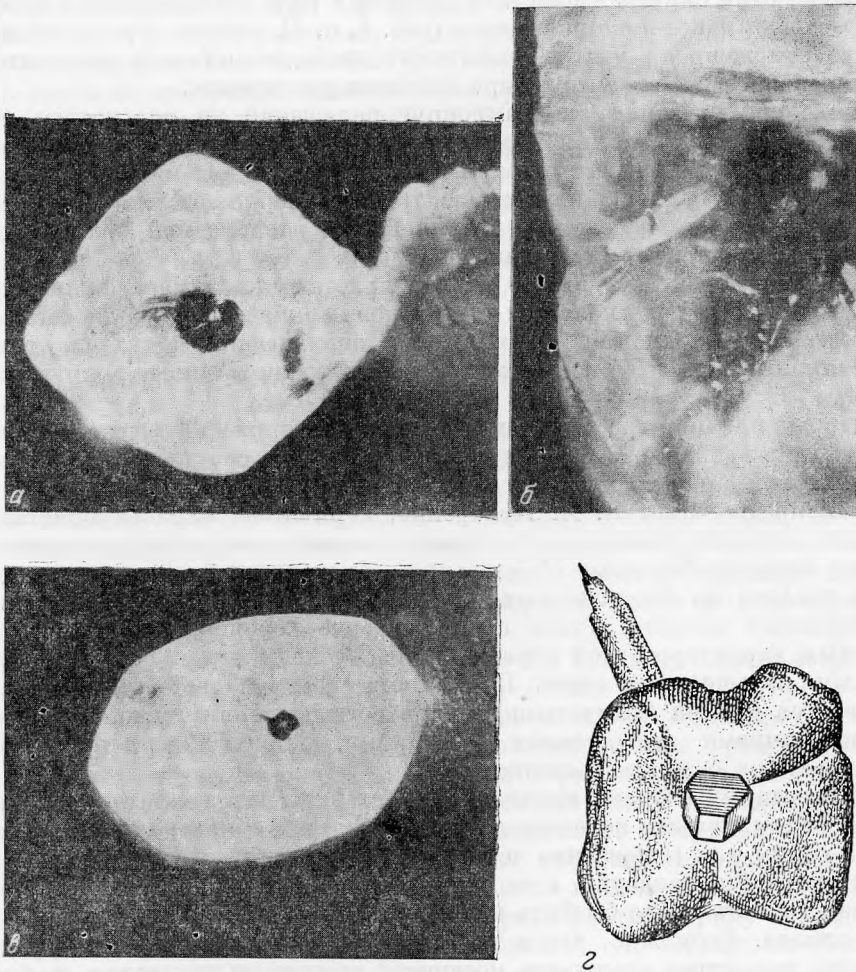


Рис. 6. Включения графита в алмазе.

*a* — диск графита вокруг прозрачного включения в алмазе (фото); *b* — диск графита вокруг включения мелкого кристаллика хромшпинелида (фото); *c* — развитие графита в виде лепестков по раковинчатым трещинам вокруг кристаллика хромшпинелида в алмазе (фото); *d* — то же, зарисовка

кристаллах африканских алмазов; в уральских и сибирских алмазах подобные включения не наблюдались. Очень интересен сам факт развития псевдоморфоз серпентина по оливину, включенному в алмаз, что ранее никем не отмечалось. На это следует обратить особое внимание в связи с указаниями на включения в алмазах хлорита, флогопита и биотита, которые, по всей вероятности, также являются вторичными минералами, развивающимися по гранатам. Очевидно, при метаморфизме алмазоносной породы летучие компоненты могли проникнуть в алмаз по микроскопическим трещинкам и изменить первоначальные включения оливина и граната. О возможности обнаружения незаметных при обычном просмотре трещин в кристаллах алмаза сказано несколько ниже, при описании включений оксидов железа.

На рис. 7 приведена зарисовка псевдоморфозы серпентина по хорошо выраженному кристаллику оливина. Серпентинизированные кристаллы оливина становятся мутновато-зеленоватыми, непрозрачными. Показатели преломления, замеренные у двух зерен серпентина из алмаза, оказались равными  $n_g = 1,570$  и  $n_p = 1,559 - 1,560$ .

**Включения кварца.** Среди уральских алмазов изредка встречаются кристаллы, в кавернах и каналах разъедания которых обнаружены небольшие количества кварца, прочно сросшегося с алмазом. В большинстве случаев кварц катаклазирован и вместе с ним наблюдаются мелкие чешуйки серицита. А. А. Кухаренко, ранее описавший эти включения в уральских алмазах, отмечал сходство этого вида поверхностных включений с цементом ордовичских конгломератов, развитых в пределах верховьев алмазоносных рек Урала, в которых известны находки алмаза.

Еще реже встречаются в каналах разъедания на поверхности алмаза приростки прозрачного, бесцветного и слабозеленоватого кварца. Внутренних включений кварца в алмазах Урала, Сибири и в изученных нами кристаллах из зарубежных месторождений не наблюдалось.

**Включения гидроокислов железа.** В алмазах из различных месторождений нередко трещины и каверны травления бывают забиты гидроокислами железа или сильно ожелезненным глинистым материалом. Желтые и буро-красные гидроокислы железа иногда проникают глубоко внутрь алмаза по различного рода трещинам, в связи с чем алмаз или сrostок кристаллов алмаза кажется неравномерно окрашенным в желтый или красноватый цвет. В некоторых случаях совершенно красные гидроокислы заполняют трещинки по неровным поверхностям срастания двойниковых вrostков алмаза в алмаз и заполняют игольчатые и лучистые трещинки. Создается впечатление наличия игольчатых включений красного минерала, напоминающих волосовидные включения рутила в кварце из альпийских жил.

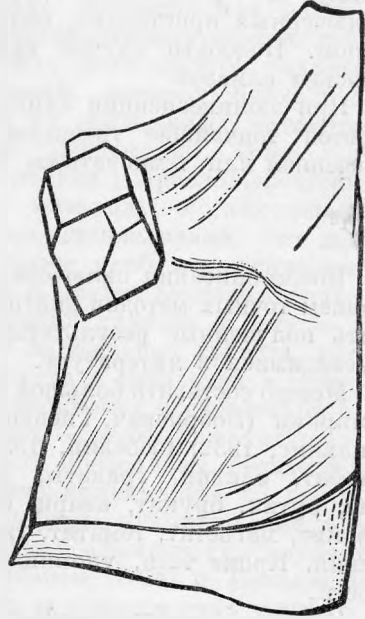


Рис. 7. Осколок алмаза с включением серпентина в виде псевдоморфозы по кристаллику оливина. Осколок получен после раздробления целого кристалла алмаза, с находящимися внутри него зелеными включениями (зарисовка)

В одном случае внутри уральского алмаза наблюдалось интересное включение хорошо ограненного кристаллика ярко-красного цвета. При исследовании алмаза в ультрафиолетовом свете, в котором он сильно люминесцировал синевато-голубым цветом, была обнаружена тончайшая трещинка, идущая от поверхности алмаза до включенного кристаллика. Стенки трещинки были очень слабо пигментированы окислами железа, и при обычном освещении трещинка была совершенно незаметна. Проникнув по трещинке, окислы интенсивно окрасили в красный цвет весь включенный кристаллик, оказавшийся, как показали исследования, оливином. Подобные случаи наблюдались также среди сибирских и африканских алмазов.

При люминесценции алмаза в ультрафиолете иногда легко обнаруживаются тончайшие трещинки, которые выделяются зеленовато-желтым свечением или темноватыми пятнами окислов, заполняющих трещинки.

\* \* \*

После описания включений в кристаллах алмаза, изученных с применением точных методов диагностики, представляет большой интерес сравнить полученные результаты с известными по этому вопросу данными, имеющимися в литературе.

Можно составить большой список минералов, указываемых различными авторами (Бобриевич, Гневушев и др., 1957; Спенсер, 1924; Сэттон, 1928; Вильямс, 1932; Гюбелин, 1953) в качестве включений в алмазах: алмаз, графит, оливин, гранаты, хромдиопсид, авгит, энстатит, циркон, топаз, рутил, брукит, кварц, биотит, флогопит, хлорит, пирит, ильменит, хромит, магнетит, гематит, гидроокислы железа, золото и медные соединения. Кроме того, упоминаются включения газовых пузырьков и жидкости.

Однако в опубликованных работах обычно не указывались константы включенных в алмаз минералов в доказательство правильности их определения; идентификация включений в большинстве случаев сделана визуально, по внешним признакам, на основании субъективных впечатлений. Часто не отмечалось, наблюдался ли минерал в виде сростка с алмазом или внутри его, что имеет большое значение.

Визуальное определение включений, основывающееся главным образом на внешней форме кристаллов и цвете минерала (без исследования их путем извлечения из алмаза и применения точных методов диагностики) приводит к ошибкам, которые создают путаницу в представлениях по данному вопросу.

Рассмотрим вероятность одновременной кристаллизации с алмазом и относительной распространенности в нем тех минералов, которые указываются в качестве включений (исключая графит и алмаз<sup>1</sup>).

**О л и в и н.** Оливин встречается внутри кристаллов алмаза, и сингенетичность его с алмазом не вызывает сомнения. Однако ранее этот минерал либо совершенно не указывали среди включений в алмазах (например, для уральских и сибирских алмазов до 1956 г.), либо считали только вероятным включением, как, например, об этом писали Сэттон (1928) и Вильямс (1932) в монографиях о южноафриканских алмазах. Причина этого заключалась в том, что кристаллики оливина в алмазах чаще всего, очевидно, принимали за циркон и другие минералы. Проведен-

<sup>1</sup> Сингенетичность включений алмаза в алмазе не вызывает сомнений; эпигенетический характер включений графита показан выше, при описании форм его проявления в алмазах.

ными исследованиями оливины с несомненностью установлены в уральских, сибирских, африканских и бразильских алмазах. Определенно можно говорить, на основании достаточно большого материала, что в уральских и сибирских алмазах оливин, наряду с гранатом и хромшпинелидом, является наиболее часто встречающимся включением. Аналогичное впечатление создается для африканских, бразильских и индийских алмазов, так как в кристаллах, которые мы исследовали, очевидно, находятся также наиболее обычные включения, оказавшиеся в различных случаях оливинами, гранатами и хромшпинелидами. Кроме того, основываясь на описании и морфологических особенностях видимых на фотографиях наиболее типичных включений, которые приводятся различными авторами, изучавшими алмазы из зарубежных месторождений, но не применявших точных методов диагностики, можно сделать вывод, что часто идентификация их сделана неправильно. Включения, отнесенные к циркону или другому минералу, в действительности являются оливинами, гранатами или хромшпинелидами. Это дает основание предполагать, что эти минералы также наиболее распространены в алмазах из африканских, бразильских и других месторождений<sup>1</sup>.

**Гранаты.** Одновременная кристаллизация граната и алмаза в магматическом расплаве доказывается фактом нахождения граната внутри кристаллов алмаза. Включение этого минерала в уральских и сибирских алмазах было установлено только после детальных исследований их с применением точных диагностических методов — рентгеноструктурного анализа и иммерсионных исследований. До этого прозрачные, бесцветные и слабо окрашенные гранаты в алмазах обычно принимались за другие минералы и идентифицировались как алмаз, циркон, пузырьки газа или отмечались как неизвестные минералы. Гранаты в африканских алмазах ранее указывались в качестве включений Сэттоном (1928) и Вильямсом (1932), но данных об их оптических свойствах и о постоянных решетках, никто не приводил, поэтому о составе гранатов определенно судить было невозможно. Сэттон в виде предположения указывал на гессонит, относя к нему включения «цвета корицы», но, судя по его описанию, он, вероятно, принимал за гранат хромшпинелид, форма которого в алмазах иногда напоминает ромбододекаэдр (см. рис. 3). Включение гессонита — железистой разновидности гроссуляра — маловероятно, так как при раздроблении африканских алмазов извлеченные из нескольких кристаллов зерна граната имели желтый цвет и показатель преломления 1,760—1,761, т. е. соответствующий железистому пиропу (родолиту), а в алмазах из других месторождений (Урала и Сибири) устанавливаются гранаты только шпательшитовой группы.

Как уже отмечалось при рассмотрении оливина, гранаты также являются наиболее распространенным включением в алмазах. Ранее они не указывались как часто встречаемые включения, так как их почти всегда неправильно относили к другим минералам.

**Хромдиоксид и другие пироксены.** При исследовании включений пироксены в алмазах нами не были встречены. Вильямс относил к хромдиоксиду изумрудно-зеленые включения, находящиеся внутри алмаза. Им же описаны сростки хромдиоксида с алмазом. Сэттон указывает в руднике Фоорспод одну находку алмаза с многочисленными зелеными включениями, которые он отнес к хромдиоксиду. Недавно подобное включение, но также без точных определений, было указано

<sup>1</sup> Широкая распространенность оливина в южноафриканских алмазах подтверждается в работах Митчелла и Гнардини (1953).

М. А. Гневушевым в работе «Алмазы Сибири». Очевидно, хромдиопсид встречается как включение в алмаз, но значительно реже, чем оливин, гранаты и хромшипелид.

Приведем выдержку из описания Сэттоном (1928) включений пироксенов в южноафриканских алмазах. «Определить их не всегда бывает легко ввиду того, что большинство включений, заключенных в трещиноватые поверхности, найдено было лишь после того, как кристаллы алмаза были обработаны плавиковой кислотой и когда оставалось небольшое количество их первоначального вещества (т. е. вещества включения. — Ю. О.). Хромовый диопсид определяется, однако, как грязное пятно в кристалле алмаза... Из других зеленых пироксенов возможны включения авгита и эпстатита» (стр. 42).

Как видно из этого описания, в некоторых случаях пироксены были встречены в виде сростков с алмазом, а не как внутренние включения. Каких-либо точных данных о свойствах пироксенов в алмазах никто не приводит. Необходимо произвести детальные исследования включений, относимых к пироксенам, чтобы считать их определенно установленными.

**Циркон.** Циркон, как минерал, встречаемый в виде включений в алмазах, указывается многими авторами. Однако в монографиях Сэттона и Вильямса об этом говорится недостаточно определенно. Сэттон пишет: «Есть основания предполагать, что циркон является включением, хотя и редким. Несколько зерен цвета корицы, конечно, могут оказаться цирконом, а не гранатом. Включения цвета меда могут оказаться цирконом или алмазом» (1928, стр. 41). Без приведения каких-либо констант, со ссылкой на предыдущих исследователей, о цирконе как о включении в алмазе упоминал и Вильямс (1932). Он приводит фотографии очень интересных включений, которые в поляризованном свете обнаруживают ясное двупреломление и высокие цвета интерференции, что и послужило основанием предположительно отнести эти включения к циркону<sup>1</sup>.

Оригинальные исследования были проведены на одном уральском алмазе А. А. Кухаренко. На основании изучения спектра поглощения в ультрафиолетовой области, полученного для цирконов, зажатых между двумя пластинками алмаза, и сравнения его со спектром поглощения в этой же области, полученным от алмаза с включениями, А. А. Кухаренко делает вывод, что включения являются цирконами. Впоследствии подобные исследования были проведены на сибирских алмазах Н. А. Бобковым, который не получил удовлетворительных результатов и критически отнесся к предложенной методике.

Как известно, ультраосновные изверженные породы по сравнению со всеми другими крайне бедны цирконом, и сам минерал циркон характерен для магм щелочного и кислого ряда. Однако проявление циркония не в рассеянном состоянии, а в виде самостоятельного минерала известно в породах основного и ультраосновного состава. Имеются сведения о присутствии циркона в сибирских трапшах; редкую аксессуарную вкрапленность циркона отмечал А. А. Кухаренко в габбро-диабазе западного склона Урала и в нерастворимом остатке ряда проб из пироксенитов и периодотитов массива Косвинского Камня. Известны порфириновые вкрапленники циркона в базальтах Германии (Ункель).

В самих кимберлитах цирконы в некоторых случаях в большом количестве встречаются в тяжелой фракции, что отмечал, например, Вильямс

<sup>1</sup> Судя по фотографии, приводимой Вильямсом, включения, называемые им цирконом, в действительности являются оливинами.

(1932). Он указывает, что основная масса циркона в кимберлитах связана не с различными горными породами (гранитами, сиенитами, гнейсами и кристаллическими сланцами), которые прорваны кимберлитовыми трубками, а главным образом с цирконсодержащими пироксенитами — родственными кимберлитам породами, встречающимися в виде ксенолитов в кимберлитах. Но наряду с этим Вильямс отмечает, что в основной массе самого кимберлита циркон встречается исключительно редко.

В приводимых в литературе химических анализах кимберлитов (африканских, сибирских и др.)  $ZrO_2$  не отмечается.

В связи с отсутствием определений констант у включенных в алмаз минералов, относимых различными авторами к циркону, присутствие его в кристаллах алмаза следует считать совершенно недоказанным. Исходя из представлений о химизме перидотитового расплава, в котором происходит кристаллизация алмаза, одновременное образование циркона и алмаза мы считаем маловероятным.

Можно уверенно говорить, что за циркон чаще всего принимались кристаллики оливина псевдотетрагонального облика и реже — гранаты в виде несколько вытянутых по оси  $L_4$  ромбододекаэдрических кристаллов.

**Т о п а з.** В настоящее время генетическую связь алмазов с гипербазитовой магмой следует считать единственно определенной. Исходя из представлений об условиях кристаллизации алмаза, нахождение топаза в виде включения, образовавшегося одновременно с алмазом, по нашему мнению, невероятно. Очевидно, за топаз ошибочно был принят кристаллик оливина или граната.

**Р у т и л и б р у к и т.** Включение этих минералов в алмаз различные авторы указывают предположительно, поэтому считать рутил и брукит установленными включениями в алмазе нет оснований.

**К в а р ц.** Включение таблитчатого врослка кварца в бразильском алмазе было описано Колони (1923), который считал, что кварц сингенетичен алмазу, и на основании этого высказывал мысль о связи бразильских алмазов с кислыми породами. Позднее эти же включения исследовал Корренс (1931), доказавший, что все включения кварца в бразильских алмазах вторичны и связаны с трещинками. Совсем недавно это же мнение было высказано Брюэ (Bruet, 1955), который считает, что нахождение бразильских алмазов в гранитовых и других кислых породах следует признать недоказанным.

Как уже отмечалось, сростки кварца с алмазом найдены в россыпях Урала, но кварц является сохранившимися кусочками вторичной вмещающей породы, прочно припаянными к алмазу.

Болл (Ball, 1930), по данным Петцольда и Гопперта, сообщает о присутствии кварца в индийских алмазах.

Отметим тот факт, что включения и сростки алмаза с кварцем указываются при исследовании алмазов из месторождений таких областей, где известны вторичные коллекторы алмазов — конгломераты с кварцевым цементом и кварцитами. В южноафриканских алмазах, связанных с кимберлитами, как отмечает Вильямс, кварц не был найден.

Иногда включения прозрачных минералов в алмазе без всякого основания относят к кварцу (Гюбелин, 1953), что служит причиной неправильных суждений об условиях образования алмаза.

Судя по выявленной группе сингенетических с алмазом минералов, по химизму алмазоносного магматического расплава и температуре его кристаллизации, никаких предпосылок к появлению кварца из одного расплава с алмазом не имеется.

Хлорит, биотит и флогопит. Включение этих минералов в алмаз указывает Вильямс (1932) на основании данных Райта, Бауера и Спенсера. Все эти минералы содержат группу ОН и образуются в определенных условиях. Поэтому очень важно иметь несомненные доказательства их сингенетичности алмазу (что в некоторых случаях принимается без достаточных обоснований).

В связи с находками внутри алмаза серпентина в виде псевдоморфоз по оливину, как это указывалось выше, нам представляется вполне возможным аналогичное образование хлорита, биотита и флогопита путем более позднего разложения гранатов, включенных в алмаз. Это обычно наблюдается для гранатов в кимберлитах.

Пирит. Включение пирита в алмаз указал Сэттон (1928). Он пишет, что пирит — одно из случайных включений и встречен в виде сростка с алмазом. Вполне очевидно, что пирит является очень редким включением и генетическое взаимоотношение его с алмазом по имеющимся данным установить трудно.

Ильменит. Ильменит, как вероятное включение, указывают почти все авторы, исследовавшие включения в алмазах, однако ни одного убедительного доказательства, с приведением каких-либо констант, никто не приводит. Вполне понятно, что ильменит, встречающийся как один из основных минералов в кимберлитах вместе с пиропами, хромдиопсидами и оливинами и обладающий ясно выраженными типоморфными особенностями, свидетельствующими о тесной генетической связи с указанными минералами<sup>1</sup>, может считаться одним из наиболее вероятных включений. Многие авторы принимали за ильменит темные включения хромшпинелида в алмазах, чему способствовала искаженная форма включений, часто имеющих пластинчатый и таблитчатый облик.

Несмотря на достаточно большое количество исследованных рудных включений, в кристаллах алмаза нами ильменит не встречен. Можно сделать вывод, что из рудных минералов среди включений, безусловно, преобладает хромшпинелид; если же ильменит и встречается в алмазах, то это включение относительно редкое.

Хромит. Многие исследователи ранее указывали включение в алмаз хромита, за который принимали черные октаэдрические кристаллики внутри алмаза. Проведенные исследования показали, что из темных, непрозрачных или слабопросвечивающих по краям минералов в алмазах обычно присутствует хромшпинелид, близкий к хромпикотиту.

Вследствие разнообразия форм выделения хромшпинелида в алмазе, ранее при визуальных определениях его, очевидно, во многих случаях относили к гранатам, гематиту, ильмениту и магнетиту. Поэтому о распространенности его в алмазах правильного представления не было.

Хромшпинелид встречается в алмазах с гранатом и оливином, иногда — все вместе в одном кристалле, и сингенетичность его с алмазом, так же как граната и оливина, не вызывает сомнений.

Гематит. Впервые включение гематита в алмазе было указано Когеном (Cohen, 1876). Однако автор только предполагал, что исследованные им рудные включения являются гематитом. Впоследствии в справочной литературе гематит указывался (и указывается до сих пор) уже как установленное включение в алмазе. Сэттон (1928), изучавший включение в южноафриканских алмазах, писал, что Коген «дал начало заблуждению, которое еще не уничтожено».

<sup>1</sup> Типоморфизм ильменита из кимберлитов заключается в обогащенности MgO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и повышенной магнитности, что отмечается для южноафриканских, а также для сибирских месторождений.

Учитывая, с одной стороны, низкий кислородный потенциал среды, в которой кристаллизуется алмаз, и, с другой стороны, термическую диссоциацию гематита, которая происходит при температуре приблизительно  $800-900^{\circ}$ , т. е. ниже вероятной температуры кристаллизации алмаза ( $1000-1500^{\circ}$ ), сингенетическое образование гематита и алмаза в магматическом расплаве следует считать невероятным. Очевидно, за гематит принимали просвечивающие по краям вишнево-красным цветом уплощенные включения хромшпинелида.

**Магнетит.** В 1924 г. Спенсер изучил включение в кристалле алмаза и отнес его к магнетиту. Сэттон (1928) и Вильямс (1932), основываясь на этих данных, считали включение магнетита весьма вероятным и указывали его в своих работах. Поскольку монографии Сэттона и Вильямса являлись одними из основных работ по алмазам, естественно, включение магнетита в алмазах всегда указывается и во всех последующих работах.

За магнетит легко могли быть приняты октаэдр хромшпинелида, а еще более вероятно — включения мелких октаэдров алмаза с графитизированными поверхностями. Из-за отсутствия точных данных, уверенности в правильности идентификации включений и отнесения их к магнетиту быть не может.

**Газовые пузырьки и жидкость.** Как правило, в литературе указывается включение в алмазах пузырьков газа и жидкости. Несмотря на многие тысячи кристаллов, просмотренных нами с целью исследования включений, — жидкости и газовых пузырьков с жидкостью или без нее встречено не было. Уместно привести высказывание Сэттона: «Включение, часто указываемое в руководствах, но не доказанное в природе, — это пузырьки двуокиси жидкого углерода в условиях огромного давления. Другой излюбленный миф представляет газ, сжатый до такой степени, что он делает алмаз почти опасным взрывчатым веществом» (1928, стр. 42).

Некоторые авторы (Гюбелин, 1953) считают включением газа белые, в виде облака, образования внутри кристаллов алмаза. Однако ничем не доказываются их газовая природа. Наличие газа и жидкости в кристаллах алмаза до сих пор достоверно не определено. При описании этого рода включений тщательная документация и доказательство газовой жидкой природы совершенно необходимы для того, чтобы считать это определенно установленным, что очень важно для интерпретации условий образования алмаза. Частые указания на присутствие газовых пузырьков могут быть объяснены тем, что изометричные, почти совершенно округлые мелкие включения прозрачных кристалликов оливина очень напоминают пузырьки газа. Это, в связи с указанием в литературе на газовой-жидкие включения, очевидно, нередко приводит к ошибкам, как это было, например, при описании различными минералогами уральских и сибирских алмазов.

**Гидроокислы железа и др.** Включения гидроокислов железа, медных окислов, а также сростки алмаза с золотом и различными другими минералами и веществами могут образоваться при метаморфизме вмещающих пород, первичных или вторичных, в аллювиальных отложениях и т. д. Наиболее обычными из включений этого типа являются включения гидроокислов железа.

При описании включений ранее многие авторы не обращали достаточного внимания на разделение сингенетических и эпигенетических включений в алмазах, что в некоторых случаях приводило к ошибочным представлениям об условиях их образования и о связи алмазов с различными породами.



Проведенными работами установлены основные, наиболее часто встречаемые в виде включений в алмазах минералы: оливин, гранаты и хромшпинелиды, образующиеся одновременно с алмазом и захватывающиеся им при кристаллизации, а также графит и серпентин, являющиеся эпигенетическими образованиями, развивающимися, соответственно, по алмазу и оливину, и, наконец, кварц и гидроокислы железа, проникающие в алмаз по трещинкам и различным каналам травления. (возникшим в эндогенных условиях).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Бобревич А. П., Глевушев М. А., Кинд Н. В., Сарсадских Н. Н. и др. Алмазы Сибири. Госгеолтехиздат, 1957.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Изд-во иностр. лит-ры, 1949.
- Кухаренко А. А. Об округлых кристаллах алмаза.— Ученые записки ЛГУ имени А. А. Жданова. Кристаллография и кристаллохимия, 1954.
- Михеев В. И. и др. Изменение размеров ячейки гранатов в зависимости от состава.— Записки Всес. минер. об-ва, серия 2, ч. 85, вып. 4, 1956.
- Орлов Ю. Л. К вопросу о генезисе округлых форм кристаллов алмаза.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Футергендлер С. И. Исследование включений в алмазах методом рентгеноструктурного анализа.— Записки Всес. минер. об-ва, серия 2, ч. 85, вып. 4, 1956.
- Ball Fg. S. H. Diamond sources other than kimberlite.— Congr. Intern. Miner., Mét., Geol. appl., 1930.
- Bruet Ed. Considerations sur le diamant et sa géologie.— Bull. Mus. nat. hist. natur., v. 27, № 4, 1955.
- Cohen E. Über Einschlüsse in Südafrikanischen Diamanten.— N. Jb. Miner., 1876.
- Colony R. An unusual quartz-diamond intergrowth.— Amer. J. Sci., Ser. V, № 29, 1923.
- Correns C. W. Über Diamanten mit Quarzenlagerungen.— Zs. Krist., Bd. LXXX, 1931.
- Fersmann A., Goldschmidt V. Der Diamant. Heidelberg, 1911.
- Gubelin S. J. Inclusions as a means of gemstone identification. Los Angeles, 1953.
- Mitchell R. S., Giardini A. A. Oriented olivine inclusions in diamond.— Amer. Miner., v. 38, № 1—2, 1953.
- Spencer L. J. An inclusion of magnetite in diamond.— Miner. Mag., № 107, 1924.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1957.
- Sutton J. R. Diamond (a descriptive treatise). London, 1928.
- Williams A. The genesis of the diamond. London, 1932.

В. М. СЕНДЕРОВА

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГИПОГЕННЫХ  
И ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ВИСМУТА

Висмут как химический элемент известен с XIV столетия. В XVI в. его стали применять в виде окиси для изготовления красок. Кларк висмута  $1 \cdot 10^{-5}$ , радиус иона  $\text{Bi}^{III}$ —1,20 А. Висмут находится в главной подгруппе пятой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомный вес его 209. По своей распространенности в природе висмут занимает такое же место, как сурьма, ниобий, тантал, платина, серебро, таллий, индий.

К числу гипогенных минералов висмута относятся:

Самородный висмут — Bi	Клапротит — $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$
Висмутистое золото — (Au, Bi)	Ширмерит — $\text{PbAg}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$
Мальдонит — $\text{Au}_5\text{Bi}$	Арамайонт — $\text{Ag}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$
Висмутин (висмутинит, висмутовый блеск) — $\text{Bi}_2\text{S}_3$	Матильтид — $\text{AgBiS}_2$
Тетрадимит — $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	Эмплектит — $\text{CuBiS}_2$
Теллуробисмутит — $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Бенжаминит — $\text{Pb}(\text{Sn}, \text{Ag})\text{Bi}_2\text{S}_4$ (?)
Грюнлингит — $\text{Bi}_4\text{TeS}_3$	Хаммарит — $\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ (?)
Жозевит — $\text{Bi}_3\text{Te}(\text{S}, \text{Se})$ (?)	Козалит — $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$
Пильзенит (верлит) — $\text{Bi}_3\text{Te}_2$ (?)	Кобеллит — $\text{Pb}_2(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_5$
Гуанахуатит — $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$	Виттит — $\text{Pb}_5\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14}$ (?)
Виттихонит — $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$	Липдстрёмит — $\text{PbCuBi}_3\text{S}_6$
Рионит (висмутистый теннантит) — $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{As}, \text{Bi})_4\text{S}_{13}$	Рецбаит — $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$ (?)
Беегерит — $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$	Галеновисмутит — $\text{PbBi}_2\text{S}_4$
Гунгаррит — $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$	Вейбуллит — $\text{PbBi}_2(\text{S}, \text{Se})_4$
Лилианит — $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$	Платинит — $\text{PbBi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$
Варфант — $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$	Чивватит — $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ (?)
Айкинит — $\text{PbCuBiS}_3$	Аляскаит — $\text{Pb}(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_8$ (?)
	Гладит — $\text{PbCuBi}_5\text{S}_9$

Из перечисленных минералов наиболее распространенными являются самородный висмут и висмутин. Остальные минералы висмута встречаются значительно реже, хотя и образуют в некоторых месторождениях повышенные концентрации.

В зоне окисления первичные сульфидные минералы висмута подвергаются выветриванию. При этом первоначально образуется сульфат висмута, который чрезвычайно неустойчив и гидролизуется даже в кислых рас-

творах, по-видимому, переходя в основные сульфаты, в конечном итоге замещающиеся окисью висмута. При наличии  $\text{CO}_2$  в водах гидролитический распад висмутовых сульфатов может предупреждаться или же он сопровождается осаждением висмута в виде основных карбонатов — соединений, столь же трудно растворимых, как и окиси висмута.

Карбонаты могут возникать и из окислов висмута, в результате взаимодействия последних с водами, несущими  $\text{CO}_2$  (аналогично образованию церуссита из англезита); именно этим путем, возможно, и происходит замещение окиси висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) карбонатными минералами.

При окислении сульфовисмутитов в основном наблюдаются аналогичные явления, и висмут в этом случае прежде всего связывается в виде окиси или основных карбонатов.

В зоне окисления висмут, по сравнению с цинком, медью, свинцом и другими элементами, мигрирует очень слабо, вследствие быстрого гидролиза его соединений. Поэтому характерной формой выделения вторичных (гипергенных) минералов висмута являются псевдоморфозы по исходным первичным висмутовым минералам.

Висмут оказывается в зоне окисления менее подвижным элементом, нежели сурьма и только в случае длительного воздействия поверхностных вод или весьма повышенной кислотности растворов можно ожидать некоторого выноса висмута из окисленных руд.

К гипергенным (вторичным) минералам висмута относятся:

Бисмит — $\text{Bi}_2\text{O}_3$	Бисмутит — $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$
Сплениит — $\text{Bi}_2\text{O}_3$	Вальтерит — основной карбонат висмута
Русселит — $(\text{Bi}_2\text{W})\text{O}_3$	Беиерит — $\text{Ca}(\text{BiO})_2(\text{CO}_3)_2$
Бисмутотанталит — $\text{Bi}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$	Миксит — $\text{Cu}_{10}\text{Bi}(\text{AsO}_4)_5(\text{OH})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Бисмоклит — $\text{BiOCl}$	Вальпургит — $\text{Bi}_{10}\text{U}_3(\text{AsO}_4)_4\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Добрент — $\text{BiO}(\text{OH}, \text{Cl})$	Пухерит — $\text{BiVO}_4$

Наиболее распространенным гипергенным минералом висмута является бисмутит. Некоторые из этих минералов наблюдаются в повышенных количествах, как, например, бисмоклит в составе руд зоны окисления.

#### МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ ВИСМУТА

Количественному определению висмута и его отделению от свинца и меди (в особенности от свинца) посвящено много работ.

В монографии по аналитической химии висмута А. И. Бусев (1953) приводит 1346 ссылок на различные методы определения и отделения висмута от сопутствующих ему элементов. Основная часть этих работ носит полемический характер, но сама цифра ссылок подтверждает трудность химического определения, вернее — отделения висмута, главным образом от свинца. Прежде чем приступить к работе с этой сложной группой минералов, автором были проверены методы, наиболее рекомендованные в литературе (Волков, 1945; Коваленко, 1939; Коваленко и Мальцев, 1939; Остроумов, 1939; Этеридж, 1950; Мозер и Максимович, 1925; Пивкус и Дерьне, 1928).

Этеридж (1950) применял отделение свинца в виде сульфата от висмута в смесях, содержащих по 30—70% каждого металла. Полученный при температуре отдымливания ( $250^\circ$ ) сернокислый свинец, по словам Эте-

риджа, был свободен от висмута. Значительное соосаждение висмута наблюдалось при сильном отдымливании и при высокой температуре (300—400°). Однако серия опытов, поставленная автором, подтвердила, что этот метод требует доработки.

Проверка метода Этериджа показала, что этот метод, с некоторыми уточнениями (пересаждение осадка свинца) и при указанной выше температуре может быть рекомендован для отдельных определений свинца в присутствии висмута.

Проверкой остальных методов установлено, что метод Э. А. Остроумова (1939), основанный на применении смеси пиридина и азотнокислого пиридина, взятых в определенном отношении, для изученного автором материала оказался непригодным вследствие неполноты осаждения висмута.

Фосфатный метод П. Н. Коваленко (1939) отделения висмута от свинца, впервые предложенный в 1906 г. Мозером (1909), был проверен несколькими учеными, и в 1931 г. специальная комиссия показала невозможность количественного отделения висмута от свинца осаждением висмута в виде фосфата.

К такому же выводу пришли П. Н. Коваленко и А. Н. Мальцев (1939), а также автор настоящей работы.

Метод Фейгля и Ордельта (1925) нами недостаточно проверен, поэтому мы воздерживаемся от его критики.

Мозер и Максимович (1925) считают одним из наиболее точных методов отделение висмута путем гидролиза с бромид-броматной смесью, в результате чего висмут одновременно отделяется от свинца и меди. Наши исследования показали, что этот метод очень кропотлив и сложен. По мнению Э. А. Остроумова, медь может при этом восстановиться до  $\text{Cu}_2\text{Br}_4$  и адсорбироваться осадком бром-окиси висмута.

В процессе работы мы остановили выбор на осаждении висмута купферроном по методу Пинкуса и Дерние (1928).

Купферрон  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$ , аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина, представляет собой очень ценный реактив для применения в количественном анализе, потому что осаждение происходит в сильноокислых растворах. Осадки, образуемые купферроном, являются солями, в которых аммонийный радикал реактива замещен металлом. Осаждение производится в охлажденном льдом растворе, содержащем свободную минеральную кислоту. Сущность указанного метода разделения висмута — свинца состоит в осаждении висмута купферроном из однонормального азотнокислого раствора при температуре не выше 10°. Осадок купферроната висмута не растворяется в минеральных кислотах, вследствие чего практически возможно производить отделение висмута от таких элементов, как Ag, Pb, Sb<sup>v</sup>, As, Al, Cr, Mn, Ni, Co и Zn.

Осадок купферроната висмута легко переходит при прокаливании в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , который и взвешивается.

В нашей работе с указанными минералами выяснилось, что метод осаждения висмута купферроном, в том виде, как он изложен Пинкусом и Дерние (1928), оказался недоработанным. Так, например, авторы не упоминают в своей работе о меди, а как известно, медь довольно часто входит в состав минералов висмута.

Проверка определения висмута осаждением купферроном в присутствии меди показала, что медь соосаждается осадком купферроната висмута. Осадок купферроната висмута, содержащий медь, при прокаливании плавится, цвет расплава — зеленый. Вследствие этого возникла необходимость провести дополнительные опыты, чтобы выяснить влия-

ние меди на определение висмута. В качестве реагентов были взяты металлический висмут, электролитическая медь и металлический свинец.

Опыты, проведенные на синтетических смесях  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Pb}$ , показали, что определение висмута осаждением купферроном в указанных смесях возможно только при условии предварительного отделения его от меди. Для этого висмут сначала выделяют из азотнокислого раствора, а если есть свинец, то вместе со свинцом — осаждением аммиаком с небольшим количеством углекислого аммония в присутствии коагулятора — алюмоаммиачных квасцов. Медь при этом остается в растворе.

Способы разложения минералов висмута в зависимости от их состава различны.

1. Первичные минералы висмута, в состав которых входят  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Fe}$ , легко разлагаются азотной кислотой при слабом нагревании.

2. Минералы висмута, в состав которых, кроме указанных элементов, входят сурьма и мышьяк, в одной азотной кислоте не разлагаются; в этих случаях навеску обрабатывают сначала азотной кислотой при нагревании, а нерастворимый остаток отфильтровывают, сжигают в азотной и серной кислотах.

3. Некоторые гипергенные минералы висмута содержат, кроме указанных выше элементов, еще вольфрам и молибден или только один вольфрам. В этом случае рекомендуется навеску очень тонко измельчить и обработать азотной кислотой, выпаривая досуха на водяной бане.

Анализ  $\text{Bi}$  — минерала, в состав которого входят  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , может быть выполнен из одной навески.

О п р е д е л е н и е с е р е б р а. Навеску 0,25—0,30 г разлагают в 10 мл азотной кислоты при слабом нагревании на электролитке или сетке (не доводя до кипения) в стакане емкостью 200—250 мл, прикрыв его часовым стеклом. По окончании разложения содержимое стакана разбавляют горячей водой до объема 20—25 мл и отфильтровывают нерастворимый остаток через маленький фильтр (белая лента). Осадок на фильтре промывают 3—4 раза небольшими порциями горячей воды, слегка подкисленной азотной кислотой. Фильтрат, объемом не более 35 мл, нагревают до кипения, прибавляют 2—3 капли соляной кислоты (уд. вес 1,19) и оставляют в темном месте на 12 часов (стакан обертывают темной бумагой). Выделившийся осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают через взвешенный тигель Шотта (№ 4), промывают горячей водой, содержащей одну-две капли соляной кислоты, и доводят объем фильтрата приблизительно до 100 мм.

Тигель, содержащий  $\text{AgCl}$ , высушивают сначала при  $100^\circ$ , затем при температуре  $130$ — $150^\circ$  и взвешивают; осадок  $\text{AgCl}$  в тигле растворяют в горячем растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 1), отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей несколько капель  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Тигель вновь высушивают при указанной температуре. Разность в весе тигля с осадком  $\text{AgCl}$  и после его растворения соответствует истинному весу  $\text{AgCl}$ .

#### Определение висмута, свинца и меди

Фильтрат после выделения серебра, содержащий  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , нагревают приблизительно до  $50$ — $60^\circ$  и пропускают через него сероводород в течение 20—30 минут, до полной коагуляции осадка. При этом выпадает черного цвета осадок сульфидов ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cu}$ ). После отстаивания в течение нескольких часов осадок отфильтровывают через

фильтр (белая лента) и промывают сероводородной водой (9—10 раз). В фильтрате остаются Fe, Al, Ca и Mg.

Развернув фильтр с осадком, струей горячей воды из промывалки осадок сульфидов смывают с фильтра в стакан, в котором происходило осаждение, а затем фильтр смачивают азотной кислотой из капельницы и снова смывают струей горячей воды. Фильтр должен быть совершенно чистым. В случае, если с фильтра не удастся смыть полностью осадок, оставшиеся на фильтре следы висмута определяют колориметрически.

Отделение висмута и свинца от меди производится осаждением висмута и свинца в азотнокислом растворе при помощи аммиака и углекислого аммония в присутствии коагулятора — алюмоаммиачных квасцов. Медь при этом остается в растворе в виде аммиачного комплекса.

В нагретый азотнокислый раствор указанных металлов, объемом 100—150 мл, прибавляют 8 мл 1%-ного раствора алюмоаммиачных квасцов, аммиак до нейтральной реакции, 0,2—0,3 г углекислого аммония, затем немного мацерированной бумаги и еще аммиака — до появления его запаха; нагревают смесь до кипения и оставляют стоять 1—2 часа на горячей водяной бане, следя за тем, чтобы раствор оставался все время аммиачным. Осадок, содержащий висмут и свинец, отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают горячей водой, содержащей несколько капель аммиака. Медь, как указано, будет находиться в фильтрате в виде растворимого аммиачного комплекса. Осадок Bi и Pb переосаждают как указано выше. В фильтрате определяют медь, в зависимости от ее содержания, электролитическим или колориметрическим методом (см. стр. 127).

Следующей операцией является осаждение висмута купферроном и определение свинца в купферроновом фильтрате.

**О п р е д е л е н и е в и с м у т а.** Свежеосажденный осадок висмута и свинца смывают струей горячей воды из промывалки в стакан, в котором происходило осаждение; смачивают фильтр из капельницы азотной кислотой и затем снова смывают горячей водой.

Азотнокислый раствор висмута и свинца, объемом 100—150 мл, нейтрализуют аммиаком до появления мути. Муть растворяют 1—2 каплями азотной кислоты; если она растворяется не полностью, то после прибавления 6,3 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) на каждые 100 мл объема раствор становится прозрачным (6,3 мл  $\text{HNO}_3$  соответствуют однонормальной концентрации раствора).

Висмут осаждают на холоду (при температуре не выше  $10^\circ$ ) водным 5%-ным раствором купферрона, прибавляя его по каплям из бюретки при постоянном помешивании стеклянной палочкой. Купферрон прибавляют из расчета 15 мл на 0,1 г навески минерала. Избыток купферрона не мешает.

При указанной концентрации азотной кислоты и при температуре раствора не выше  $10^\circ$  висмут количественно отделяется от свинца в виде купферроната висмута. Осадок купферроната висмута, состав которого, вероятно, соответствует формуле  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}_2]\text{Bi}$ , — беловато-желтый, хлопьевидный, очень тяжелый. Он быстро собирается в комки и не забивает пор фильтра. После этого осадок немедленно отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), под давлением, на воронке с платиновым конусом. Промывают холодным 0,1%-ным водным раствором купферрона, подкисленным азотной кислотой, сначала 2—3 раза декантацией, а затем на фильтре, до исчезновения следов кислоты. Чтобы отмыть осадок, обычно достаточно 100—150 мл промывной жидкости. Фильтрат сохраняют.

Осадок, хорошо отжатый, помещают во взвешенный фарфоровый или кварцевый тигель и осторожно озоляют фильтр при слабом нагревании тигля на сетке или электроплитке. По охлаждении содержимое тигля смачивают 2—3 каплями азотной кислоты, сначала выпаривают досуха на водяной бане, затем осторожно прокалывают на горелке Теклю и наконец, в течение 5—10 минут — в муфеле при темно-красном калении ( $600-650^{\circ}$ ), а затем взвешивают в виде  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Колориметрическое определение висмута с тиомочевинной.** Все фильтры от проведенных операций анализа с висмутом собирают в один стакан и сжигают их в азотной и серной кислотах, выпаривая до паров  $\text{SO}_3$  (азотную кислоту прибавляют до обесцвечивания раствора). Большой избыток серной кислоты мешает колориметрированию, поэтому его удаляют выпариванием, но не досуха. Сняв стакан с плитки, раствор разбавляют 20—30 мл воды, кипятят и по охлаждении переводят в мерную колбу. Аликвотную часть раствора переводят в цилиндр на 100 мл с притертой пробкой. Прибавляют 4 мл  $\text{HNO}_3$ , 10 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора тиомочевинны и воды до метки; содержимое цилиндра тщательно перемешивают и сравнивают желтую окраску раствора с окраской стандартного раствора.

**Стандартный раствор.** В мерный цилиндр на 100 мл наливают 30—40 мл воды, 4 мл  $\text{HNO}_3$ , 10 мл 10%-ного раствора тиомочевинны и из бюретки (лучше из микробюретки) стандартный раствор висмута, содержащий в 1 мл 0,0001 г  $\text{Bi}$ , затем добавляют воды до метки.

**Определение свинца.** Купферроновый раствор после отделения висмута выпаривают при слабом нагревании на электроплитке почти досуха, затем обрабатывают 20—30 мл (1 : 1) серной кислоты до появления густых паров серного ангидрида.

Если раствор окрашен, прибавляют еще азотной кислоты и выпаривают до полного сгорания органического вещества, после чего обрабатывают водой и доводят вновь до густых паров серного ангидрида. По охлаждении содержимое стакана разбавляют водой с расчетом получения 10%-ного (по объему) серноокислого раствора, доводят до кипения и оставляют стоять на ночь. На следующий день выделившийся осадок серноокислого свинца отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента) и промывают холодным 1%-ным раствором серной кислоты.

Осадок сульфата свинца обрабатывают при кипячении 10—20 мл 35%-ного раствора уксуснокислого аммония с несколькими каплями уксусной кислоты в стакане, в котором происходило осаждение; фильтр предварительно разрыхляют стеклянной палочкой.

Раствор уксуснокислого свинца фильтруют через фильтр (синяя лента) и промывают горячим раствором воды с несколькими миллиметрами уксуснокислого аммония. Объем раствора должен быть около 150—200 мл. В нагретый до кипения раствор уксуснокислого свинца прибавляют по каплям избыток в 10—20 мл насыщенного раствора двуххромовокислого калия. Кипятят 2—3 минуты и оставляют на 12 часов. Осадок двуххромовокислого свинца отфильтровывают во взвешенный тигель Шотта (№ 4) при слабом отсасывании и промывают горячей водой с несколькими каплями уксусной кислоты до полного обесцвечивания раствора. Тигель с осадком высушивают при температуре  $130^{\circ}$  до постоянного веса и взвешивают.

Коэффициент пересчета хромовокислого свинца на свинец — 0,6411.

**Определение меди.** В зависимости от содержания (интенсивности окраски раствора) определение меди производят электролитическим или колориметрическим способом. Аммиачный раствор меди подкисляют соляной кислотой сначала до нейтральной реакции, а затем прибавляют по 2—3 мл ее на каждые 100 мл объема и осаждают медь сероводородом. Выпавший сульфид меди оставляют стоять до следующего дня. На следующий день осадок сульфида меди отфильтровывают через фильтр (белая лента), промывают сероводородной водой, помещают в фарфоровый тигель, осторожно обугливают на плитке или на сетке, затем прокаливают в муфеле при темно-красном калении до окиси. Окись меди сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия или натрия. Сплав выщелачивают горячей водой до объема 70—80 мл, подкисляют 1 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) с прибавлением 4—5 капель серной кислоты (уд. вес 1,84) и медь определяют электролитически. Выделенную на электроде медь взвешивают. Если цвет выделившейся меди темный, что указывает на присутствие висмута осадок меди и висмута на электроде растворяют при нагревании в воде, содержащей 4 мл  $\text{HNO}_3$ .

Азотнокислый раствор (медь + висмут) переводят в мерный цилиндр на 100 мл, разбавляют водой до 90 мл, после перемешивания прибавляют 10 мл 10%-ного раствора тиомочевины, снова все перемешивают и сравнивают со стандартным раствором висмута (см. стр. 126). Небольшие количества меди определяют колориметрическим методом.

Сернокислый раствор меди переводят в цилиндр на 100 мл с притертой пробкой и, при взбалтывании, прибавляют реактивы в такой последовательности: 10 мл 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10 мл 3%-ного раствора салициловокислого натрия, 2 мл бензидина (0,1 г бензидина растворяют в 100 мл 20%-ной уксусной кислоты) и 1 мл 1%-ного раствора цианистого калия.

Раствор в цилиндре разбавляют до метки водой, перемешивают и сравнивают с аналогично приготовленным стандартным раствором меди. Окраски неустойчивы. Колориметрирование производят немедленно.

**Определение железа, алюминия, кальция и магния.** Определение указанных элементов производят из фильтрата после осаждения Bi, Pb и Cu сероводородом. Железо обычно определяют колориметрически с сульфосалициловокислым натрием. Фильтрат кипятят в закрытом стакане для удаления сероводорода, затем выпаривают до небольшого объема, окисляют 3—5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) и кипятят 5 минут. Осаждают гидроксид железа и алюминия аммиаком до появления очень слабого запаха, отфильтровывают осадок через фильтр (красная лента) и промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония до отрицательной реакции на хлор (проба  $\text{AgNO}_3$ ). Если осадок  $\text{R}(\text{OH})_3$  большой, его переосаждают. Промытый осадок сжигают и прокаливают во взвешенном платиновом или фарфоровом тигле до постоянного веса и взвешивают в виде  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Взвешенный осадок  $\text{R}_2\text{O}_3$  сплавляют с небольшим количеством пиросернокислого калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). В случае большого осадка  $\text{R}_2\text{O}_3$  сплав выщелачивают 2,5%-ной серной кислотой, железо восстанавливают сероводородом по Маргериту и заканчивают определение железа титрованием  $\text{KMnO}_4$ .

При содержании железа в пределах десятых долей процента пиросульфатный сплав растворяют в соляной кислоте и переводят в мерную колбу. Прибавляют 15—20 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и аммиака до не усиливающейся более окраски и сравнивают



с окраской стандартного раствора железа в колориметре. Алюминий определяют по разности.

Кальций и магний определяют в фильтрате после отделения гидроксидов железа и алюминия. Определение этих элементов производится так же, как в анализах силикатов.

Систематический ход анализа минералов висмута, содержащих сурьму, мышьяк, висмут, свинец, медь, железо, кальций и магний. Навеску минерала в 0,25—0,30 г обрабатывают 10 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) при слабом нагревании, в течение приблизительно 5—10 минут, в стакане, закрытом часовым стеклом. Сняв с электроплитки, раствор разбавляют горячей водой до 70—80 мл и нагревают до кипения, кипятят 2—3 минуты, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают горячей водой с несколькими каплями азотной кислоты. Фильтрат сохраняют. Остаток сжигают в смеси азотной и 7—8 мл серной кислоты до появления паров серного ангидрида. Азотной кислоты прибавляют столько, чтобы раствор после отдымливания был бесцветным. Если раствор окрашивается, прибавляют еще азотной кислоты и снова доводят до появления паров серного ангидрида. Если осадок трудно разлагается, прибавляют 2—3 г сернокислого калия и сильно нагревают. По охлаждении разбавляют водой до объема 70—80 мл, нагревают до кипения и кипятят 2—3 минуты. При наличии незначительной мути ее отфильтровывают и определяют как нерастворимый остаток. Оба полученных фильтрата — азотнокислый и сернокислый — подвергают обработке сероводородом (каждый в отдельности).

Выпавшие сульфиды металлов на следующий день отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают сероводородной водой. Осадки сульфидов соединяют, также соединяют (вместе) и фильтраты для определения в них железа, алюминия, кальция и магния. Эти элементы определяются как указано выше (стр. 128). Оба сульфидных осадка (Sb, As, Bi, Pb, Cu) помещают в один стакан и обрабатывают 20—30 мл сернистого аммония. Разделение элементов четвертой и пятой группы в присутствии висмута производят сернистым аммонием, так как в сернистом натрии висмут частично растворим. Стакан с содержимым ставят сначала на теплую водяную баню, а затем оставляют стоять при комнатной температуре до следующего дня. На следующий день осадок сульфидов отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают сероводородной водой с небольшим количеством сернистого аммония. В осадке — висмут, свинец и медь (медь частично растворена в сернистом аммонии).

В том случае, когда меди в минералах мало, этим можно пренебречь. Если же медь имеется в значительном количестве, поступают следующим образом: сульфосоли (сурьма, мышьяк и частично медь) подкисляют соляной кислотой (по лакмусу), прибавляют избыток последней — 3—5 мл на каждые 100 мл раствора и осаждают сероводородом. Осадок сульфидов отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают 5—7 раз водой, насыщенную сероводородом. Для уверенности в полном отделении меди проводят дополнительную операцию с сернистым натрием.

Осадок сульфидов (Sb, As и частично Cu) вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение, заливают его 10—20 мл 10%-ного раствора сернистого натрия и ставят на теплую баню на 1—2 часа, а затем оставляют стоять при комнатной температуре до следующего дня. Осадок, состоящий из меди, отфильтровывают через фильтр

(белая лента), промывают сероводородной водой с сернистым натрием и присоединяют к основному осадку (см. стр. 128). Сурьма и мышьяк в виде сульфосолей остаются в растворе.

Отделение мышьяка от сурьмы и определение сурьмы. Применяются следующие варианты отделения мышьяка от сурьмы.

1) Осаждением сероводородом при температуре  $4^{\circ}$  в сильноокислой среде (две части соляной кислоты, одна часть воды). Сурьма при указанных температуре и концентрации остается в растворе.

2) Отгонкой хлорида трехвалентного мышьяка в приборе Ледебурра. Sb остается в растворе.

3) Отделение мышьяка гипофосфитом натрия или кальция из раствора, содержащего 50% (по объему) соляной кислоты.

Автор отдает предпочтение первому варианту.

Мышьяк, в зависимости от предполагаемого его содержания, определяют разными способами: если его много, — по методу Ледебурра; небольшие количества (порядка 1—5%) определяют гипофосфитным методом. Пропись методов определения сурьмы и мышьяка см. Гиллебранд и Лендель (1935); Файнберг (1953).

Методика анализа вторичных минералов висмута, в состав которых входят Bi, Pb, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, Cl, W и Mo. Навеску в 0,25—0,30 г очень тонко измельченного минерала помещают в стакан емкостью 200—250 мл, приливают 3—5 мл соляной кислоты и 10—15 мл азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом, погружают в него стеклянную палочку и ставят раствор на водяную баню. Образовавшийся при разложении канареечно-желтый осадок указывает на присутствие вольфрамовой и молибденовой кислот. Дальнейшее выпаривание раствора производят в открытом стакане. Сухой остаток смачивают 10 мл азотной кислоты, слегка нагревают, разбавляют горячей водой до объема 60—70 мл, прибавляют немного мацерированной бумаги, нагревают до кипения и фильтруют. Осадок, содержащий вольфрамовую кислоту и кремнекислоту, отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают 7—10 раз горячей водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. Фильтрат сохраняют для определения Bi, Pb, Cu, Fe, Ca и Mg (см. стр. 125).

Если в состав минерала входит еще молибден, его определяют в фильтрате после отделения вольфрама и в выделенной после прокалывания трехокиси вольфрама (см. стр. 132). Промытый осадок, содержащий трехокись вольфрама и кремнекислоту, вместе с фильтром помещают в стакан, в котором производилось осаждение, и обрабатывают 20—25 мл 10%-ного аммиака, нагревают почти до кипения и фильтруют через фильтр (синяя лента) во взвешенную платиновую чашку.

Для большей уверенности фильтр с возможно оставшимся небольшим количеством вольфрамовой кислоты вторично обрабатывают при нагревании в том же самом стакане 5—10 мл 10%-ного аммиака. Остаток отфильтровывают через фильтр (белая лента), а фильтрат присоединяют к ранее полученному раствору вольфрамата аммония, находящемуся в платиновой чашке. Раствор в чашке выпаривают на водяной бане досуха, затем отдымливают на горелке Теклю и прокалывают в течение 10—15 минут в муфеле при температуре темно-красного каления ( $600—700^{\circ}$ ). Трехокись вольфрама при более высокой температуре летуча. Чашку с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Осадок прокалывают до постоянного веса. Содержание  $WO_3$  (в %) вычисляют по формуле:

$$\text{WO}_3 = \frac{(a - b) \cdot 100}{n},$$

где  $a$  — вес чашки с трехокисью вольфрама;  $b$  — вес пустой чашки;  $n$  — навеска в граммах.

Оксид вольфрама проверяют на содержание в ней молибдена. Осадок в платиновой чашке, содержащий трехокисль вольфрама и частично окисль молибдена, сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Сплав выщелачивают горячей водой, кипятят в присутствии мацерированной бумаги и отфильтровывают основную массу вольфрамовой кислоты через плотный фильтр (синяя лента). Фильтрат переводят в мерную колбу и доводят до метки 5%-ной серной кислотой.

В аликвотной части раствора определяют молибден колориметрически (см. определение молибдена в присутствии вольфрама стр. 132).

Нерастворимый остаток после обработки аммиаком сжигают, прокалывают при температуре  $600-700^\circ$  и взвешивают. Если он окрашен в слегка желтый цвет, это указывает на содержание в нем трехокиси вольфрама. Вольфрам в нем определяют колориметрическим методом, который основан на образовании окрашенного комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданидами. Прокаленный остаток переводят в железный или никелевый тигель и сплавляют с 2,5 г щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ); щелочной сплав растворяют в воде и переводят в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть раствора помещают в другую колбу, емкостью 100 мл, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, прибавляют избыток в 35 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), затем 2,5 мл 25%-ного раствора роданистого аммония, 10—15 мл 10%-ного раствора свежее приготовленного хлористого олова (при отсутствии молибдена). В присутствии молибдена вместо хлористого олова вводят 15—20%-ный раствор треххлористого титана или трехвалентный свежее восстановленный серноокислый титан. Раствор титана прибавляют по каплям из капельницы в количестве 5—6 капель и затем избыток в 2—3 капли. Большой избыток титана может привести к неправильному результату определения вольфрама. При наличии вольфрама раствор окрашивается в желто-зеленый цвет. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Наиболее интенсивная окраска достигается при содержании 50% (по объему) соляной кислоты. Одновременно с этим готовят стандартный раствор.

Колориметрируют спустя 50—55 минут. Содержание вольфрама вычисляют по формуле:

$$\text{WO}_3 = \frac{H \cdot T \cdot C \cdot 100}{h \cdot n},$$

где  $H$  — высота столба стандартного раствора;

$C$  — количество миллиметров стандартного раствора;

$T$  — титр стандартного раствора;

$h$  — высота исследуемого раствора;

$n$  — навеска в граммах.

Определение молибдена в азотнокислом растворе после отделения вольфрама. Присутствующие в растворе висмут, свинец и медь объемному определению молибдена не мешают. Азотнокислый раствор выпаривают с 20 мл (1 : 1) серной кислоты до появления густых паров серного ангидрида. Для разрушения нитрозилсерной кислоты стакан охлаждают и, обмыв стенки водой из промывалки, вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Эту операцию повторяют еще 1—2 раза. Содержимое стакана по охлаждению разбавляют

водой до объема приблизительно 100 мл и нагревают для растворения солей.

**Объемный метод определения молибдена.** Сернистый раствор, охлажденный до комнатной температуры, восстанавливают в Cd-редукторе до трехвалентного. Восстановление молибдена в редукторе происходит быстро. Не следует упускать из виду, что вольфрам также восстанавливается, поэтому его необходимо предварительно отделить.

Раствор с восстановленным молибденом собирают в приемную колбу, в которую предварительно наливают 20—30 мл железо-аммиачных квасцов (приготовленных растворением 14 г квасцов в 1 л воды и 5 мл  $H_2SO_4$ ).

Восстановленный молибден, попадая в приемник с окисными железными квасцами, окисляется и восстанавливает эквивалентное количество железа, которое оттитровывается 0,1 н. раствором перманганата калия.

Содержание молибдена (в %), восстановленного электролитическим кадмием, вычисляют по формуле:

$$Mo = \frac{T \cdot A \cdot 0,0032 \cdot 100}{n}$$

где  $A$  — количество миллиметров 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ , израсходованное на титрование;

$T$  — титр 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ ;

$n$  — навеска.

1 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  соответствует 0,0032 г Мо.

Редуктор Джонса представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку, длиной 25—30 см, с внутренним диаметром 18—20 мм. Верхний конец трубки шарообразно расширен и вмещает 75 мл раствора; нижний конец имеет стеклянный кран и оканчивается отводной трубкой, длиной около 20 см, с внутренним диаметром 5 мм.

В нижней части редуктора помещается плотный слой стеклянной ваты. Над слоем ваты помещается электролитический кадмий. Перед употреблением редуктор промывают 5%-ным раствором серной кислоты. Редуктор присоединяют при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями к приемнику, в которой предварительно наливают 20—30 мл раствора окисных железо-аммиачных квасцов.

В приемник пропускают в течение 5—10 минут ток углекислоты для удаления из него воздуха, после чего приступают к пропусканию через редуктор по каплям исследуемого раствора, следя за тем, чтобы уровень раствора в редукторе все время находился несколько выше уровня кадмия. Окончив пропускание исследуемого раствора, промывают редуктор 1—2 раза 5%-ным раствором серной кислоты и 1—2 раза водой. Одновременно проводят «глухой» опыт.

Молибден по ходу анализа осаждается вместе с другими элементами сероводородом и, при разделении четвертой и пятой групп элементов сернистым аммонием или сернистым натрием, переходит в пятую группу, однако количественного осаждения молибдена сероводородом не происходит.

Небольшие количества его, не осаждаемые сероводородом, в дальнейшем ходе анализа не мешают.

**Колориметрический метод определения молибдена.** Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения пятивалентного молибдена с роданидами. В качестве восстановителей применяют двуххлористое олово и тиомочевину, способные вос-

становить шестивалентный молибден до пятивалентного. Применение тиомочевины в данном случае рискованно, так как висмут дает также окрашенный комплекс с тиомочевинной, поэтому мы рекомендуем применять двуххлористое олово, а для извлечения молибденового комплекса — серный эфир. Следует отметить, что избыток двуххлористого олова вреден.

0,2—0,5 г исследуемого минерала спекают в фарфоровом тигле с 5 г смеси окиси цинка и соды (4 : 1), так же как и при определении серы (см. стр. 135), спек выщелачивают горячей водой, кипятят, фильтруют через фильтр (белая лента), промывают 1%-ным содовым раствором. Фильтрат нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) до слабой реакции на лакмус и переводят в мерную колбу.

Если исследуемый минерал содержит вольфрам, вводят 5—10 мл 50%-ного раствора вишней или лимонной кислоты, чтобы перевести вольфрам в бесцветный комплекс.

Для определения молибдена берут аликвотную часть раствора, переносят в мерный цилиндр на 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 3 мл серной кислоты (1 : 1), раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до 40—50 мл, прибавляют 2,5 мл 25%-ного раствора роданистого аммония или калия, 0,5 мл 2%-ного раствора железо-аммиачных квасцов и 2—3 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора двуххлористого олова. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают.

Для извлечения окрашенного молибденового комплекса приливают 20—25 мл серноэтилового эфира, прикрыв цилиндр пробкой, встряхивают жидкость в течение одной минуты, затем охлаждают под водопроводом.

Приготовление стандартных растворов. В фарфоровом тигле спекают смесь окиси цинка с содой в количестве, в 3—4 раза большем, чем было взято для спекания навески. Спек выщелачивают горячей водой, кипятят, отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают 1%-ным содовым раствором. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1 : 1) и переводят в соответственно большую мерную колбу.

Из раствора отбирают в 4—5 цилиндров для колориметрирования такие же аликвотные части, как и при анализе исследуемого материала, добавляют в них из микробюретки 0,1; 0,2; 0,3 мл и т. д. стандартного раствора молибдена, содержащего 0,0001 г Мо в 1 мл. и 3 мл серной кислоты (1 : 1). Реактивы прибавляют в тех же количествах и в такой же последовательности, как и при анализе. Растворы встряхивают, охлаждают под водопроводом. Затем подбирают для сравнения эталонный раствор, в котором эфирная вытяжка окрашена одинаково с испытуемым раствором.

Селен и теллур определяют из отдельной навески. Имеющиеся в литературе данные о необходимости отделения их от висмута, свинца, сурьмы, мышьяка в нашей работе не подтвердились.

Определению селена и теллура указанные элементы не мешают.

Определение селена и теллура колориметрическим методом по способу С. Т. Волкова (1945). 0,5 г исследуемого минерала разлагают в 10 мл азотной кислоты при нагревании, затем прибавляют 10 мл  $H_2SO_4$  и продолжают нагревание до появления густых паров  $SO_3$ . По охлаждении разбавляют содержимое стакана водой до объема 100 мл, прибавляют 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают для растворения солей. Если имеется осадок, его отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают водой, подкисленной

соляной кислотой. В нагретый почти до кипения солянокислый раствор прибавляют постепенно 50%-ный раствор хлористого олова (для навески 0,5 г достаточно 3—5 мл хлористого олова) и 3—5 мл 20%-ного раствора солянокислого гидразина. При малых количествах селена, на что указывает наличие красноватой мути, раствору дают отстояться до следующего дня.

При значительных количествах теллура коагуляция осадка идет довольно быстро. Фильтрование производят в тот же день. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента). Если раствор при фильтровании мутный, прибавляют немного бумажной массы. Осадок на фильтре промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 19); при наличии кристаллического осадка закисных солей меди его растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте (1 : 3) сначала в стакане, а затем, в случае надобности, на фильтре, который после того тщательно промывают соляной кислотой. Фильтр с осадком переносят в стакан емкостью 50—100 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 2—3 капли концентрированной азотной кислоты. Стакан накрывают стеклом, нагревают на умеренно кипящей водяной бане в течение нескольких минут, разрыхляя фильтр стеклянной палочкой до растворения осадка. Затем содержимое стакана разбавляют 15 мл воды и отфильтровывают бумажную массу, промывая ее несколько раз водой и собирая фильтрат в стакан емкостью 100—150 мл.

**Отделение селена.** К фильтрату, объемом 50—60 мл, содержащему селен и теллур, прибавляют 5 мл аммиака, нагревают раствор почти до кипения и прибавляют для выделения селена 5—8 мл 10%-ного раствора иодистого калия. Для коагуляции осадка селена раствор нагревают в течение 2—3 часов на водяной бане и оставляют затем отстояться на холоду до следующего дня. Осадок селена отфильтровывают через фильтр (синяя лента), фильтр с осадком, а также стакан промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 19) до полного удаления иода (проба с крахмалом). Переносят фильтр в тот же стакан, где производилось осаждение для последующего растворения селена, с целью колориметрирования.

**Выделение теллура.** К фильтрату после выделения селена прибавляют концентрированной соляной кислоты до 20% содержания ее по объему. Нагрев раствор почти до кипения, осаждают теллур 2—3 мл 50%-ного раствора хлористого олова; после этого раствор вновь нагревают до коагуляции осадка, что при более или менее значительном содержании теллура происходит обычно в течение 1—2 часов.

При очень малых количествах теллура раствор обязательно оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают через маленький фильтр (синяя лента), промывают его, а также и стакан соляной кислотой (1 : 19) и переносят фильтр вместе с осадком в тот же стакан для последующего растворения и колориметрирования.

**Колориметрирование.** Полученные осадки селена и теллура, находящиеся вместе с фильтрами в соответствующих стаканах, обрабатывают (каждый отдельно) в день колориметрирования смесью кислот (10 мл концентрированной соляной кислоты и 2—3 капли концентрированной азотной кислоты) при нагревании на водяной бане в течение нескольких минут. По растворении осадка разбавляют содержимое стакана 10—20 мл воды и отфильтровывают бумажную массу, промывая ее несколько раз водой. Фильтраты собирают в мерные колбы на 100 мл, отбирая затем часть для колориметрирования.

Все растворы, подлежащие колориметрированию, в том числе и стандартные, которые должны содержать такое же количество (около 10 мл)

соляной кислоты, разбавляют водой до объема 60—70 мл, нейтрализуют аммиаком по лакмусу и затем подкисляют 7—8 каплями концентрированной соляной кислоты. По охлаждении растворов до комнатной температуры прибавляют к ним по 6—7 мл 20%-ного раствора виннокислого натрия или, при отсутствии его, — сегнетовой соли, 2 мл 1%-ного раствора желатинины и 4—5 капель 50%-ного раствора свежеприготовленного хлористого олова. Дав постоять в течение 5 минут, подкисляют 2—3 мл крепкой уксусной кислоты до отчетливого запаха последней. После разбавления водой до объема 100—150 мл, в зависимости от интенсивности окраски, растворы готовы для сравнения в колориметре.

Стандартные растворы, близкие по интенсивности и содержащие 0,1—0,3 г селена или теллура в 1000 мл, готовят из металлических селена и теллура.

**Весовое определение селена и теллура.** Разложение навески и восстановление гидразином производят так же, как и при колориметрировании (см. стр. 133). Только в том случае, если осадок селена и теллура большой, его фильтруют через взвешенный тигель Шотта (№ 3—4). Фильтрат проверяют на теллур; для этого прибавляют к нему несколько миллилитров солянокислого гидразина, ставят на водяную баню и оставляют стоять 12 часов.

Если выпадает осадок, его отфильтровывают через тот же тигель. Некоторые исследователи предлагают производить восстановление теллура одновременно сернистым ангидридом и солянокислым гидразином.

Осадок промывают горячей водой, затем спиртом и сушат при температуре 105°. Осадок состоит из селена и теллура.

**Отделение селена от теллура.** Тигель вместе с осадком погружают в небольшой стакан. Осадок на фильтре смачивают несколькими каплями азотной кислоты, добавляют 2 мл  $H_2SO_4$  и 15—20 мл  $H_2O$ . При разбавлении водой происходит разогревание раствора, что способствует растворению осадка. Осадок селена и теллура можно растворить в одной азотной кислоте и удалением последней упариванием с  $H_2SO_4$ .

Сернокислый раствор разбавляют водой и сливают в стакан, тигель тщательно промывают горячей водой, держа его над стаканом с раствором. Разбавляют раствор горячей водой так, чтобы концентрация серной кислоты в нем была 10% (по объему), нагревают до кипения, осаждают селен горячим 10%-ным раствором сернокислого гидразина и кипятят в течение 10 минут. При данных условиях выпадает только селен в виде темно-красного, постепенно темнеющего осадка, в то время как теллур остается в растворе.

Осадок селена отфильтровывают через тигель Шотта (№ 3—4), промывают горячей водой, затем спиртом и сушат при температуре 105° в течение 20 минут. После отделения селена фильтрат подкисляют соляной кислотой. Раствор нагревают, добавляют 3—5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина и кипятят в течение 20—30 минут, пропуская струю сернистого газа. Теллур выпадает в виде хлопьевидного осадка.

**Определение хлора (в бисмоклите).** 0,2—0,5 мг минерала спекают с 5 г соды в никелевом тигле, закрытом крышкой, на небольшом пламени горелки Теклю (пока спек не отстанет от стенок тигля). Спек выщелачивают горячим 1%-ным раствором соды. Если хлора много, отфильтрованный остаток помещают в тот же тигель, высушивают его, сжигают, прокалывают в муфеле при низкой температуре. По охлаждении прокаленный остаток тщательно смешивают с 1—2 г соды и повторно спекают как указано выше. Спек выщелачивают 50 мл горячей воды,

отфильтровывают через маленький фильтр (белая лента). Оба фильтрата соединяют, прибавляют 2—3 капли метилоранжа и подкисляют на холоду до слабокислой реакции азотной кислотой (1 : 1), не содержащей хлора.

К полученному прозрачному раствору приливают на холоду медленно, при помешивании, 2,5%-ный раствор азотнокислого серебра, пока не прекратится выделение осадка. Большого избытка осадителя, более чем 1 мл, следует избегать. Содержимое стакана нагревают до 60—70° при перемешивании. Когда осадок осядет на дно, к прозрачной жидкости осторожно приливают еще несколько капель азотнокислого серебра и, убедившись в полноте осаждения, оставляют стакан, обернутый темной бумагой, в темном месте до следующего дня.

На другой день осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Шотта (№ 4), промывают небольшими порциями холодной воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. При промывании одной только водой осадок хлорида серебра проходит через фильтр. Осадок промывают до удаления нитрата серебра. Полноту промывания проверяют прибавлением к 2—3 мл промывных вод одной капли соляной кислоты. После удаления азотной кислоты осадок промывают еще 1—2 раза небольшим количеством воды.

Тигель с осадком сушат при температуре 130—150° в течение одного часа. Высушивание повторяют до получения постоянного веса. Содержащийся в минерале (бисмоклите) хлор не мешает определению других компонентов. Одновременно выполняют «глухой» опыт на хлор.

Определение серы выполняют из отдельной навески. Навеску 0,2—0,25 г минерала тщательно смешивают в фарфоровом тигле с 4 г окиси цинка и 1 г соды. Одновременно проводят «глухой» опыт.

Спекание производят сначала в слабо накаленном муфеле, затем продолжают при температуре 850—900°.

Спекание в муфеле продолжают до тех пор, пока спек не отстанет от стенок тигля, затем его переносят в стакан емкостью 200—250 мл и выщелачивают горячей водой. Кипятят 2—3 минуты, фильтруют через фильтр (белая лента), промывают 1%-ным раствором соды. Если серы много, остаток высушивают (в том же тигле), слегка прокаливают, прибавляют 1—2 г плава и далее поступают, как с первым спеком. Фильтраты объединяют, подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции по метилоранжу, кипятят до удаления  $\text{CO}_2$ , затем прибавляют соляной кислоты (уд. вес 1,19), по 1 мл на каждые 100 мл раствора, и 6—8 мл хлористого бария, кипятят еще 2—3 минуты и оставляют на 12 часов.

Осадок сернокислого бария отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают горячей водой до прекращения реакции на хлор (проба  $\text{AgNO}_3$ ). Фильтр вместе с осадком помещают во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель. Осадок сначала озоляют, затем прокаливают при температуре красного каления и взвешивают в виде  $\text{BaSO}_4$ . Коэффициент пересчета  $\text{BaSO}_4$  на S — 0,1373.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. Изд-во АН СССР, 1953.  
 Волков С. Т. Определение селена и теллура в рудах и концентратах, содержащих золото. Госгеолгиздат, 1945.  
 Гиллебранд В. Ф. и Лендель Т. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, 1936.  
 Жоваленко П. Н. Методы определения висмута и фосфатный способ отделения его от других катионов.— Ученые записки Ростовского-на-Дону ун-та. Труды химич. фак-та, вып. 2, 1939.



- Коваленко П. Н. и Мальцев А. Н. Количественное определение трехвалентного висмута фосфатом натрия и отделение его от меди.— Ученые записки Ростовского-на-Дону ун-та, Труды химич. фак-та, вып. 2, 1939.
- Остроумов Э. А. Отделение висмута от свинца, меди и кадмия при помощи пиридина.— Заводская лаборатория, № 12, 1939.
- Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Гос. научно-технич. изд-во, 1953.
- Eteridge A. G. *Analist*, v. 75, 1950.
- Moser L. Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. (Die chemische Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. 10). Stuttgart, 1909.
- Moser L., M a x y m o w i c z W. *Zs. anal. Chemie*, Bd. 67, 1925.
- Pinkus A., Dernies J.— *Bull. Soc. Chem. Belg.*, t. 37, 1928.
- Feigl F., Ordelt H. *Zs. anal. Chemie*, Bd. 65, 1925.

А. А. ЯРОШЕВСКИЙ

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ ГРАНАТОВ  
С УСЛОВИЯМИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Как известно, облик кристаллов связан с внутренним строением вещества, которое определяет набор наиболее часто встречаемых простых форм (Шафрановский и Франк-Каменецкий, 1948). Но появление той или иной габитусной формы, в общем случае, зависит от условий кристаллизации соединения. Влияние внешней среды здесь очень разнообразно, и В. А. Мокневский (1955), специально рассматривая этот вопрос, выделяет следующие факторы, не связанные с внутренним строением вещества, но влияющие на форму кристаллов: 1) пересыщение (переохлаждение) расплава (раствора); 2) температура кристаллизации; 3) давление; 4) концентрационные (конвекционные) потоки; 5) направленное движение всей жидкости; 6) примеси (добавки) к расплаву (раствору); 7) вязкость среды кристаллизации; 8) состояние растворенного вещества; 9) электрические и магнитные поля; 10) радиоактивные и другие лучи. В этом сообщении будет рассмотрен один из них (концентрация вещества в минералообразующем растворе), в аспекте, на который, как нам кажется, до сих пор в минералогической литературе обращалось мало внимания.

Цело в том, что во многие минералы, особенно в силикаты, входят катионы, играющие в структуре различную кристаллохимическую роль, например, кальций и магний - железо - в моноклинных пироксенах, натрий - кальций и магний - железо - алюминий — в амфиболах и многие другие. Можно предположить, что если в кристаллической структуре плоскостям, соответствующим граням определенной простой формы, отвечают сетки с максимальной плотностью одних катионов, а плоскостям, соответствующим другой форме, — сетки с максимальной плотностью других катионов, то относительная концентрация (активность) в минералообразующем растворе этих катионов будет влиять на возникновение той или иной формы. При избытке одних катионов будут преимущественно расти те грани, которым соответствуют сетки с максимальной плотностью этих ионов, и эти грани исчезнут (как известно, кристаллы обычно покрываются наиболее медленно растущими гранями); при избытке же других катионов исчезнут соответствующие другие быстро растущие грани. Как показывают эксперименты (Белюстин, 1956), различная относительная концентрация катионов, входящих в структуру, действительно влияет на форму кристаллов квасцов. Нами это явление будет рассмотрено здесь на примере кристаллов гранатов. Эти минералы удобны в этом отношении, так как у них — простые внешние формы,

они часто бывают огранены четкими гранями и встречаются в месторождениях самых разнообразных типов, резко меняя свой состав, но не изменяя внешней формы.

Кристаллы гранатов чаще всего имеют форму ромбододекаэдра {110}, тетрагонтриоктаэдра {211} или комбинации этих двух форм. Остальные формы ({100}, {111}, {321} и некоторые другие) встречаются главным образом в комбинации с первыми двумя, и то весьма редко (Кокшаров, 1858; Goldschmidt, 1918; Бетехтин, 1950). Это справедливо для гранатов любого состава и, следовательно, не зависит от изоморфных замещений в группах  $R^{2+}$ ,  $R^{3+}$  и  $SiO_4^{4-}$ . Вероятность появления именно этих форм хорошо объясняется с позиций структурной кристаллографии (Белов, 1951; Шафрановский и Франк-Каменецкий, 1948). Но вопрос о причинах возникновения преимущественно тетрагонтриоктаэдра или ромбододекаэдра до сих пор остается неясным. А. Г. Бетехтин (1950) отмечает, что тетрагонтриоктаэдр более характерен для гранатов, встречающихся в магматических породах, но объяснения этому автор не дает. Кристаллизация из расплава, в отличие от водных растворов, по-видимому, не влияет в этом направлении, так как в экспериментальных условиях из расплава получены только ромбододекаэдрические кристаллы (Yoder and Keith, 1951).

Изучение структуры гранатов показало, что этим двум формам соответствуют сетки с различной ретикулярной плотностью  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$ . В направлении, перпендикулярном граням {110}, чередуются сетки ионов  $R^{3+}$  с сетками  $R^{2+}$  и  $Si^{4+}$ . Плотность сеток  $R^{3+}$  — 5,68 атома на  $a^2$  ( $a$  — ребро элементарной ячейки), плотность сеток  $R^{2+}$  и  $Si^{4+}$  также 5,68, но отношение  $R^{2+}:Si^{4+}$  в них 1:1, и плотность  $R^{2+}$  здесь, таким образом, 2,84. В направлении, перпендикулярном граням {211}, чередуются сетки  $R^{2+}$ ,  $R^{3+}$  и  $Si^{4+}$  одинаковой плотности (6,25), но с различным отношением катионов в них: в одних  $R^{2+}:R^{3+}:Si^{4+} = 2:1:1$ , в других — 1:1:2. Максимальной плотностью здесь, следовательно, обладают  $R^{2+}$  и  $Si^{4+}$ . Эти сетки не являются идеальными плоскостями, отдельные атомы отстоят от них на  $\frac{1}{16}a$ . В отношении кремния гранаты в различных типах месторождений, по-видимому, находятся в одинаковых условиях: то наблюдается избыток  $R^{2+}$  и  $Si^{4+}$  относительно  $R^{3+}$ , то избыток  $R^{3+}$  и  $Si^{4+}$  относительно  $R^{2+}$ . Меняются, таким образом, относительные концентрации  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$ . Эти изменения и сказываются на внешней форме кристаллов: при повышенной концентрации в растворе  $R^{3+}$  относительно  $R^{2+}$  будут расти преимущественно грани {110}, и кристаллы покроются медленно растущими гранями {211}, и наоборот, при относительном избытке  $R^{2+}$  кристаллы получают форму {110}.

Найденные нами литературные данные (см. список), просмотр образцов в Минералогическом музее АН СССР и Музее земледоведения МГУ и личные наблюдения в поле позволили установить следующее.

Гранаты, встречающиеся в породах, богатых Ca,  $Fe^{2+}$  и Mg (гроссуляр, гессонит, андрадит, альмандин, уваровит и пироп), имеют преимущественно форму ромбододекаэдра с резко подчиненным значением граней тетрагонтриоктаэдра. Последняя форма встречается главным образом в виде узких полосок, притупляющих ребра ромбододекаэдра. Это гранаты в скарнах, в хлоритово-роговообманковых сланцах, в контактах гранитоидов с доломитами и основными породами. Из известных нам 76 случаев нахождения гранатов в этих условиях в 60 указывается форма ромбододекаэдра или ромбододекаэдра с узкими полосками тетрагонтриоктаэдра — закономерность очевидная. В остальных 16 случаях большую роль играли, по-видимому, иные факторы, но интересно, что ряд этих «исключений» может быть также объяснен и местным изменением химизма среды.

Например, форма {211}, как основная, с подчиненным развитием граней {110}, была найдена нами в скарпах Тырны-Ауза в одном только месте — в небольшом теле гранатового скарна, залегающего среди алюмосиликатных туфовых пород. Здесь это, очевидно, связано с тем, что эти скарны образовались в условиях недостатка  $R^{2+}(Ca)$  при относительном избытке Al. На этом же месторождении гранаты в скарне между мраморами и биотитовыми роговиками имеют форму только ромбододекаэдра; ту же форму обнаруживают и гранаты в пустотах в мраморе.

Гранаты в форме {211} были описаны Г. П. Барсановым (1953) в пустотах в магнетитовом скарне и в гранатовых жилах, секущих силикатные породы, в Дашкесане. В магнетитовом скарне образование этой формы связано, возможно, с тем, что в растворах, вызвавших перекристаллизацию и образование пустот в магнетите, отношение  $Fe^{2+}: Fe^{3+}$  было около 1 : 2 (как для магнетита), т. е. был избыток  $Fe^{3+}$  (для гранатов нормальное отношение  $R^{2+}: R^{3+} = 3 : 2$ ). Второй случай аналогичен описанному выше гранату из Тырны-Ауза.

Интересна находка идеальных тетрагонтриоктаэдров андрадита в пустотах в хлоритовых сланцах (Ахматовские копи на Урале) (Кокшаров, 1858). Здесь, очевидно, появление этой формы вызвано тем, что по трещинам циркулировали растворы с повышенным окислительным потенциалом,  $Fe^{2+}$  вмещающих сланцев окислялось, Mg играет в этих гранатах незначительную роль, и в растворах преобладали ионы  $Fe^{3+}$  при относительной бедности Ca и  $Fe^{2+}$ . Это тем более вероятно, что в Ахматовских копиях в самих сланцах встречаются гранаты (существенно альмандиновые, со значительным содержанием андрадитового компонента), имеющие преимущественно форму ромбододекаэдра.

Форма тетрагонтриоктаэдра часто встречается на гроссулярах из месторождения ахтарандита в Якутии (Кокшаров, 1858; Ляхович, 1954). Здесь наблюдаются самые разнообразные комбинации форм {211} и {110}. В целом здесь условия были благоприятны для появления обеих форм, но, возможно, неравномерное распределение Ca и Al в породах из-за их малой подвижности и обусловило это разнообразие комбинаций.

Мы не нашли данных по кристаллографии пироба. По-видимому, этот минерал вообще не встречается в виде хорошо образованных кристаллов (Алмазы Сибири, 1957). По условиям образования кристаллы пироба должны были бы иметь форму ромбододекаэдра.

Гранаты, встречающиеся в породах, богатых  $R^{3+}$  (преимущественно Al), чаще всего имеют форму тетрагонтриоктаэдра. Например, в гранитных пегматитах встречаются почти исключительно тетрагонтриоктаэдрические кристаллы спессартина и альмандина. Особенно показательны в этом отношении тетрагонтриоктаэдрические кристаллы альмандина в дацитах Закарпатья, описанные В. С. Соболевым, О. М. Скитковской и Р. Я. Эпштейн (1955). Как отмечают авторы, магма дацитов и других изверженных пород этого района испытала сильную контаминацию алюмосиликатными сланцами, что и вызвало появление граната в столь необычном парагенезисе.

Всего нам известно 37 случаев нахождения этого вида гранатов, из них в 31-м главной формой является тетрагонтриоктаэдр. Ромбододекаэдрические кристаллы гранатов в пегматитах встречаются относительно редко. А. Е. Ферсман (1940) указывает, что такой габитус имеют редкие кристаллы гранатов ранних фаз кристаллизации пегматитов. Интересно, что в пегматитах Северной Карелии нередко ромбододекаэдрические кристаллы являются реликтами вмещающих гнейсов, тогда как новообразованные гранаты имеют тетрагонтриоктаэдрический облик (наблюдения

Д. Минеева). Необъяснимым, с этой точки зрения, является появление ромбододекаэдра как основной формы на кристаллах спессартина в мусковитовом сланце (Минералогический музей АН СССР). Это довольно крупные кристаллы (до 2 см), имеющие форму ромбододекаэдра, ребра которого притуплены широкими полосками тетрагонтриоктаэдра.

Неясен вопрос и о формах альмандина, встречающегося в метаморфических сланцах и гнейсах. Из собранных нами данных в десяти случаях отмечается резкое преобладание ромбододекаэдра, в 12 случаях — тетрагонтриоктаэдра. Часто на кристаллах наблюдаются обе формы, преобладает же то одна, то другая из них. Исходя из химического состава вмещающих пород, нужно было бы ожидать преобладания тетрагонтриоктаэдра.

Конечно, наши данные далеко не полны, мы не имели возможности познакомиться со всеми имеющимися материалами по этому вопросу, но уже и это «первое приближение» позволяет наметить изложенные выше закономерности. Имеющиеся исключения можно объяснить еще влиянием и других внешних факторов (например, давлением — в случае слюдяных сланцев и гнейсов). Судя по тому, что одинаковые формы кристаллов гранатов встречаются в самых разнообразных месторождениях, различных по условиям образования (давление, температура, концентрация растворов, химизм среды — присутствие посторонних примесей и др.), можно заключить, что многообразие внешних условий мало сказывается на их формах, и нам представляется, что основной причиной появления той или иной формы является относительная концентрация в минералообразующих растворах  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$  (основной, но, конечно, не единственной).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Алмазы Сибири. Коллектив авторов под ред. А. П. Бутова и В. С. Соболева. Госгеолтехиздат, 1957.
- Барсанов Г. П. Некоторые данные по минералогии контактово-метасоматических образований Дашкесана. В сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. 2, 1953.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Очерк 4. — Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 5, 1951.
- Бельков И. В. Срастание граната с мусковитом. — Докл. АН СССР, т. 64, № 2, 1949.
- Бельков И. В. Иттриевая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитов Кольского полуострова. В сб. «Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова», вып. 1, 1958.
- Белюстин А. В. Влияние избытка одной из компонент на скорость роста кристаллов двойной соли из раствора. — Труды Ин-та кристаллогр., вып. 12, 1956.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Боженко Г. М. и Лиса Н. Я. К минералогии пегматитовых образований западной Волыни. — Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 4, 1950.
- Вистелиус А. Б. Заметки о гранатах из окрестностей оз. Балхаш. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 72, № 3—4, 1943.
- Воробьев В. И. О кварце и полевом шпате из копей горы Мокруши и об уваровите из Билимбаевской дачи на Урале. — Записки Минер. об-ва, ч. 42, № 2, 1905.
- Калиниц П. В. Гранаты из пегматитовых жил южного Прибайкалья. — Труды МГРИ, т. 28, 1955.
- Кантор М. З. О гранатах Турьинских месторождений на Урале. — Изв. АН Тадж. ССР, Отд. естеств. наук, № 15, 1956.
- Кокшаров Н. И. Материалы для минералогии России, ч. 3, 1858.
- Корнажицкий А. Н. Евгение-Максимилиановские минеральные копи и некоторые другие новые мало исследованные месторождения минералов в области Среднего Урала. — Записки Минер. об-ва, ч. 34, № 1, 1895. (Отд. оттиск).
- Лабунцов В. А. Пегматиты Северной Карелии и их минералы. В сб. «Пегматиты СССР», т. 2, 1939.

- Л я х о в и ч В. В. Новые данные по минералогии Виллюйского месторождения ахтарандитов.— Труды Вост.-Сиб. филиала АН СССР, серия геол., вып. 1, 1954.
- М а х и н и н В. А. Генезис гранатов в пегматитах среднего Приднестровья— Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 3, 1949.
- М о к и е в с к и й В. А. Влияние внешних условий на форму кристаллов. Кристаллография. (Труды Федоровской научной сессии 1953 г.), вып. 4, 1955.
- П и л и п е н к о П. П. Скарны и оруденение.— Труды МГРИ, т. 13, 1939.
- П о в а р е н н ы х А. С. О пренито-гранатовом скарне из Чаткальского района — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 81, № 1, 1952.
- С е р д ю ч е н к о Д. П. Альмандин из некоторых месторождений Северного Кавказа и Украины.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 62, № 1, 1933.
- С е р д ю ч е н к о Д. И. Гроссуляр и андрациты из архейского комплекса Алдана.— Докл. АН СССР, т. 104, № 5, 1955.
- С о б о л е в В. С., С к и т к о в с к а я О. М и Э п ш т е й н Р. Я. Первичный магматический гранат (альмандин) в дацитах Закарпатья.— Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Т и т о в А. Г. Минералы Ильменских гор. Златоуст, 1928.
- Ф е р с м а н А. Е. Пегматиты, т. 1. Изд-во АН СССР. 1940.
- Ф е р с м а н А. Е. Материалы к минералогии о-ва Эльбы. Избр. труды, т. 1, 1952.
- Ч е р н ы ш е в Ф. Н. Аномалия в формуле Ильменских марганцевых гранатов.— Записки Минер. об-ва, ч. 17, 1882.
- Ч и р в и н с к и й П. Н. и О р л о в Н. А. К минералогии Кавказа и Крыма.— Ежегодник по геол. и минер. России, т. 16, № 9, 1914.
- Ш а ф р а н о в с к и й И. И. и Ф р а н к - К а м е н е ц к и й В. А. Внешняя форма кристаллов как отражение их внутреннего строения.— Вестник ЛГУ, № 1, 1948.
- A l d e r m a n A. R. Almandine from Botallack, Cornwall.— Miner. Mag., v. 24, № 148, 1935.
- G o l d s c h m i d t V. Atlas der Kristallformen, Bd. 4, 1918.
- P a b s t A. Garnet from vesicles in rhyolite near Ely, Nevada.— Amer. Miner., v. 23, № 2, 1938.
- S t o s e G. W. a. G l a s s J. J. Garnet crystals in cavities in metamorphosed triassic conglomerate in York County, Pennsylvania.— Amer. Miner., v. 23, № 7, 1938.
- Y o d e r H. S. a. K e i t h M. L. Complete substitution of aluminium for silica: the system  $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  —  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ .— Amer. Miner., v. 36, № 7 a. 8, 1951.

М. Д. ДОРФМАН

**ВЫПАДЕНИЕ ОПАЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
В ОДНОЙ ИЗ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК  
КУКИСВУМЧОРРСКОГО АПАТИТО-НЕФЕЛИНОВОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ХИБИНСКИХ ТУНДРАХ**

В одной из стенок заброшенной горной выработки горизонта 392 Кукисвумчоррского апатито-нефелинового месторождения, в разведочных кварцлагах № 7 и 15, в неизменных ризчорритах наблюдается серия тонких пологих трещин. Над трещинами, в пределах выработки — порога сухая, ниже — влажная. Обращает на себя внимание выпадающий

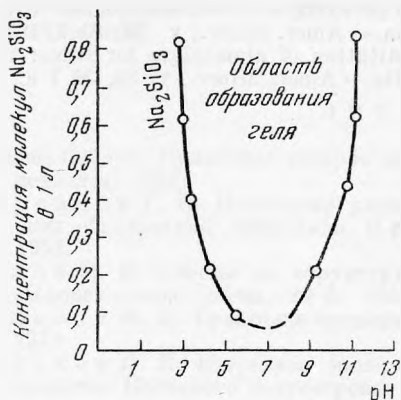


Рис. 1. Растворимость  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (по Ray a. Ganguli, 1930)

тут же из раствора белый осадок, на нижней части стенок кварцлага, который производит впечатление тонкой корки или налета. При внимательном рассмотрении «налет» оказался пленкой, плавающей на поверхности очень медленно текущей воды.

С целью исследования собранный материал неоднократно промывали дистиллированной водой, но каждый раз он всплывал и сосредоточивался на краях сосуда. Показатель преломления, определенный иммерсионным путем (1,460), и очень сильные линии кремния в спектрограмме позволили отнести новообразование к опалу. pH воды, из которой выпадает минерал, равен 7. Любопытно, что в капорной воде из

скважины того же участка pH оказался равным 9,16.

Выпадение опала из воды, из которой всего лишь шесть месяцев назад ничего не образовывалось, и нейтральная реакция воды (следует учесть, что процесс протекает на глубоких горизонтах месторождения) позволяют высказать о природе этого явления следующее предположение.

Согласно данным Рэя и Гангули (Ray a. Ganguli, 1930), растворимость  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в водных растворах, имеющих кислый, нейтральный и щелочной характер, будет наименьшей при pH 6—7. Эта область наиболее благоприятна для образования геля кремневой кислоты. С увеличением или с уменьшением pH среды растворимость  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  резко возрастает (рис. 1).

Экспериментальным путем мной установлено, что нефелин, главный

породообразующий минерал породы, легко подвергается гидролитическому разложению в дистиллированной воде, и через 3 часа рН раствора увеличивается до 11.

При проходке горных выработок над кваршлагами № 7 и 15 в результате взрывов возникла система трещин, по которым начали циркулировать воды. По этой системе трещин воды из зон разломов, обладающие повышенной щелочностью (рН 9 и выше, за счет разложения нефелина), при смешении с относительно кислыми поверхностными водами, проникающими в месторождение через трещины, создают благоприятную среду для выпадения геля кремневой кислоты, ибо, согласно данным Рэя и Гангули, с понижением щелочности раствора при рН 7 (фактический замер) нужно ожидать образование опала.

Это значение рН приводит не только к выпадению опала из растворов, но и к образованию сталактитов или почковидных выделений этого минерала на свежих штабелях горных пород в Ловозере (Герасимовский, 1946).

Выпадение опала из растворов еще раз подчеркивает значение рН в сложном процессе минералообразования, протекавшем в нефелиновых сненитах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Герасимовский В. И. Опал, содержащий щелочи. В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии» Изд-во АН СССР, 1946.
- R a y R. C. a. G a n g u l i. The optimum conditions for the formation of silicagel from alkali silicate solutions.— J. Phys. Chem., v. 34, № 2, 1930.



## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

И. С. КОЗЛОВА

ЭВДИАЛИТ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ  
ТАЛАССКОГО ХРЕБТА

Эвдиалит — сравнительно редкий минерал. В СССР он известен в щелочных и нефелиновых сиенитах Кольского полуострова, в Тувинской автономной области, в Красноярском крае; за границей — в Юльянегоб (Гренландия), на островах Лангезундфюрда (Норвегия), на Мадагаскаре (близ Ампасибитика) и в других местах. Указаний на находки эвдиалита в щелочных породах Средней Азии в литературе до сего времени не было.

Эвдиалит был обнаружен автором в дайках щелочных сиенитов южного склона Таласского хребта. Они залегают в известняках кембрия и являются, скорее всего, апофизами небольшого сиенитового штока. Главная масса даек приурочена к широтным, круто падающим ( $70-85^\circ$ ) на север трещинам разрыва, секущим слоистость известняков вкрест простирания. Значительно меньше распространены пластовые дайки, залегающие согласно со слоистостью вмещающих их известняков. Мощность даек изменяется от нескольких сантиметров до 1,0—1,5 м; максимальная длина по простиранию достигает 100 м.

По составу среди даек выделяются: граносиениты, кварцевые сиениты, биотитовые, рибекитовые, эгириновые и нефелиновые сиениты, часто в сильной степени измененные гидротермальными процессами.

Количество эвдиалита в дайках изменяется от единичных знаков до нескольких процентов (10—15%) от общей массы породы. В последнем случае он наблюдается даже макроскопически — в виде мелких (0,5—1 мм), более или менее изометричных зерен розового цвета, со стекляннм блеском. В тонких осколках прозрачен; излом неровный. Твердость — 5,0—5,5.

Эвдиалит имеет правильные кристаллографические ограничения толстотаблитчатых кристаллов, реже образует неправильные, более или менее изометричные зерна. Размер их колеблется от 0,1 до 1 мм, в среднем 0,2—0,4 мм.

В шлифе минерал бесцветный, с высоким светопреломлением ( $N_o = 1,620$ ,  $N_e = 1,617$ ) и низким двупреломлением (от 0,003 до изотропного). Плеохроизм отсутствует. В зернах эвдиалита наблюдается несовершенная спайность по (0001). Оптически одноосный, отрицательный.

Часто наблюдается зональное строение кристаллов эвдиалита (рис. 1), обусловленное чередованием тонких зон с различным двупреломлением.

Таким образом, по своим оптическим свойствам минерал ближе всего к мезодиалиту, выделенному Е. Е. Костылевой (1937) как промежуточный тип между эвдиалитом и эвколитом.



Рис. 1. Зональное строение кристалла эвдиалита. Увел. 90, с анализатором

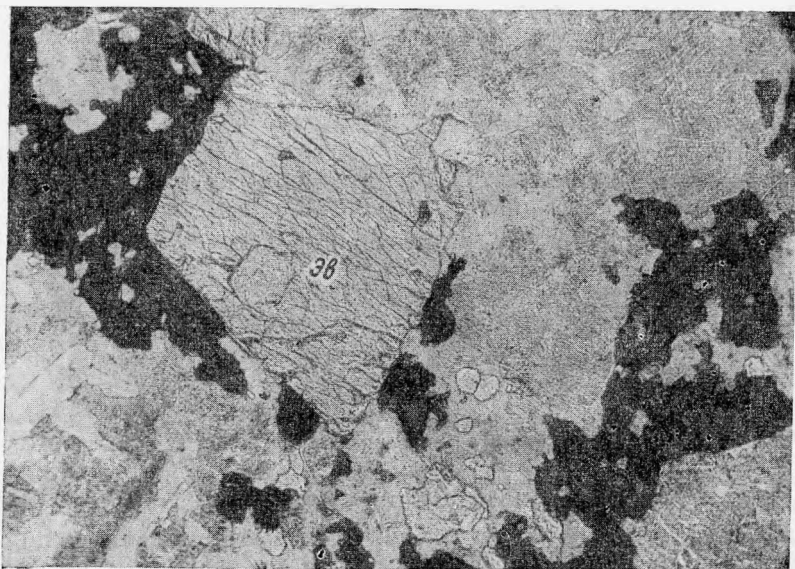


Рис. 2. То же, что рис. 1, без анализатора. Эв — эвдиалит, темное — эгирин

Исследования под микроскопом показали, что эвдиалит встречается в ассоциации с эгирином (рис. 1, 2), проявляя к зернам последнего заметный идиоморфизм или образуя в отдельных зернах его мелкие идиоморфные включения. По отношению к калиевому полевому шпату он более ксеноморфен.

В зернах эвдиалита встречаются включения позднего альбита и карбоната.

В участках интенсивной альбитизации и канкринитизации сиенитов эвдиалит сравнительно легко подвергается изменениям. С краев он замещается желто-бурым мелкочешуйчатым агрегатом катаплевита и землистым изотропным цирфеситом ( $N=1,620$ ). Отдельные зерна эвдиалита полностью замещены этими вторичными минералами.

В таблице 1 для сравнения приведены результаты полуколичественного спектрального анализа эвдиалитов Таласского хребта и других районов СССР.

Таблица 1

Состав эвдиалитов из щелочных пород Таласского хребта и Кольского полуострова (по данным полуколичественных анализов, в %)

Элементы	Эвдиалит из щелочных сиенитов Таласского хребта	Эвдиалит из фойяита Ловозерских тундр (образец Р. М. Япшиной)	Эвдиалит из пегматита Хибинских тундр (образец Л. С. Бородинна)
Be . . . . .	0,006—0,009	—	0,0002—0,0003
Pb . . . . .	0,05	—	0,002—0,003
Sn . . . . .	0,2—0,3	—	0,002—0,003
Cu . . . . .	0,005	0,002—0,003	0,002—0,003
Zr . . . . .	>10	>10	>10
Ta . . . . .	0,05	—	0,02—0,03
Nb . . . . .	2—3	0,6—0,9	2—3
W . . . . .	—	—	0,05
Na . . . . .	2—3	2—3	5
Ba . . . . .	0,005	0,2—0,3	0,1
Sr . . . . .	0,02—0,03	0,2—0,3	0,2—0,3
Ca . . . . .	5	>10	>10
Al . . . . .	0,6—0,9	0,2—0,3	0,2—0,3
Mg . . . . .	0,06—0,09	0,2—0,3	0,2—0,3
Mn . . . . .	0,6—0,9	0,6—0,9	0,6—0,9
Fe . . . . .	0,6—0,9	0,6—0,9	2—3
Ti . . . . .	0,2—0,3	0,2—0,3	0,2—0,3
Si . . . . .	>10	>10	>10
Y . . . . .	0,5	0,5	0,6—0,9
La . . . . .	0,06—0,09	0,2—0,3	0,2—0,3
Ce . . . . .	—	0,5	0,6—0,9
Eu . . . . .	—	0,02—0,03	—

Анализ таласского эвдиалита (табл. 1, анализ 1) показал, что по своему составу описываемый минерал очень похож на эвдиалиты из фойяитов Ловозерских тундр (анализ 2) и из щелочных пегматитов Хибинских тундр (анализ 3). От ловозерского он отличается присутствием значительного количества олова (0,2—0,3%) и свинца (0,05%) и малым содержанием стронция (0,02—0,03%) и бария (0,005%). Кроме того, в эвдиалитах из Таласского хребта и из Ловозерских тундр не содержится вольфрама, который присутствует в эвдиалите из Хибин.

Рентгенохимический анализ, выполненный Л. А. Вороновой и Г. А. Муравичкой, обнаружил следующие элементы: Са — большое количество;

Zr > 10%; Y, Nb, K, Ce ~ 1%; La — 0,5%; Nd — 0,2%; Pr и Sm — 0,05%; Ti — 2%; Mn — 5%; Fe — 1%.

Рентгенограмма эвдиалита (табл. 2) показывает полное совпадение структуры данного минерала со структурой эвдиалита Хибинских тундр (образец Л. С. Бородина).

Таблица 2

**Рентгенограмма эвдиалита**  
(Аналитик М. Т. Янченко)

Эвдиалит из щелочных пород Таласского хребта		Эвдиалит из Хибинских тундр (образец Л. С. Бородина)	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
3	4,20	2	4,30
4	3,54	2	3,52
3	3,33	1	3,40
9	3,15	5	3,15
9	2,97	10	2,97
10	2,87	10	2,87
3	2,61	4	2,59
4	2,37	1	2,38
5	2,16	3	2,17
3	1,979	2	1,991
5	1,840	3	1,843
8	1,771	7	1,785
2	1,682	2	1,690
4	1,598	4	1,610
3	1,547	1	1,558
3	1,481	2	1,494
2	1,417	1	1,413
4	1,378	5	1,380

Таким образом, данные оптических, спектральных, рентгенохимических и рентгеноструктурных исследований позволяют нам отнести описываемый минерал к эвдиалиту.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.  
Костылева Е. Е. В сб. Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд. АН СССР, 1937.

ИВАН КОСТОВ

ВИСМУТОВЫЙ ДЖЕМСОНИТ ИЛИ САХАРОВАИТ —  
НОВЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД

В выпуске 7 «Трудов Минералогического музея» за 1955 г. опубликована статья М. С. Сахаровой «О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения», в которой рассматриваются интересные висмутовые или богатые висмутом минералы. Среди последних описан минерал состава  $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , который, согласно данным рентгеноструктурного анализа, определен как висмутовый джемсонит. Как известно, химический состав джемсонита —  $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ , формулу которого можно написать:  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ , если не учитывать присутствия железа. В анализах джемсонита содержится около 40% Pb, тогда как химический анализ висмутового джемсонита М. С. Сахаровой показал 32,25% Pb. На самом деле формула  $\text{Pb}(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_4$  отвечает формулам цинкениита —  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$  и галено-бисмутита —  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ . Для цинкениита, кстати, также дается и формула  $\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$  (Palache, Bergan a Frondel, 1944), несмотря на то, что анализ типичного цинкениита из Вольфсберга в Гарце почти точно соответствует составу идеального  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ . Килеит, рассматриваемый и как ромбическая разновидность гексагонального цинкениита (Ramdohr, 1950), отвечает больше минералу состава  $\text{Pb}_4\text{Sb}_{10}\text{S}_{19}$  («Минералогия» Дэна, анализ 5) и аналогичен резбаниту — минералу, промежуточному между цинкениитом и фюлепнитом, —  $\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$ .

Если иметь в виду только химический состав минерала, то описываемый М. С. Сахаровой висмутовый джемсонит следовало бы отнести к цинкенииту или галено-бисмутиту. По данным рентгеноструктурного анализа, однако, висмутовый джемсонит существенно отличается от цинкениита и галено-бисмутита, хотя и близок по составу к ~~джемсониту~~ <sup>к килеиту</sup>.

Последнее обстоятельство дает основание автору рассматривать исследованный минерал как разновидность джемсонита. При сравнении межплоскостных расстояний этих двух минералов устанавливаются, однако, и некоторые различия. Таблица 1, приведенная из работы М. С. Сахаровой, это положение подтверждает.

Если иметь в виду, что некоторые из свинцовых сульфосолей имеют близкие рентгенограммы, например, висмутинит и устарасит (новый минеральный вид, установленный тем же автором), а также несоответствие между данными химического и рентгеноструктурного анализа для висмутового джемсонита, то возникает предположение — не является ли это соединение новым минеральным видом с формулой  $\text{PbBiSbS}_4$ . Ограниченный изоморфизм между сурьмяными и висмутовыми сульфосолями и со-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния джемсонита

Номера линий	Висмутовый джемсонит из Устарасая		Стандартный джемсонит по Харкурту	
	I	d	I	d
1	Сильная . . . . .	3,412	3,00	3,40
2	Слабая . . . . .	3,093	1,0 (шир.)	3,10
3	Очень слабая . . . .	2,960	—	—
4	Слабая . . . . .	2,811	2,0	2,81
5	Средняя . . . . .	2,721	2,0	2,72
6	Слабая . . . . .	2,299	1,0	2,28
7	» . . . . .	2,244	1,0	2,23
8	Средняя двойная . .	2,031	1,0	2,04
9	—	—	1,0	2,01
10	Слабая . . . . .	1,912	0,5	1,90
11	Очень слабая . . . .	1,881	—	—
12	Слабая . . . . .	1,849	1,0	1,82
13	» . . . . .	1,721	0,5	1,71

держание в висмутовом джемсоните  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , при их отношении 1 : 1, позволяют также рассматривать это соединение как новый минерал.

Если существование висмутового джемсонита как самостоятельного минерального вида будет доказано, то предлагаем назвать его сахароваитом в честь открывателя.<sup>4</sup>

ЛИТЕРАТУРА<sup>4</sup>

Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолыздат, 1950.  
 Сахарова М. С. О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 7, 1955.  
 G. A. H a r c o u r t. Tables for the identification of the ore minerals by X-ray powder patterns.— Amer. Min., v. 27, 1942.  
 P a l a s c h e Ch., В e r m a n H. a. F r o n d e l Cl. The system of mineralogy. New York, 1944.  
 R a m d o h r P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1950.

И. Е. МАЛЬЦЕВ

## ТРИПЛИТ ИЗ ПЕГМАТИТА ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

Во время полевых работ летом 1955 г. мною был найден минерал, ранее неизвестный в Ильменских горах; при исследовании он оказался триплитом.

Эта находка представляет интерес еще и потому, что в СССР триплит известен с недавних пор и в очень немногих местах; в пегматитах Туркестанского хребта и в гидротермальных жилах Забайкалья и Южного Казахстана (Поваренных, 1950; Лебедев, 1952). Указания о находках триплита на Урале нам не известны.

Триплит<sup>1</sup> найден в копи № 197, заложеной Е. В. Араловец в 1940 г. Копь расположена к западу от Большого Миассова озера, в лесном кварцале 23.

Копью вскрыта зональная кварцево-полевошпатовая жила, залегающая в биотитовых сиенито-гнейсах.

В жильном теле развиты две симметричные зоны: кварцево-полевошпатовая зона с графической структурой и кварцево-амазонитовая с пегматоидной структурой. При этом вторая зона повергалась интенсивной альбитизации. В кварцево-амазонитовой зоне в небольшом количестве встречаются биотит, магнетит, спессартин, малакон, колумбит и гельвин.

Триплит встречен в виде обломка кристалла (около 2 см в диаметре) в кварцево-амазонитовом пегматите и в виде неправильных выделений — в сахаровидном альбите. В шлифе видно, как триплит разведен альбитом (рис. 1).

Твердость минерала — 4,5. Спайность наблюдается по трем взаимоперпендикулярным направлениям: (100) — ясная, (010) и (101) — неясная. Излом раковистый. Блеск на плоскостях спайности стеклянный, на изломе жирный. Цвет темно-коричневый от вторичных окислов марганца, в тонких осколках буровато-желтый, в шлифе бесцветен. Оптические свойства триплита изучал научный сотрудник А. Г. Баженов. Дисперсия  $r > v$ . Показатели преломления определены иммерсионным методом, при дневном свете, с использованием эффекта В. Д. Татарского,  $N_g = 1,689 \pm 0,002$ ,  $N_m = 1,671 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,661 \pm 0,002$ ;  $2V = +86-88^\circ$  (определялось на теодолитном столике Е. С. Федорова по выходу одной оптической оси).

Минерал легко растворяется в кислотах. В азотнокислом растворе с молибденовокислым аммонием образуется желтый осадок (реакция на фос-

<sup>1</sup> В большем количестве триплит найден в 1956 г. Б. А. Макаровичем в копии № 395 (оз. Таткуль), заложеной в 1948 г. Ф. Е. Омельченко.

фор), а при кипячении с суриком раствор становится фиолетово-красным (реакция на марганец).

Количественный химический анализ произведен в химической лаборатории Ильменского заповедника им. В. И. Ленина химиком-аналитиком



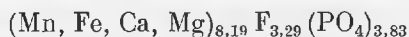
Рис. 1. Триплит (Т) в альбите (А). Проходящий свет, при одном николе, увел. 10

К. А. Гонибесовой. Для анализа использована часть обломка кристалла, найденного в кварцево-амазонитовом пегматите. Определение фосфора производилось из отдельной навески. Фосфор осаждался молибденово-кислым аммонием, с последующим осаждением магниезальной смесью и прокаливанием в виде пиррофосфата магния. Фтор определяли методом Берцелиуса, содержание окиси марганца — весовым путем. Двоокись марганца в присутствии закисного железа определялась по методике У. Д. Брегванадзе<sup>1</sup>. Прямое определение воды провести не представлялось возможным, а определять потери при прокаливании в данном случае не имело смысла, так как это привело бы к окислению  $Mn^{II}$  и  $Fe^{II}$  и к искажению результатов.

Пробу для анализа отбирали под стереоскопическим микроскопом, но полностью освободиться от продуктов окисления триплита не удалось. Поэтому при вычислении формулы двоокись марганца не учитывалась.

Пересчет исходных данных на эмпирическую формулу триплита был произведен по кислороду (метод В. С. Соболева) и по фосфору (метод А. И. Гинзбурга, 1954) (см. табл.).

Пересчет по методу В. С. Соболева дает следующую эмпирическую формулу



или округленно:  $(Mn, Fe, Ca, Mg)_8 F_3 (PO_4)_4$

<sup>1</sup> Реферативный журнал «Химия» 1955 г., № 23, реферат 55366.

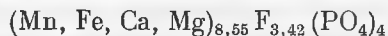


Таблица

## Химический анализ и расчет формулы триплита из пегматита Ильменских гор

Компоненты	Процентное содержание	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Атомные количества кислорода	Атомные количества кислорода, рассчитанные на 20	Число атомов катионов	Атомные количества катионов, рассчитанные на четыре фосфора
SiO <sub>2</sub> . . . .	Нет	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub> . . . .	»	—	—	—	—	—	—
MnO <sub>2</sub> . . . .	2,35	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	Нет	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	»	—	—	—	—	—	—
MnO . . . .	51,77	730	730	730	6,56	6,56	6,84
FeO . . . .	8,49	118	118	118	1,05	1,05	1,11
CaO . . . .	2,21	039	039	039	0,35	0,35	0,36
MgO . . . .	1,05	026	026	026	0,23	0,23	0,24
F . . . . .	6,94	365	365	365	3,29	3,29	3,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	30,27	213	426	1065	9,55	3,83	4,00
Сумма . . .	103,08	—	—	2343	21,03	—	—
—O=F <sub>2</sub> . . .	—2,09	—	—	—115	—1,03	—	—
	100,18	—	—	2228	20	—	—

При пересчете по методу А. И. Гинзбурга получен близкий результат:



или, удвоив:



В обоих случаях наблюдается недостаток фтора и избыток катионов. Дефицит фтора объясняется, по-видимому, частичным замещением его гидроксильной группой.

В литературе указывается на возможность такого рода замещения в триплите: «(ОН) замещает в небольшой доле F, но предел этого замещения еще не ясен, потому что весьма вероятно присутствие неконституционной воды вследствие изменения» (Дэна, 1954).

В нашем случае такое замещение, если оно имеет место, должно быть довольно значительным, до отношения (ОН) : F = 1 : 6.

Некоторый избыток катионов в полученных формулах может быть объяснен тем, что наряду с Mn<sup>II</sup> имеется и Mn<sup>III</sup>, что не могло быть учтено, так как нет надежных методик определения Mn<sup>III</sup>.

Из сказанного следует, что описываемый триплит относится к богатой марганцем разновидности с соотношением Mg : Ca : Fe : Mn = 1 : 1,5 : 4,5 : 28.

Из приводимых в литературе данных о триплите ильменский триплит наиболее близок по составу и свойствам к триплиту из Аризоны, Богдод, гора Лома (Дэна, 1954).

## ЛИТЕРАТУРА

- Г и н з б у р г А. И. О процессах окисления фосфатов железа в гранитных пегматитах.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 6, 1954.
- Г и н з б у р г А. И. и К р у г л о в а Н. А. Марганцовистый триплит из пегматитов Туркестанского хребта.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- Д э н а Дж. Д. и др. Система минералогии, т. II., полутом 2. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1954.
- Л е б е д е в Л. М. Триплит из Забайкалья и процессы его изменения. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- П о в а р е н н ы х А. С. Триплит и апатит в гидротермальных жилах Южного Казахстана. Записки Минер. об-ва, ч. 59, вып. 3, 1950.

Н. Н. МОЗГОВА И С. Д. ЧЕТВЕРИКОВ

О ДАННЕМОРИТЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕТЮХЕ

В пустотах скарновых месторождений Тетюхе встречаются интересные минеральные образования, представленные белыми или серовато-белыми кожистыми и ватоподобными массами, которые покрывают в виде оболочек друзы кальцита, кварца и других минералов (рис. 1). Для них

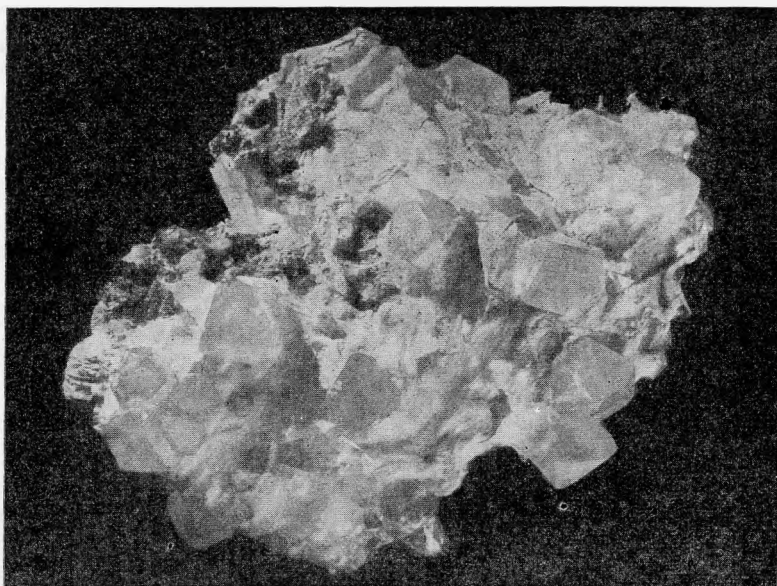


Рис. 1. Пленка амфибола на друзе дипирамидального кварца.  
Нат. вел.

типичен парагенезис с дипирамидальным кварцем, ильваитом, адуляром, стильпноmelаном и иногда с гранатом. В некоторых случаях площадь поверхности подобных оболочек, похожих по внешнему виду на старый пергамент, достигает нескольких метров. Реже наблюдаются более массивные скопления, похожие на горную пробку и чаще всего ассоциирующиеся с длиннопризматическим кварцем (рис. 2). В воде, скопившейся на дне некоторых скарновых полостей, это минеральное вещество находится в виде сгустков и гелеподобных масс.

Долгое время все указанные образования в тетюхинских месторождениях по внешнему сходству принимались за палыгорскит. Только Л. Н. Хетчиков, изучавший месторождение I Советского рудника, на основе рентгеновских данных установил принадлежность этого минерала к амфиболам. Он же, на основании химического анализа, высказал предположение, что, возможно, амфибол Тетюхе является новым минеральным

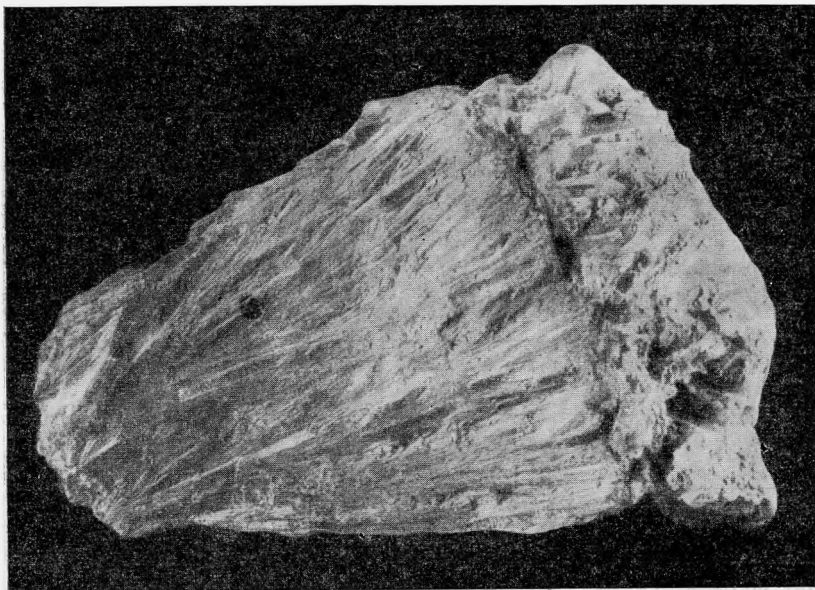


Рис. 2. Амфибол с кварцем на лучистом агрегате манган-геденбергита.  
Нат. вел.

видом, близким к актинолиту. Исходя из условий нахождения, морфологических особенностей и поведения минерала в воде, Л. Н. Хетчиков сделал вывод о его коллоидном происхождении (1955).

Почти одновременно с Л. Н. Хетчиковым нами было проведено изучение аналогичного волокнистого минерала из скарновых пустот другого тетюхинского месторождения — „Верхнего рудника“. Полученные результаты также подтвердили принадлежность данного минерала к группе амфиболов.

Микроскопическое изучение уже при небольших увеличениях показало, что кожистые оболочки этого минерала состоят из тонких и длинных волокон, в то время как пробкоподобные массы представлены более коротковолокнистыми разностями. Помимо волокон, и в первой и во второй разновидностях наблюдаются включения темных сферолитов. В спутанных длиноволокнистых массах сферолиты распределены неравномерно и находятся между волокнами. Иногда в таком же положении в волокнистой массе можно наблюдать более крупные (до 2 мм по оси IV) совершенные кристаллы дипирамидального кварца и, реже, ильваита и андрадита. В коротковолокнистых разностях волоконца обрастают темные ядра и в целом представляют собой как бы укрупненные, окристаллизованные с периферии сферолиты. Последнее, действительно, может свидетельствовать о коллоидном происхождении минерала.

Вследствие очень тонкой волокнистости материала удалось определить только величину угла погасания отдельных волокон (в общей массе погасание прямое), положительное удлинение и два показателя преломления. Полученные константы и данные по сходным минералам приведены в табл. 1. Определение показателей преломления темных сферолитов дало цифру  $n_{cp} = 1,640$ .

Таблица 1

## Оптические константы и удельные веса амфиболов

Образец	$n_g$	$n_p$	$n_m$	$n_g - n_p$	$cNg$	$2V$	Уд. вес
Железисто-кальциевый амфибол из „Верхнего рудника“	1,706	—	1,686	0,020	8—14°	—	3,2663*
Железисто-кальциевый амфибол из „I Советского рудника“, по Хетчикову (1955)	1,664	—	1,658	0,007— —0,008	0	—	—
Амфибол из Лянгара, по Мяспикову (1951)	1,704	1,669	1,697	0,035	12— 12,5	Большой отрицат.	3,365
Даннеморит, по Сундьюсу (1924)	1,713	1,673	1,697	0,040	12	(—) 80°	3,516
Грюнерит, по Ларсену (1937)	1,700	1,663	1,684	0,034	11	(—) 85—86	3,52
Амозит, по Вермаасу (1952)	1,725— —1,700	1,675— —1,662	0,700— —1,725	0,040	5—13	(—) 82—87	3,48
Куммингтонит, по Ю. Ир. Половинкиной (1953)	1,693	1,660	1,677	0,033	12—22	(—) 84—86	3,47
Актинолит, по Винчеллу (1953)	1,641	1,618	1,633	0,023	15	(—) 81,5	3,04

\* Определен гидростатическим взвешиванием в спирте, среднее из трех измерений.

Для выяснения природы сферолитов были сняты дебаеграммы с образцов с разной степенью насыщенности подобными образованиями. На всех снимках появились в общем одни и те же линии. Кроме того, рентгенограммы сферолитов, незначительное количество которых с трудом удалось выделить, обнаруживают большое сходство межплоскостных расстояний и интенсивностей линий с дебаеграммами смеси (табл. 2). Линии, получившиеся на снимках сферолитов, — размыты и расположены на интенсивном фоне, что свидетельствует о плохой окристаллизованности материала. На основании указанных данных мы отнесли и сферолиты и волокна к одному минеральному виду в состоянии различной окристаллизованности. В табл. 2, кроме результатов расчета рентгенограмм амфибола из Тетюхе, приведены для сравнения рентгеновские характеристики амфиболов из группы куммингтонита и актинолита южноафриканских месторождений и куммингтонита из Кривого Рога.

Сопоставление данных, помещенных в табл. 1 и 2, показывает, что по оптическим свойствам и дебаеграммам тетюхинский амфибол более сходен

Таблица 2

Рентгеновская характеристика амфиболов из Тетюхе и других месторождений<sup>1</sup>

Номера линий	Тетюхе <sup>2</sup>						Кривой Рог (Половинина, 1953)		Южная Африка (Vermaas, 1952)									
	Волокнистый амфибол				Сферолиты		Куммингтонит		Грюнерит		Амосит		Куммингтонит		Актинолит			
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d		
1	8	{9,17 8,41	10	{9,40 8,35	9	9,17	—	—	—	—	4	9,25	3	9,28	—	—	—	—
2	—	—	2	4,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,98
3	1	4,56	2	4,57	1	4,56	—	—	1	4,64	3	4,61	4	4,58	3	4,55	2	4,46
4	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,14	3	4,16	4	4,16	3	4,16	1	4,12
5	—	—	1	3,94	—	—	—	—	3	3,88	1	3,85	2	3,85	4	3,87	1	3,84
6	—	—	—	—	—	—	4	3,63	2	3,60	1	3,61	1	3,58	2	3,60	—	—
7	5	3,39	5	3,39	6	3,45	3	3,37	10	3,35	3	3,34	4	3,36	4	3,42	5	3,36
8	3	3,30	—	—	3	3,30	—	—	3	3,25	3	3,24	6	3,25	6	3,27	6	3,23
9	9	3,15	9	3,15	10	3,13	10	3,05	10	3,06	10	3,05	10	3,05	5	3,08	10	3,09
10	3	3,00	3	3,01	2	3,00	—	—	1	3,04	—	—	—	—	—	—	1	2,918
11	10	2,73	10	{2,81 2,73	10	2,75	5	2,70	1	2,95	9	2,751	8	2,746	10	2,754	1	2,768
12	7	2,63	7	2,69	9	2,64	—	—	6	2,63	6	2,621	7	2,622	6	2,627	9	2,686
13	8	2,54	7	2,54	9	2,57	—	—	5	2,52	2	2,522	3	2,510	6	2,516	2	2,57
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,508
15	1	2,41	—	—	—	—	5	2,46	1	2,44	1	2,423	—	—	1	2,419	—	—
16	6	2,37	6	2,37	4	2,35	—	—	4	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—
17	4	2,29	2	2,29	—	—	—	—	1	2,24	4	2,287	2	2,292	5	2,303	8	2,308
18	8	2,18	7	2,18	9	2,18	—	—	6	2,20	7	2,192	6	2,194	8	2,194	8	2,157
19	—	—	7	2,07	—	—	6	2,10	2	2,10	—	—	—	—	3	2,101	—	—

Номера линий	Тетюхе 2							
	Волокнистый амфибол						Сферолиты	
	I	d	I	d	I	d	I	d
20	7	2,03	7	2,03	3	2,03	—	—
21	2	1,90	2	1,908	4	1,902	5	1,914
22	1	1,83	1	1,832	3	1,830	—	—
23	2	1,757	1	1,783	3	1,761	—	—
24	2	1,705	1	1,707	3	1,709	—	—
25	6	1,669	5	1,671	—	—	—	—
26	6	1,635	3	1,639	7	1,639	4	1,637
27	—	—	—	—	—	—	—	—
28	6	1,590	5	1,592	8	1,594	—	—
29	—	—	—	—	—	—	5	1,543
30	8	1,525	8	1,527	9	1,527	—	—
31	7	1,455	7	1,461	4	1,455	—	—
32	—	—	—	—	—	—	—	—
33	1	1,41	—	—	—	—	—	—
34	3	1,374	4	1,378	—	—	—	—
35	2	1,35	2	1,351	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—
37	7	1,308	7	1,316	8	1,312	—	—
38	—	—	—	—	—	—	—	—
39	1	1,283	1	1,286	2	1,286	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—
41	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2 (продолжение)

158

Кривой Рог (Шоловингина, 1953)		Южная Африка (Vermaak, 1952)							
Куммингтонит		Грюнерит		Амосит		Куммингтонит		Актинолит	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
2	2,06	2	2,038	2	2,036	3	2,041	8	1,998
3	1,97	—	—	—	—	3	1,959	6	1,876
4	1,84	—	—	—	—	—	—	7	1,802
1	1,80	—	—	—	—	—	—	1	1,741
1	1,72	—	—	—	—	—	—	—	—
8	1,67	8	1,657	6	1,659	7	1,663	1	1,68
4	1,63	5	1,629	4	1,628	4	1,633	9	1,639
3	1,60	—	—	—	—	—	—	1	1,612
1	1,59	—	—	—	—	3	1,599	8	1,576
4	1,55	4	1,549	2	1,548	2	1,555	1	1,549
7	1,53	7	1,517	6	1,518	7	1,527	1	1,525
2	1,47	1	1,464	1	1,466	2	1,464	8	1,499
1	1,44	—	—	—	—	1	1,436	10	1,433
8	1,40	9	1,399	9	1,400	9	1,409	—	—
4	1,38	—	—	—	—	3	1,386	—	—
1	1,37	—	—	—	—	—	—	4	1,356
3	1,33	3	1,329	3	1,327	3	1,335	4	1,332
7	1,30	—	—	—	—	2	1,305	4	1,307
—	—	5	1,298	6	1,299	8	1,301	4	1,291
2	1,27	3	1,272	2	1,273	4	1,280	—	—
2	1,26	—	—	—	—	3	1,258	—	—
3	1,23	1	1,227	—	—	3	1,231	—	—

Н. Н. Мозгова, С. Д. Чемсерицкий



Таблица 2 (продолжение)

Номера линий	Тетюхе <sup>2</sup>						Кривой Рог (Половинкина, 1953)		Южная Африка (Vermaas, 1952)									
	Волокнистый амфибол				Сферолиты		Куммингтонит		Грюнсрит		Амосит		Куммингтонит		Актинолит			
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d		
42	4	1,209	4	1,208	1	1,214	—	—	1	1,20	—	—	—	—	—	—	3	1,198
43	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1,18	2	1,183	3	1,189	6	1,187	1	1,189
44	2	1,173	—	—	—	—	—	—	1	1,17	—	—	—	—	3	1,171	—	—
45	1	1,139	1	1,144	—	—	—	—	1	1,15	—	—	—	—	—	—	2	1,158
46	2	1,122	—	—	—	—	—	—	2	1,12	2	1,13	3	1,121	—	—	4	1,123
47	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,08	1	1,08	1	1,076	—	—	5	1,079
48	8	1,06	8	{1,066 1,059	—	—	—	—	3	1,06	—	—	—	—	—	—	1	1,061
49	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1,04	8	1,040	—	1,041	5	1,042	9	1,047
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,027	2	1,027	—	—	2	1,030
51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,014	1	1,009	—	—	1	1,004
52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,998	2	0,992	—	—	8	0,987
53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0,952
54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0,934
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0,920
56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	0,910
57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,907
58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,902
59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,900

<sup>1</sup> Рентгеновая характеристика даннеморита не помещена за отсутствием литературных данных.

<sup>2</sup> Съемка производилась в Рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР, на Fe-излучении.  $2R = 57,9$ ;  $d = 0,6$ .

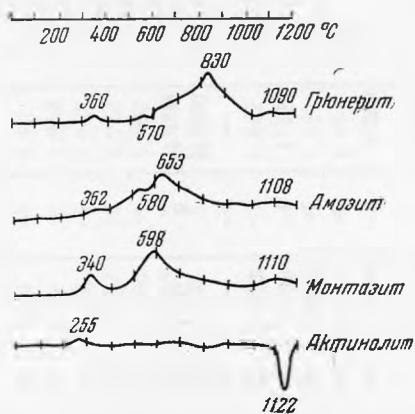
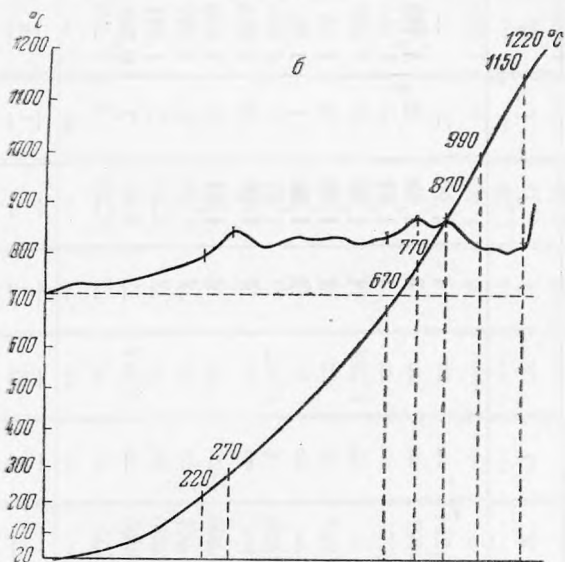
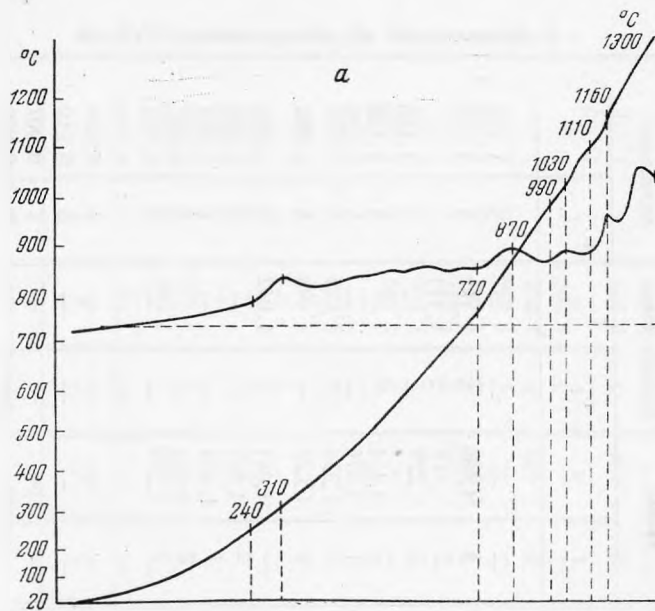


Рис. 3. Кривые нагревания амфиболов.

а и б — амфибол из Тетюхе; в — амфиболы из месторождения Южной Африки (Verhaas, 1952)

с грюнеритом и его волокнистыми разновидностями — амозитом и мон-тазитом, чем с актинолитом. Сходство подтверждается также и термо-кривыми (рис. 3), которые как у тетюхинского амфибола, так и у грюне-рита и его разновидностей, характеризуются двумя наиболее ясно выра-женными экзотермическими пиками в области средних температур, обу-словленными, по всей вероятности, окислением железа и распадом струк-туры минерала. Однако относительное расположение экзотермических

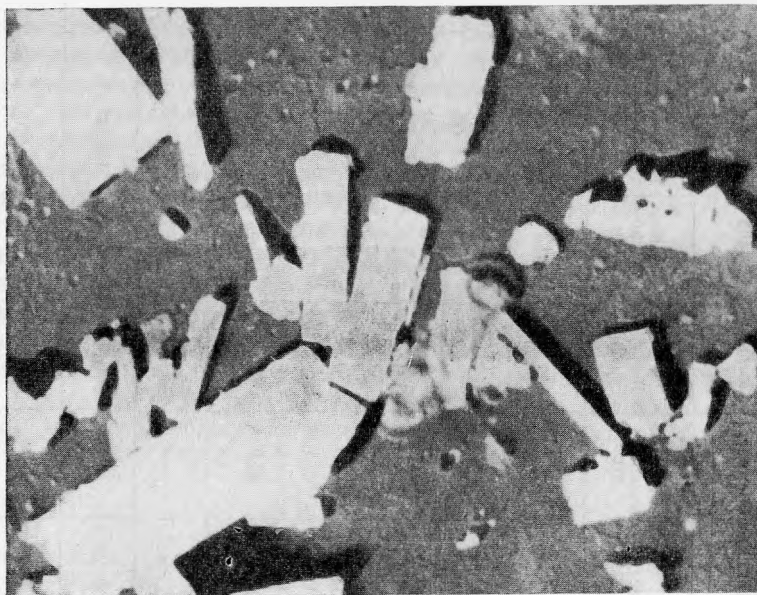


Рис. 4. Микрофотография амфибола под электронным микроскопом. Увел. 13 000

максимумов для указанных минералов сильно варьирует, что, видимо, характеризует индивидуальную разницу между этими разновидностями. (Экзотермическими эффектами в области высоких температур на кривой амфибола из Тетюхе надо пренебречь, поскольку они обусловлены ог-раничениями опыта при небольшой навеске. Термограммы снимались в Термической лаборатории ИГЕМ АН СССР под руководством А. И. Цвет-кова).

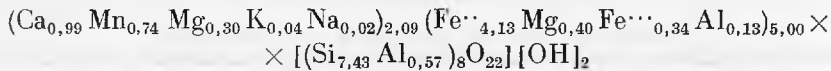
Микрофотография, снятая под электронным микроскопом с увели-чением в 13 000 раз (рис. 4), также обнаруживает сходство с аналогич-ными снимками южноафриканских железистых амфиболов (Vermaas, 1952) и больше всего — с микрофотографией амозита. Оба амфибола представлены на снимках хорошо образованными кристаллами призма-тической формы с отношением длины к ширине около 1 : 5.

Студнеобразную массу амфибола из продушины Верхнего рудника, предварительно высушенную при 105—110°, анализировали химически. В анализе (№ 1 в табл. 3), пересчитанном на высушенную навеску (было удалено 89,65% воды), количество воды занижено против обычного для данной группы минералов, что, вероятно, объясняется незначительным перегревом при удалении гигроскопической влаги. Поэтому при расчете

Химические анализы амфибола из Тетюхе и сходных с ним амфиболов из других месторождений

Описаны	Железисто-кальциевый амфибол, Тетюхе, Верхний рудник		Железисто-кальциевый амфибол, Тетюхе, I Советский рудник, по Хетчинову (1955)		Железисто-кальциевый амфибол, Лянгар, по Мясникову (1951)		Амосит, Южная Африка, по Вермаасу (1952)		Даннеморит, Даннемора, по Эрдману (1851)		Даннеморит, Копатая, по Космату (1905)		Куммингтонит, Кривой Рог, по Ю. Ир. Половинкиной (1924)	
	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество
SiO <sub>2</sub>	47,46	785	41,85	697	45,35	759	49,47	824	48,89	814	49,58	826	49,44	823
TiO <sub>2</sub>	—	—	Следы	—	Следы	—	0,25	3	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	74	1,28	12	5,20	102	0,63	12	1,46	29	0,53	10	3,27	63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,86	36	10,78	61	2,46	30	4,15	52	—	—	1,05	13	1,99	24
FeO	30,91	431	18,52	258	29,20	406	35,63	495	38,21	531	25,50	354	37,69	523
MnO	5,49	77	8,54	120	2,60	37	0,61	8	8,46	119	10,81	152	—	—
MgO	2,96	73	1,64	41	2,28	57	6,57	163	2,92	72	9,60	238	5,82	144
CaO	5,82	103	7,92	140	10,97	196	0,52	9	0,73	13	2,93	53	0,39	7
Na <sub>2</sub> O	0,10	4	—	—	0,35	11	0,02	1	Не опр.	—	Не опр.	—	0,28	6
K <sub>2</sub> O	0,21	4	—	—	0,40	8	0,20	4	» »	—	» »	—	—	—
H <sub>2</sub> O	0,43	48	8,94	350	1,45	161	2,23	248	» »	—	» »	—	2,11	235
SO <sub>3</sub>	Не опр.	—	0,50	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	» »	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	» »	—	—	—	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,70		99,97		100,34		100,28		100,67		100,00		100,99	
F <sub>2</sub> =O	—	—	—	—	0,02 100,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аналитик	С. В. Хованский		Л. Б. Гумилович		В. С. Мясников									

формулы амфибола прибавляли около 2% H<sub>2</sub>O. Полученная формула



близка к приведенной в реферате работы Андреатта и Пирани (Andreatta a. Pirani, 1955) формуле даннеморита



(с содержанием FeO — 21,25%, MnO — 8,24%).

По сумме изложенных здесь данных описанный амфибол можно считать даннеморитом, марганцовисто-кальциевой разновидностью грюнерита, но, по сравнению с минералами группы куммингтонита, — с повышенным содержанием кальция.

Железисто-кальциевый амфибол, сходный по оптическим свойствам и химическому составу с амфиболом из Тетюхе, был описан В. С. Мясниковым (1951) для скарнов Лянгарского месторождения и назван им ферритремолитом, причем В. С. Мясников также подчеркивал сходство некоторых свойств данного минерала с грюнеритом.

Химические анализы тетюхинского амфибола, лянгарского ферритремолита и других сходных амфиболов приведены в табл. 3. На основании сравнения этих химических анализов можно высказать предположение о том, что амфиболы из Тетюхе и Лянгара являются переходными членами не установленного еще ряда куммингтонит — актинолит.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Винчелл А. и Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., Изд-во [иностр. лит-ры, 1953.
- Ларсен Е. и Берман Г. Определитель прозрачных минералов под микроскопом. ОНТИ, 1937.
- Мясников В. С. Минераль скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии. Изд-во АН СССР, 1951.
- Половинкина Ю. Ир. О некоторых интересных амфиболах из пород Кривого Рога. — Записки Всес. минер. об-ва, серия II, ч. LIII, вып. 1, 1924.
- Половинкина Ю. Ир. Куммингтонит и щелочные амфиболы Кривого Рога. — Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 7, 1953.
- Хетчиков А. Н. и Тумилович Л. Б. Минералы из группы амфиболов коллоидного происхождения. — Сообщ. Дальневост. филиала АН СССР, вып. 8, 1955.
- Andreatta C., Pirani R. Um raro amfibolo manganesifero, dannemorite, nel giacimento ferrifero di Comasine in Val di Plio. (Gruppo dell Ortles). — *Re. Soc. miner. Italiana*, Anno 11, 1955.
- Erdmann A. Eisenerz-Lagerstätte von Dannemora nach ihrer geologischen Beschaffenheit — *Dannemora Jernmal. i Upsala Län*. Stockholm, 1851.
- Kossmat, F. u. John C. Das Mangan-Eisenerzlager von Macskamező in Ungarn. — *Zs. prakt. Geol.*, Bd. 13, 1905.
- Sundius W. Zur Kenntnis der Monoklinen Ca-armen Amphibole (Grünerit -Cumingtonit Reine). — *Geol. Fören. Förh. Stockholm*, Bd. 46, Hf. 2, 1924.
- Vermaas I. H. S. The amphibole asbestos of South Africa. — *Trans. a proc. Geol. soc. of South Africa*, v. 55, 1952.

С. И. НАБОКО

**ОСАЖДЕНИЕ ЯРОЗИТА ИЗ КИСЛОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВОДЫ  
НИЖНЕ-МЕНДЕЛЕЕВСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА  
(ОСТРОВ КУНАШИР)**

Из вод термальных источников Камчатки, при выходе их из более глубоких горизонтов на поверхность, в связи с изменением внешнего давления и температуры, а также режима кислорода, осаждаются минеральные вещества.

Состав осадков отражает состав воды: из сероводородных вод при окислении  $H_2S$  выпадает сульфурит, из перегретых щелочных вод, богатых кремнекислотой, — опал, из карбонатных вод, в результате выделения  $CO_2$ , — карбонат кальция, из кислых сульфатных вод, богатых алюминием и железом, при изменении рН воды — гидроокислы алюминия и железа. Однако состав осадков только частично отражает состав вод, поскольку не все компоненты образуют нерастворимые продукты реакций.

При изучении в 1955 г. состояния вулканов на острове Кунашир (Курильские острова) мы обнаружили в русле Нижне-Менделеевского источника своеобразные осадки, состоящие из ярозита. Источник вытекает с подножия действующего вулкана Менделеева на высоте 150 м от уровня океана. Минеральный состав воды обусловлен растворением на некоторой глубине в инфильтрационных водах вулканических газов, отделяющихся от остывающей магмы, и взаимодействием образовавшихся сульфатно-хлоридных вод с породами. Не растворившиеся при тех условиях вулканические газы —  $H_2S$  и  $CO_2$  — достигали поверхности; при благоприятном рельефе, обеспечивающем скопление грунтовых и поверхностных вод, на месте их выхода образовались водоемчики с кислой сульфатной водой (табл. 1, анализ 2). На больших высотах, на крутых склонах вулкана, не благоприятных для скопления вод, выходили газовые струи. Газ в основном состоит из паров воды, углекислоты, сероводорода и сернистого ангидрида. Искусственный конденсат сольфатарных газов по своему составу близок к воде гидросольфатар (табл. 1, анализ 1). В отличие от воды Нижне-Менделеевского источника искусственный конденсат и вода гидросольфатар содержат меньше хлора. Вулканический хлористый водород частично потерялся, растворившись в инфильтрационных водах, которые вышли на поверхность (Нижне-Менделеевский источник; табл. 1, анализ 3).

Катионный состав вод в основном обусловлен составом пород, с которыми контактировали эти воды. Об интенсивном извлечении из пород минералообразующих окислов такими водами можно судить по перерож-

дению глыбы лавы, пролежавшей в русле Нижне-Менделеевского источника (табл. 2).

Из породы кислой (рН 1,63) сульфатно-хлоридной водой извлекались в основном все ее компоненты, кроме кремния и титана, которыми и обогатилась перерожденная порода. Внутренняя часть глыбы изменена меньше, чем внешняя.

Таблица 1

Состав воды в районе вулкана Менделеева (в г/л)

Компоненты	1 Конденсат сольфатных газов	2 Вода гидросольфатар	3 Вода Нижне-Менделеевского источника
H . . . . .	—	0,0080	0,0235
NH <sub>4</sub> . . . . .	Следы	—	0,0323
K . . . . .	} 0,0654	0,0069	0,1480
Na . . . . .			0,0967
Ca . . . . .	0,2018	0,0154	0,1871
Mg . . . . .	0,0303	0,0196	0,0847
Al . . . . .	—	0,2360	0,0300
Fe <sup>2+</sup> . . . . .	} 0,0280	0,0502	0,2450
Fe <sup>3+</sup> . . . . .		0,1529	0,0050
Cl . . . . .	Следы	0,2213	1,0650
SO <sub>4</sub> " . . . . .	0,0493	1,6772	1,0521
HSO <sub>4</sub> ' . . . . .	—	0,5354	0,9835
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	0,0250
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	0,0622	0,3666	0,3372
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> . . . . .	—	Нет	0,0508
Общ. мин. . . . .	—	3,2929	—
рН . . . . .	5,65	2,40	1,63
Аналитик	Е. П. Рябичкина	Е. Ф. Прокофьева	Е. П. Рябичкина

Нижне-Менделеевский источник (рис. 1) на расстояние около 15 м течет по горизонтальной площадке, спадая водопадом в реку. На выходе вода имеет температуру 92°. Она кислая (рН 1,63), сульфатно-хлоридная, минерализованная (4,28 г/л), содержит закисное железо, алюминий, кальций, магний, натрий и калий (табл. 1, анализ 3). На месте выхода воды из нее редкими пузырьками выделяются газы, состоящие из азота — 87,70%, углекислого газа — 10,55%, водорода — 0,40%, метана — 0,35% и кислорода — 1,00% (анализ К. П. Флоренского).

В 1 м от устья из воды источника осаждается сульфурит. Вода медленно течет по площадке, охлаждаясь и окисляясь. В 5—8 м от устья она имеет температуру 82°, и здесь осаждается бурый глинистый осадок. На расстоянии 10 м вода имеет температуру 70°; здесь образуются отложения, состоящие из ярозита с примесью опала. Они имеют ячеистую текстуру, плотные, бурого цвета (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, отношения основных компонентов ярозита довольно близки к теоретическим; вода частью связана с опалом.

Таблица 2

Состав свежей лавы и лавы, пролежавшей в воде  
Нижне-Менделеевского источника

Компоненты	Свежая лава	Глыба, пролежавшая в воде Нижне-Менделеевского источника	
		внутренняя часть	внешняя часть
SiO <sub>2</sub> . . . . .	52,27	79,22	90,92
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,80	0,98	1,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,91	2,50	2,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,84	6,26	0,25
FeO . . . . .	6,58	—	—
MgO . . . . .	4,94	0,14	0,34
CaO . . . . .	19,24	0,20	0,06
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,40	0,65	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,69	0,38	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	0,35	1,67	0,09
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	0,82	8,06	1,37
			3,11
Сумма . . . . .	99,64	100,06	100,09
Аналитик	В. П. Энман	В. Г. Сильниченко	

Таблица 3

## Химический состав осадка

Оксиды	Вес. %	Молек. колич.	Пересчет на ярозит
SiO <sub>2</sub> . . . . .	14,80	247	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,08	10	} 2,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37,28	232	
CaO . . . . .	0,04	—	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,17	50	} 1
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,16	33	
SO <sub>3</sub> . . . . .	25,33	317	3,82
AsO <sub>3</sub> . . . . .	0,80	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,45	692	8,33
Аналитик	В. Г. Сильниченко		

Судя по химическому анализу (табл. 3), осадок состоит на 80% из ярозита. Ярозит — натрово-калиевый, количественные отношения Na<sub>2</sub>O : K<sub>2</sub>O = 1,0 : 1,0. В воде, из которой осадился ярозит, калия больше, чем натрия, т. е. в продукты реакций натрия входил избирательно по от-



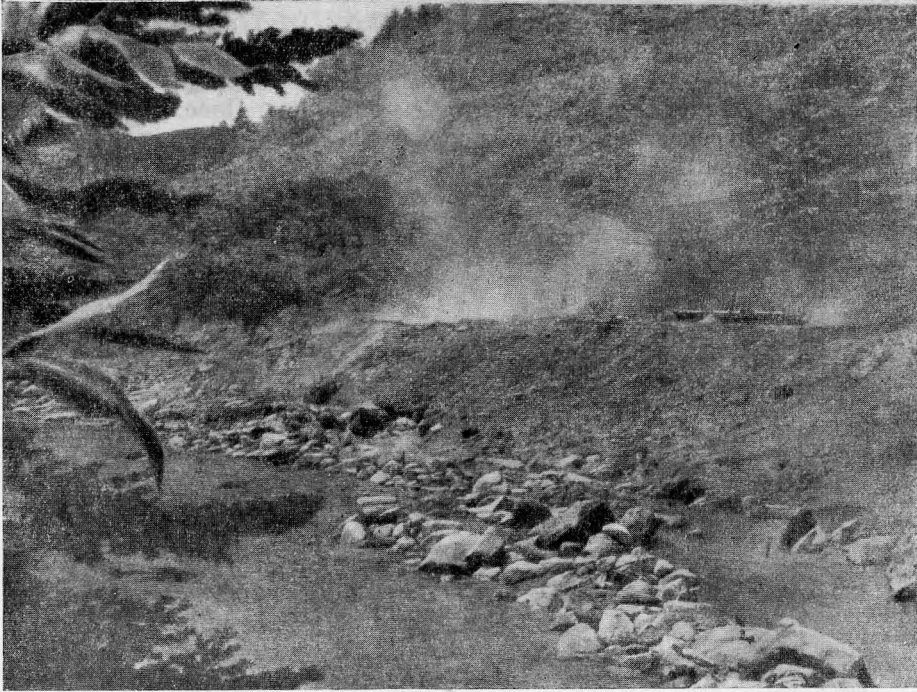


Рис. 1. Нижне-Менделеевский термальный источник у подножия вулкана Менделеева. Терраса сложена ярозитами

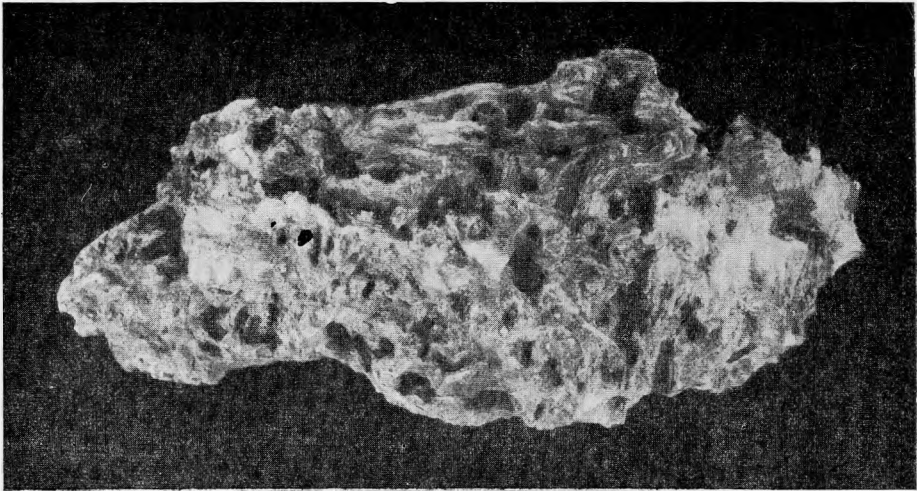


Рис. 2. Образец ярозита, отложившегося в русле Нижне-Менделеевского источника. Нат. вел.

ношению к калию. Алюминий в ярозите присутствует в незначительных количествах, замещая железо в пропорции 1 : 34 (в воде Al : Fe = 1 : 8).

При пересчете химического анализа на минерал получаем ярозит состава  $(Na, K)_2O \cdot 3(Fe, Al)_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot nH_2O$ . Спектроскопически в ярозите

дополнительно определены: Pb — 0, n%, Ga — 0,00 n%, V — 0,00 n%, Mo — 0,000 n%, Zr — 0,00 n%.

Под микроскопом в агрегатах ярозита видны зерна неправильной формы, часто удлинённые, а также тупые ромбоэдры. Плеохроизм от светло-желтого до бурого. Минерал одноосный или с малым углом оптических осей, отрицательный; No = 1,727.

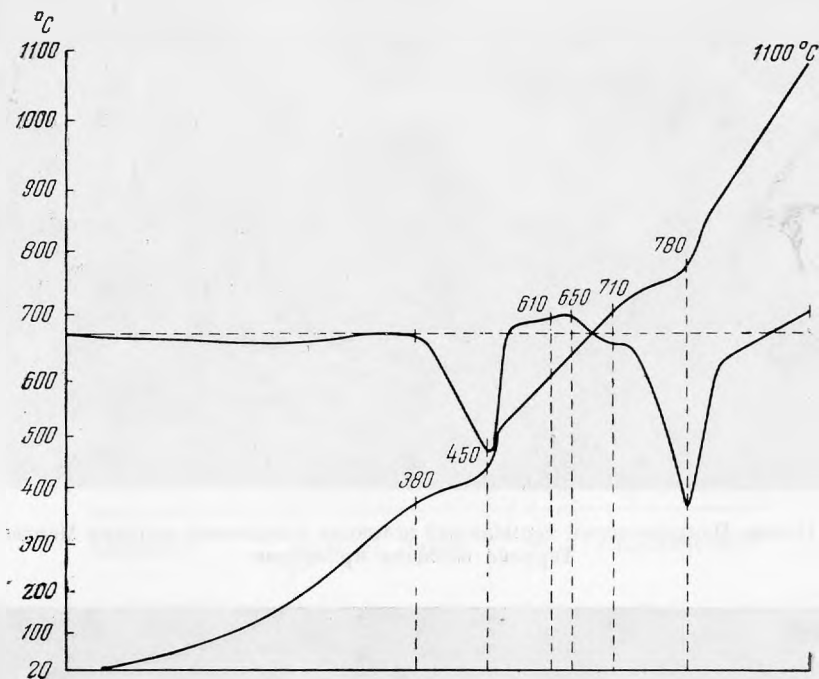


Рис. 3. Термограмма ярозита

На термограмме (рис. 3) нашего кали-натрового ярозита зафиксированы два равноценных эндотермических эффекта в интервалах температур 380—450 и 710—780°. Первый, согласно исследованиям А. И. Цветкова и Е. П. Вальяпихиной (1955), соответствует потере кристаллизационной воды, второй — диссоциации сернокислого железа.

Экзотермический эффект, как бы срезающий первый эндотермический эффект, характерный для ярозитов, у нашего образца соответствует температуре 610—650°, но выражен не резко.

Рентгенограмма нашего натрово-калиевого ярозита близка к таковой натрового ярозита (табл. 4).

Кали-натровый ярозит осаждался из кислой воды (рН 1,63), содержащей сульфаты и хлориды закисного железа, алюминия, кальция, магния, натрия и калия при ее охлаждении (с 92 до 70°) и окислении. Сульфат железа, натрия и калия мог пойти в нерастворимый продукт реакции в случае образования основной соли. Сульфат закисного железа, содержащийся в воде, при выходе ее на поверхность окислился. При этом для возникновения нормального сульфата окисного железа оказалось недостаточно аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , в результате чего и образовалась основная соль. Осаждение ярозитов из воды Нижне-Менделеевского источника сходно

с осаждением ярозитов из рудничных вод, описанных Н. И. Хитаровым и Е. П. Муликовской (1940). Согласно данным этих авторов, из пробы минерализованной кислой сульфатной воды, богатой железом, собранной на глубине 180 м в выработке, пройденной в пиритизированных сланцах, после года стояния выпал осадок ярозита. Ярозит, по данным этих авторов, выпал в результате перехода закисного железа в окисное.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния ярозита  
(Fe — антикатод)

Ярозит с о-ва Кунашир			Стандартные данные для ярозита	
Номера линий	I	$d_x$	I	$d_x$
1	5	5,09	9,5	5,02
2	3	3,64	2	3,65
3	5	3,39	5р.	3,37
4	10 дв.	3,07	10	3,10; 3,03
5	5	2,85	6	2,75
6	7	2,52	6	2,51
7	9	2,27	8	2,21
8	4	2,17	р (9)	—
9	8	1,970	8	1,967
10	3	1,931	—	—
11	2	1,900	5	1,891
12	9	1,822	8	1,822
13	7	1,535	4ш.	1,548
14	9	1,503	5	1,492
15	5	1,478	7	1,465
16	8	1,336	4	1,337
17	3	1,290	1	1,295
18	8	1,246	4	1,234
19	7	1,189	4	1,186
20	6	1,160	—	—
21	8	1,150	2	1,145
22	7	1,125	7	1,123
23	5	1,088	1	1,090
24	8	1,052	—	—
25	3	1,043	Зр.	1,030
26	6	1,014	6р.	1,995

Отличие наших условий от описанных Н. И. Хитаровым и Е. П. Муликовской заключается в том, что из воды Нижне-Менделеевского источника, богатой сульфатом закисного железа, ярозит выпадал при одновременном охлаждении и окислении воды.

В местах слияния кислых сульфатных вод с водами текущей здесь речки (менее концентрированными и менее кислыми) на дне осаждался бурый рыхлый осадок, отличающийся от ярозита значительно

большим количеством окислов железа. Состав этого осадка следующий (в %):

SiO <sub>2</sub> . . . . .	6,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60,03
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O . . . . .	0,10
SO <sub>3</sub> . . . . .	12,44
AS <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,65
H <sub>2</sub> O . . . . .	17,35
<hr/>	
Сумма . . . . .	100,28

Аналитик В. Г. Сильниченко

При слиянии вод происходило разбавление кислой воды термальных источников, богатой сульфатом железа, и в связи с этим уменьшались ее концентрация и кислотность. Действительно, в месте впадения кислых вод ручья в речку величина рН воды составляла около 3, и здесь осадок не выпадал. На некотором расстоянии от места слияния, где начинал осаждаться ржавый глинистый осадок, величина рН воды достигала 4,6.

Таким образом, образование и осаждение ярозитов или гидратов окислов железа из сульфатных вод близкого состава зависели от разбавления их и изменения, в связи с этим, концентрации и кислотности растворов. При разбавлении богатых железом кислых сульфатных вод пресными водами образовались, вместо ярозита или совместно с ним, гидраты окислов железа.

Наши наблюдения подтверждают предположения Ф. В. Чухрова (1950) о значении для образования ярозитов степени разбавления растворов, которая определяет концентрацию в них компонентов ярозита. При значительном разбавлении, вследствие понижения концентрации, гидролиз сульфата железа усиливается настолько, что вместо основного сульфата — ярозита образуются окислы железа. Именно этим объясняется отсутствие ярозита в зоне окисления Карабашского рудного месторождения, в то время как он осаждается в лабораторных условиях из рудничных вод того же месторождения. В пробе воды из глубоких горизонтов месторождения переход закисного железа в окисное не сопровождался разбавлением раствора.

Вероятно, осаждение ярозитов из природных термальных кислых сульфатных вод представляет более частое явление, чем это известно в литературе. Так мощные (сотни тысяч тонн) отложения ярозитов и фосфатов железа в районе Тиатаровых термальных источников на северном склоне вулкана Тангубин (Восточная Ява) долго ошибочно принимались за кремнистые туфы (Vermelen, 1949). Ярозиты осаждаются из вод Тиатаровых источников и в настоящее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хитаров Н. И. и Муликовская Е. П. Некоторые данные о генезисе ярозитов.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 10, минер.-геохим. серия, № 2, 1940.
- Цветков А. И. и Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 157, 1955.
- Чухров Ф. В. Образование ярозитов в зоне окисления.— Докл. АН СССР, т. XXII, № 4, 1950.
- Vermelen. The geology of Indonesia, 1949.

Ф. Л. СМЕРНОВ

**РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ В БОРНИТОВЫХ РУДАХ  
МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ**

Для целого ряда колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений СССР (Урал, Казахстан, Алтай) характерно проявление весьма специфической борнитовой минерализации.

На проявление борнитовой минерализации в колчеданных месторождениях указывают многие исследователи.

Характеризуя вещественный состав руд Карпушинского медно-цинкового месторождения на Среднем Урале, Е. Е. Захаров и С. А. Юшко (1936) выделили самостоятельный теннантито-борнитовый тип руд, в котором, наряду со сфалеритом, халькопиритом и галенитом, наибольшим распространением пользуются борнит и теннантит. Аналогичные руды были отмечены А. А. Амираслановым для Дзержинского, Ворошиловского и Первомайского месторождений (1937). Позже Т. Н. Шадлуи (1941) было обращено внимание на присутствие в ряде уральских месторождений (им. III Интернационала, Карабаш и др.) совершенно особого типа руд с типогенным борнитом, халькозином, энаргитом, блеклой рудой и халькопиритом. Подобные руды были встречены и в ряде других месторождений аналогичного генетического типа (некоторые месторождения Центрального Казахстана, Зменийское на Алтае и др.).

Как правило, борнитсодержащие руды пользуются на колчеданных месторождениях весьма ограниченным распространением. Они слагают отдельные участки, неправильной формы гнезда, реже — линзовидные и жиллообразные обособления среди серноколчеданных и медно-цинковых, существенно халькопиритово-сфалеритовых руд. Взаимоотношения борнитовых руд с другими минеральными комплексами, слагающими основную массу рудных тел колчеданных месторождений, до настоящего времени остаются, к сожалению, недостаточно изученными.

Автор, совместно с Л. И. Яковлевым, детально изучил проявления борнитовой минерализации в рудах одного из колчеданно-полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. В результате исследования установлено более позднее время образования борнитсодержащих руд по отношению к серноколчеданным и медно-цинковым, существенно халькопиритово-сфалеритовым рудам. Борнитсодержащие руды были выделены в самостоятельную подстадию минерализации.

В результате тщательного микроскопического изучения борнитсодержащих руд этого месторождения, в их составе, помимо главных

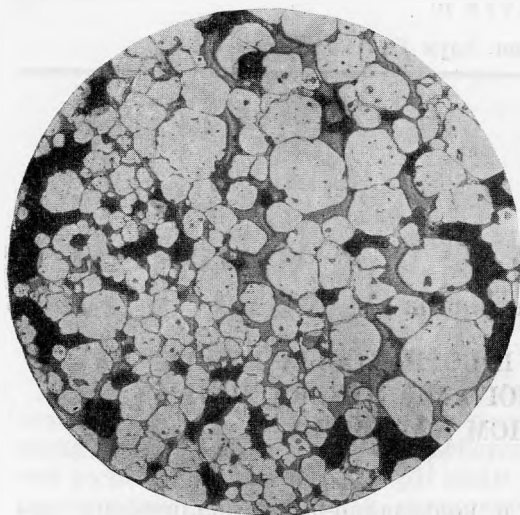


Рис. 1. Борнитсодержащая руда первой разновидности. Виден переход тонкозернистого пирита в более крупнозернистый, сцементированный борнитом. Увел. 30

ящего времени лишь в рудах единичных месторождений, несомненно, делает эти руды одним из интереснейших объектов минералогических и геохимических исследований. В связи с этим автор нашел необходимым опубликовать результаты некоторых наблюдений над проявлением и особенностями минералогического состава борнитовой минерализации в рудах одного из медноколчеданных месторождений на Северном Кавказе.

На данном месторождении проявление борнитовой минерализации привело к образованию борнитсодержащих руд, имеющих здесь значительно более широкое развитие по сравнению с упомянутыми месторождениями Урала и Казахстана. Борнитсодержащие руды находятся в висячем боку рудного тела, представляющего типичную межпластовую залежь, расположенную в контакте кварцевых альбитофиров с кремнистыми сланцами. В виде прожилково-вкрапленного оруденения борнитсодержащие руды накладываются на медноцинковые, существенно халькопиритово-сфалеритовые и халькопиритово-пиритовые руды полосчатой текстуры, залегающие в непосредственном

минералов (борнита, сфалерита, халькопирита, блеклых руд, шпирита и галенита), было установлено присутствие целого ряда редких и сопутствующих минералов — таких, как люцит, фаматинит, штрмейерит, реньерит, германит, стефанит и других, встреченных, правда, главным образом в виде микроскопически мелких выделений в полированных шлифах.

На присутствие в борнитовых рудах весьма специфических редких минералов указывают С. А. Юшко (1936), Т. Н. Шадлун (1940), из зарубежных исследователей — Рамдор (1955), Ваес (1948) и другие авторы.

Присутствие в борнитовых рудах целого ряда редких минералов, среди которых встречаются такие, как германит и реньерит, найденные до насто-

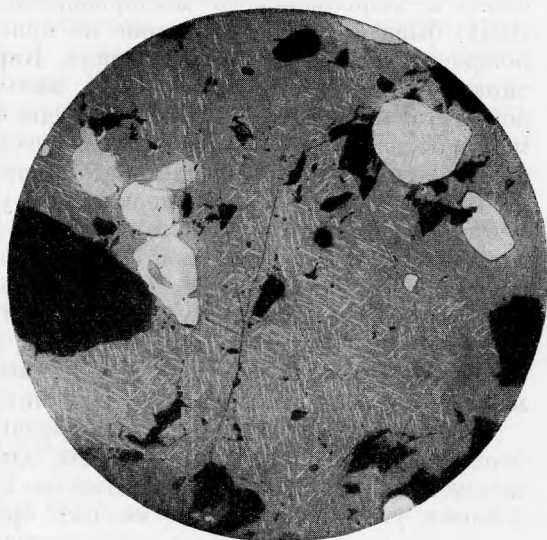


Рис. 2. Борнитсодержащая руда второй разновидности. Среди борнита — тонкие иголки халькопирита (структура распада твердого раствора). Увел. 70

контакте с ними со стороны лежащего бока рудного тела. Со стороны висящего бока они нередко импрегнируют вмещающие кремнистые сланцы, образуя в них прожилково-вкрапленное оруденение с заливами по сланцеватости. Данные, полученные в результате микроскопического изучения вещественного состава руд рассматриваемого месторождения, также подтверждают более позднее время образования борнитовой минерализации по отношению ко всем минеральным комплексам, участвующим в сложении рудного тела.

В борнитсодержащих рудах месторождения можно выделить две разновидности, отличающиеся одна от другой как по количественному соотношению слагающих их главных минералов (пирита, борнита, сфалерита, блеклых руд, халькопирита и галенита), так и по своим текстурным и структурным особенностям.

К первой разновидности следует отнести существенно пиритные тонкозернистые руды с относительно небольшим количеством нерудных минералов, представленных главным образом кварцем и кальцитом. Кроме пирита и борнита, из рудных минералов в сложении этих руд участвуют халькопирит, сфалерит, теннантит, галенит, гипогенный халькозин; значительно реже встречаются самородное золото и гематит. Количество борнита в руде не превышает 15—20%. Характерной особенностью руд этой разновидности является тонко- и мелкозернистое строение и нечетко проявленная полосчатая текстура (рис. 1).

Для второй разновидности характерно резко повышенное содержание борнита (до 60% от общей массы минералов, слагающих эти руды), а также полное отсутствие полосчатости. В рудах этой разновидности значительно более широко распространены блеклые руды, галенит, золото. Встречается энаргит, в то время как в борнитсодержащих рудах первой разновидности энаргит не

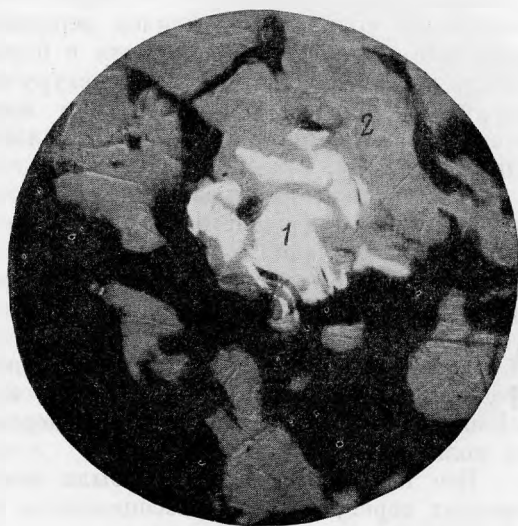


Рис. 3. Интенсивная коррозия сульфита (1) борнитом (2). Черное — кварц. Иммерсия, увел. 450



Рис. 4. Сульфит (1) в сростании с борнитом (2) и кварцем (черное). Иммерсия, увел. 450

установлен. Халькопирит и пирит присутствуют здесь в весьма ограниченных количествах, причем нередко наблюдаются продукты распада твердого раствора халькопирита в борните (рис. 2). Руды этой разновидности имеют чаще массивную текстуру и гипидиоморфнозернистую структуру, обусловленную присутствием идиоморфных зерен пирита среди ангедральнозернистых сростаний халькопирита, сфалерита, блеклой руды и борнита.

Взаимоотношения между первой и второй разновидностями борнитсодержащих руд в настоящей статье не рассматриваются и требуют специального изучения.

Характерно, что именно во второй разновидности борнитсодержащих руд встречены повышенные концентрации редких минералов: сульванита, люцитита, реньерита и, по-видимому, германита.

Точная диагностика последнего минерала затруднена в связи с крайне редкой его встречаемостью в рудах, а также вследствие микроскопической величины зерен (не выше первых тысячных долей миллиметра) в полированных шлифах.

Все названные минералы были встречены в виде микроскопически мелких зерен, в тесной ассоциации с главными минералами, участвующими в сложении борнитсодержащих руд, и изучены в полированных шлифах. В связи с этим, помимо характеристики особенностей их парагенезиса и взаимоотношений с другими минералами, ниже наряду с другими данными приводится описание их свойств в отраженном свете.

#### § СУЛЬВАНИТ

Минерал принадлежит к числу редких. Впервые он был установлен Гудером в 1900 г. около Бурра-Бурра-Майн в Южной Австралии. На территории СССР по данным А. И. Фесталович и Н. В. Петровской (1940), сульванит впервые обнаружен в числе рудных минералов кварцево-золоторудных жил Лебединского месторождения (бывший прииск Незаметный в Алданском районе Восточной Сибири). Позднее А. Г. Бетехтин (1941) изучил мышьяковистую разновидность сульванита одного из месторождений Монголии и предложил для нее новое название — арсеносульванит.

Рамдор (1955) в месторождении Кирка-Грубе (Дедеагач, Фракия) нашел минерал, по своим свойствам достаточно точно отвечающий сульваниту.

В борнитсодержащих рудах рассматриваемого месторождения минерал, полностью отвечающий по всем свойствам сульваниту, встречен в тесной ассоциации с борнитом, блеклой рудой, сфалеритом, пиритом и энаргитом. В этой ассоциации сульванит встречается довольно часто, но образует лишь микроскопически мелкие выделения, не превышающие 0,05—0,06 мм. Форма выделений в шлифах чаще неправильная, веретенообразная, значительно реже — трапециевидная, прямоугольная. В борните выделения сульванита имеют эвгедральные очертания, часто наблюдается пересечение сульванита тончайшими прожилками борнита, видимыми лишь при максимальных увеличениях, порядка 800—1000. В таких случаях борнит проникает в зерна сульванита по трещинам, образует глубокие заливы по спайности, иногда сульванит остается лишь в виде реликтов в массе борнита (рис. 3).

Весьма часто выделения сульванита наблюдаются в краевых частях зерен борнита, на границе сростания его с кварцем и серицитом (рис. 4). Сульванит образует здесь удлиненной прожилковидной формы выделения, от



которых в кварц по трещинкам отходят тончайшие прожилки, сменяемые блеклой рудой (теннантитом). Сульванит образует, кроме того, непосредственные сростания с блеклой рудой, сфалеритом и халькопиритом. В одном случае наблюдались изолированные включения блеклой руды в сульванит. Взаимоотношения сульванита спиритом представлены на рис. 5, где видно, как сульванит интенсивно корродирует пирит, вследствие чего зерно пирита приобретает неровные, извилистые очертания. В единичных случаях сульванит встречается в виде изолированных включений в сфалерите.



Рис. 5. Сульванит (1) корродирует зерно пирита (2), заключенное в борнит (3). Увел. 353

Особый интерес представляют случаи непосредственных сростаний сульванита с энаргитом. По данным А. Г. Бетехтина (1941), должен существовать широкий изоморфизм между  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  и  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  (в кубических модификациях). Однако, как это отмечает А. Г. Бетехтин, кубическая модификация соединения  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  до сих пор неизвестна. По данным того же автора о том, что изоморфизм между  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  и  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  наблюдается в природе, свидетельствует также открытие в месторождении Бьютти (Монтана) нового минерала — калусита, принадлежащего к кубической сингонии, имеющего сложный состав:  $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sn}, \text{V})\text{S}_4$ , кристаллическая структура которого такая же, как и у сфалерита (т. е. такая же, как и у арсеносульванита; Михеев, 1941).

В борнитсодержащих рудах северо-кавказского месторождения, помимо непосредственных сростаний сульванита с энаргитом, было встречено сростание его с неизвестным минералом. По своим свойствам этот минерал близок к энаргиту, но отличается от него несколько большим значением отражательной способности (которая почти равна R сульванита), коричневатым цветным оттенком и, что самое важное, — изотропностью. Этот минерал встречен в виде неправильной формы выделений, образующих с сульванитом неровные, извилистые границы сростания. Не исключена возможность, что этот минерал как раз и является кубической модификацией  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , что, к сожалению, не может быть проверено рентгеноструктурным анализом из-за отсутствия необходимого для исследования количества материала.

Сульванит обладает следующими свойствами в полированных шлифах: отражательная способность, определенная методом сравнения с эталонами, порядка 30%; цвет в отраженном свете — белый с желтоватым оттенком; оптически изотропен. Внутренних рефлексов нет; по относительному рельефу принадлежит к группе III по И. С. Вольскому — несколько выше, чем у борнита. Полируется хорошо. По прочерчиванию — мягкий (средней твердости). Спайность не наблюдается, по-видимому, из-за микроскопической величины зерен. При травлении парами царской водки образуется быстро стирающийся налет. Остальные

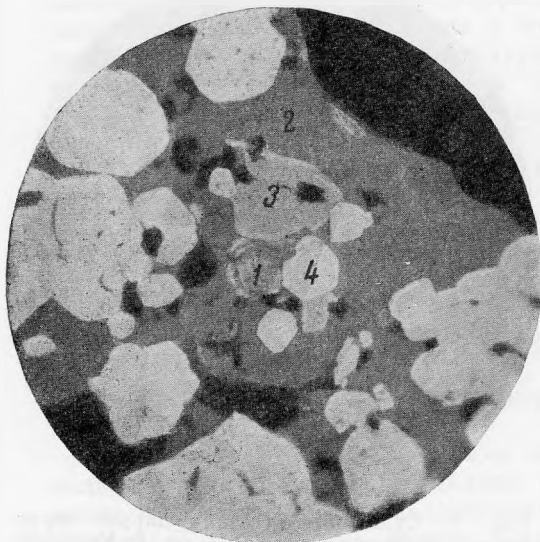


Рис. 6. Люцит (1) в борните (2) в сростании с халькопиритом (3) и пиритом (4).  
Увел. 353

рых медно-молибденовых месторождений, где он наблюдается в ассоциации с халькопиритом, пиритом, теннантитом, молибденитом, сфалеритом, галенитом и кварцем, так и в рудах ряда медноколчеданных месторождений. Здесь люцит чаще всего ассоциируется с борнитом, блеклой рудой, халькопиритом, энаргитом, халькозином и сфалеритом.

На данном месторождении люцит встречается довольно редко и притом только в борнитсодержащих рудах. Повышенные его концентрации отмечаются в участках этих руд, содержащих наибольшие количества борнита, блеклых руд, галенита и самородного золота. В борните люцит встречается в виде отдельных микроскопически мелких (тысячные доли миллиметра) зерен (рис. 6), реже — их агрегатов, размером, не превышающим 0,03—0,04 мм. Форма отдельных зерен и агрегатных выделений люцита чаще неправильная, округлая, однако нередки и прямоугольные контуры ограничения. В ряде случаев люцит образует непосредственные

стандартные реактивы не действуют. Спектральные анализы обогащенных сульфанитом фракций показывают повышенное содержание ванадия (от 0,1 до 1%). В борнитовых рудах, не содержащих сульфанима, спектральные анализы на ванадий дают отрицательные результаты. От единственно похожего на сульфанима в полированных шлифах германита отличается цветом (у германита — отчетливый розовый оттенок) и микрохимическими реакциями на ванадий.

### ЛЮЦИТ

Люцит, так же как и сульфанима, редкий минерал, но по сравнению с последним распространен значительно более широко. На территории СССР он встречается как в рудах некото-

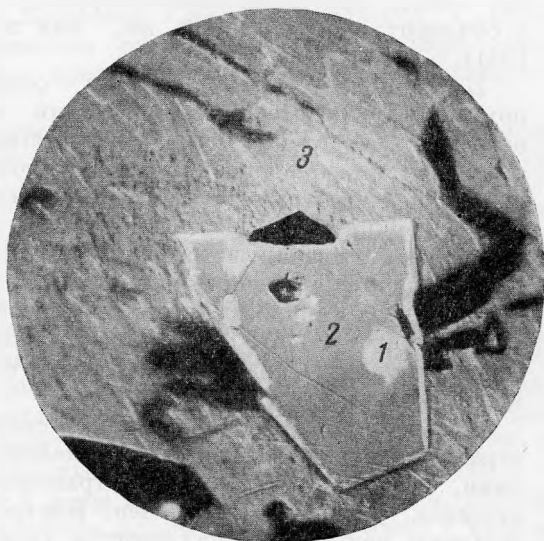


Рис. 7. Люцит (1) в виде мелких зерен в сфалерите (2); последний — среди борнита (3).  
Иммерсия, увел. 450

срастания со сфалеритом, изредка встречается в нем в виде изолированных включений. В сфалерите выделения люционита имеют трапецеидальную и прямоугольную форму (рис. 7).

Мелкие эвгедральные зерна люционита наблюдались также в непосредственных срастаниях с халькопиритом. В отраженном свете минерал обладает следующими свойствами: отражательная способность, определенная методом сравнения с эталонами, порядка 26%; цвет коричневато-розовый с оранжевым оттенком; двуотражение отчетливое, с иммерсией — очень сильное, сопровождаемое цветным эффектом от серовато-розового до оранжевого. В скрещенных николях сильно анизотропен, с ярким цветным эффектом от красновато-фиолетового до оливково-зеленого. Внутренних рефлексов нет; по относительному рельефу принадлежит к группе III по классификации И. С. Волынского (1949). При скрещенных николях почти всегда обнаруживается пластинчатая sdвойникованность отдельных зерен.

При травлении азотной кислотой минерал медленно бурет, от KCN тускнеет. HCl, FeCl<sub>3</sub>, KOH не действуют. Микрохимическая реакция на мышьяк с (NH)<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub> дает положительные результаты.

### РЕНЬЕРИТ

Первоначально минерал был известен и описан в литературе под названием оранжборнита. На территории СССР он был обнаружен в рудах Карпушинского медно-цинкового месторождения на Среднем Урале (Захаров и Юшко, 1936). Позднее оранжборнит был встречен в борнитовых рудах некоторых других колчеданно-полиметаллических месторождений. В 1948 г. Ваес детально изучил этот минерал, обнаруженный

им в рудах рудника Леопольда (Бельгийское Конго) в виде кристаллических зерен (до 1 мм в диаметре), включенных в халькопирит, блеклые руды, галенит и реже в теннантит, а также в виде включений в борните, замещающем халькопирит. По данным этого автора, реньерит представляет собой сульфид Cu, Fe и Ge. От германита он отличается меньшим содержанием Ge и большим Fe. Отмечая отличие этого минерала от германита и борнита, автор предложил для него новое название — реньерит.

Ниже приведены результаты химических анализов (в %): реньерита (1 — среднее по четырем образцам рудника Леопольда в Бельгийском Конго) и германита (2 — из месторождения Тсумеб, Юго-Западная Африка).

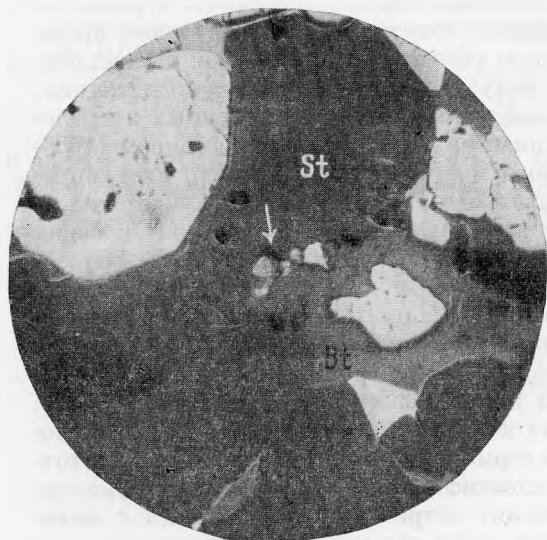


Рис. 8. Мелкие зерна реньерита и германита (?) среди борнита (серое) по границе со сфалеритом (черное). Иммерсия, увел. 450

	Cu	Fe	Ge	Zn	As	S	Pb	Ga	Sn	Нераств. остаток	Сумма
1)	41,53	13,77	6,93	3,67	0,91	31,67	—	—	0,04	0,05	98,57
2)	42,12	7,80	10,19	3,93	1,37	31,27	0,96	1,85	—	—	99,49

В борнитсодержащих рудах рассматриваемого месторождения реньерит встречен в единичных случаях в полированных шлифах образцов этих руд, взятых с глубоких горизонтов. Минерал присутствует в виде микроскопически мелких зерен округлой формы, включенных в борнит (рис. 8). Размер отдельных зерен не превышает 0,01 мм, а чаще составляет первые тысячные доли миллиметра.

В отраженном свете минерал обладает следующими свойствами: цвет бронзовый, слегка оранжевый, лишен густого коричневого тона свежее отполированного борнита. Отражательная способность несколько выше, чем у борнита (в пределах видимости, так что, если принять  $\Delta R_{\text{отн.}} = 15\%$ ,  $+\Delta R_{\text{абс.}}$  должна составить 2,5—3%). В скрещенных николях слабо анизотропен. По относительному рельефу несколько выше борнита и принадлежит, по-видимому, к группе III по классификации И. С. Вольнского (1949). Полируется хорошо. Наличие внутренних рефлексов или отсутствие их не может быть проверено вследствие микроскопической величины зерен. Приведенные данные полностью совпадают со свойствами реньерита, исследованного Ваес. В рудах, содержащих этот минерал, спектральным анализом установлено присутствие Ge. Следует отметить, что упомянутый выше оранжеборнит фактически ничем не отличается от описанного реньерита и является, вероятнее всего, одним и тем же минералом.

#### ГЕРМАНИТ (?)

В рудах характеризуемого типа в двух случаях был встречен минерал, по всем своим свойствам в отраженном свете отвечающий германиту. К сожалению, микроскопическая величина зерен (0,005 мм) и ограниченность распространения (по тем данным, которыми мы в настоящее время располагаем) не позволяют полностью убедиться в его точной принадлежности к указанному минеральному виду. Минерал встречен в виде мелких, не превышающих 0,005 мм, округлой формы зерен, включенных в сфалерит и борнит. По сравнению с данными, приведенными Рамдором (1955) для германита из южноафриканского месторождения Тсумей, этот минерал несколько отличается своим цветом в отраженном свете, а именно, — отчетливо заметным сероватым оттенком. Однако Уитенбогаардт в своих таблицах по диагностике рудных минералов в отраженном свете (Uytenbogaardt, 1951) характеризует цвет германита как розовато-серый<sup>1</sup>. Как уже указывалось, спектральные анализы борнитсодержащих руд и мономинеральных фракций борнита показывают присутствие в них Ge, причем в отдельных случаях — в повышенных концентрациях (до 0,1%). Весьма вероятно, что отмеченный минерал принадлежит к германиту, тем более, что в аналогичных рудах одного из колчеданно-полиметаллических месторождений Центрального Казахстана германит установлен автором с достаточной гарантией в правильности его идентификации, а в рудах южноафриканского месторождения Тсумей германит встречен в парагенезисе с минералами, за небольшим исключением, теми же самыми, которые характеризуют описанные выше борнитовые руды.

<sup>1</sup> Цветовые оттенки в отраженном свете являются в ряде случаев весьма характерным и постоянным признаком различных минералов и, естественно, могут сопоставляться лишь в свежее отполированных шлифах.

В заключение следует отметить, что тщательное микроскопическое изучение борнитовых руд различных месторождений может привести к выявлению целого ряда редких минералов, сопутствующих этим рудам, равно как и к открытию новых минеральных видов. Поскольку проявление борнитовой минерализации совпадает, как правило, с заключительными стадиями гидротермального процесса, естественно ожидать возможного обогащения образующихся при этом борнитовых руд германием. А это уже может представлять большой практический интерес с точки зрения поисков и выделения самостоятельных типов германиевых руд.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Амирасланов А. А. Минералогическая характеристика колчеданных месторождений Урала и вторичные процессы в них. ОНТИ, 1937.
- Бетехтин А. Г. О новом минерале арсеносульваните.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 70, № 2, 1941.
- Волынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом, т. III, Госгеолиздат, 1949.
- Захаров Е. А. и Юшко С. А. Карпушинское медно-цинковое месторождение на Среднем Урале. Изд-во АН СССР, 1936.
- Иванов Н. В. О генезисе колчеданного месторождения на Северном Кавказе. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 82, вып. 2, 1953.
- Колчеданные месторождения Урала. Сборник статей под ред. А. Н. Заварицкого. Изд-во АН СССР, 1941.
- Минералы СССР, т. 2, Изд-во АН СССР, 1940.
- Михеев В. И. Структура арсеносульванита.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 70, № 2, 1941.
- Фесталович А. И. и Петровская Н. В. Характер оруденения Лебединского золоторудного месторождения (Алдан).— Сов. геология, № 2—3, 1940.
- Шубникова О. М. Новые минеральные виды и разновидности, открытые в 1945—1949 гг.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 144, № 16, 1953.
- Юшко С. А. Методы изучения руд под микроскопом в отраженном свете. Госгеол-издат, 1949.
- Яковлев Л. И. Минеральные ассоциации и динамометаморфизм руд одного из колчеданно-полиметаллических месторождений Центрального Казахстана.— Труды НИГРИзолото, 1957.
- Moritz H. Die sulfidischen Erzen der TsumebMine vom Ausgehenden bis zum XVI Sohle.— N. Jb. Miner., Bd. 67, Abt. A, 1933.
- Murdoch I. X-ray investigation of colusite, germanite and renierite.— Amer. Miner., v. 38, № 9—10, 1953.
- Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1955.
- Uytenbogaardt. Tables for microscopic identification of ore minerals. — Princeton Univ. Press, New Jersey, 1951.
- Vaes I. F. La renierite (anciennement appelée «bornite orange»), un sulfure germanifère provenant de la mine Prince-Léopold, Kipuski (Congo Belge).— Bull. Soc. géol. Belg., v. 72, 1948—1949.

Ф. Л. СМЕРНОВ и Л. И. ЯКОВЛЕВ

О ГЕРМАНИТЕ В РУДАХ ОДНОГО ИЗ КОЛЧЕДАННЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Поскольку форма и время выделения редких элементов в процессе рудообразования имеют большой теоретический и практический интерес, авторы сочли необходимым изложить некоторые наблюдения над минералом одного из редких элементов — германия, встреченного в рудах колчеданно-

полиметаллического месторождения в Центральном Казахстане. Германий встречен здесь в форме германита в полиметаллических рудах, состоящих из сфалерита, борнита, блеклых руд, люцонита, энаргита, гипогенного халькозина и галенита. В незначительных количествах в этих же рудах иногда присутствуют штроемейрит и стефанит.

Наиболее часто германит ассоциируется с борнитом и сфалеритом, реже — с блеклыми рудами и галенитом и значительно реже его можно встретить среди халькозина и штроемейрита. В виде единичных находок он обнаружен в стефаните и халькопирите.

Германит образует мелкие (максимально до 0,045 мм) зер-

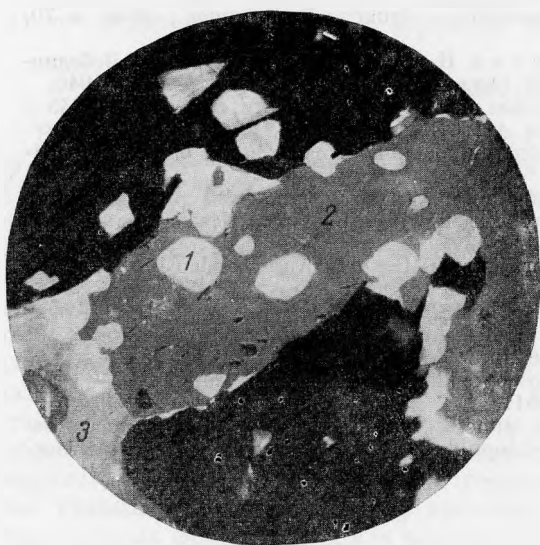


Рис. 1. Зерна германита (1) среди сфалерита (2) и борнита (3), а также в барите (черное). Иммерсия, увел. 450

на, находящиеся либо в виде изолированных выделений внутри зерен борнита, сфалерита, халькозина, либо выделяющихся по границе между зернами различных минералов (рис. 1, 2). Зерна германита обычно имеют изометрично-неправильную или квадратную форму; наблюдаются также выделения, имеющие в шлифе ромбовидные и восьмиугольные сечения. Минерал в отраженном свете обладает слабым розовато-желтоватым оттенком;

отражательная способность порядка 22%. Оптически изотропен. Судя по относительному рельефу, минерал принадлежит к разряду мягких или имеющих среднюю твердость. Относительный рельеф выше, чем у борнита, но ниже, чем у блеклых руд (теннантита). Внутренних рефлексов нет. Ни одним из стандартных реактивов не травится. В рудах, содержащих этот минерал, спектральным анализом устанавливается повышенное присутствие германия (до 0,1%), в то время как в участках этих же руд, не содержащих германита, спектральным анализом германий не устанавливается. В сфалерите германит образует кучные скопления мелких, округлой формы зерен, нередко располагающихся в виде вытянутых полосок, следующих общему направлению полосчатости руд (рис. 3). Здесь же иногда присутствуют мелкие, неправильной формы, выделения борнита и халькопирита, находящиеся с германитом в непосредственных сростаниях. В борните выделения германита встречаются довольно часто. Минерал образует здесь мелкие изолированные включения. Форма его зерен неправильная, чаще округлая, иногда удлиненная, веретенообразная.



Рис. 3. Прожилок сфалерита (1) с зернами германита (2) в барите (черное). В сфалерите — единичные зерна пирита (3). Увел. 230



Рис. 2. Крупное зерно германита (1) в контакте барита (2) с блеклой рудой (3). Здесь же выделения борнита (4). Иммерсия, увел. 450

Весьма распространено образование каемок реакционных минералов по германиту. Каемки принадлежат главным образом двум минералам: оранжборниту (реньериту)<sup>1</sup> и люцититу (рис. 4 и 5). Последний также довольно часто встречается в ассоциации с упомянутыми минералами, образуя, кроме того, самостоятельные выделения. Очень редко

<sup>1</sup> Оранжборнит детально исследовал в Бельгии Ваес, который установил присутствие германия в химической формуле этого минерала. Отмечая отличие этого минерала от германита и борнита, Ваес предложил для него новое название — реньерит.

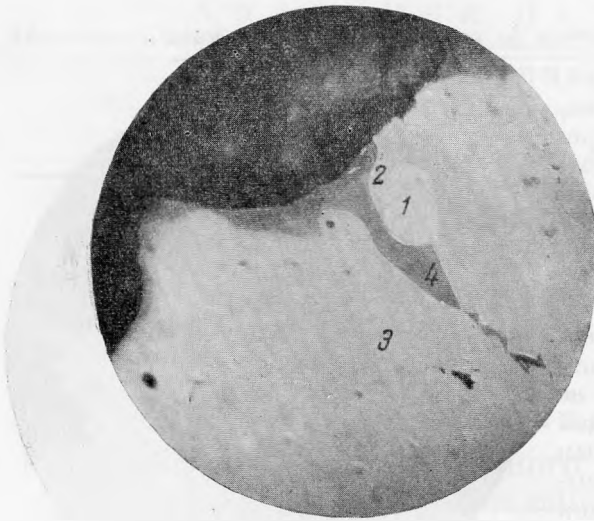


Рис. 4. Овальной формы выделение германита (1), с каемкой леуцонита (2), расположено в контакте блеклой руды (3), с борнитом (4). Черное — барит. Иммерсия, увел. 450

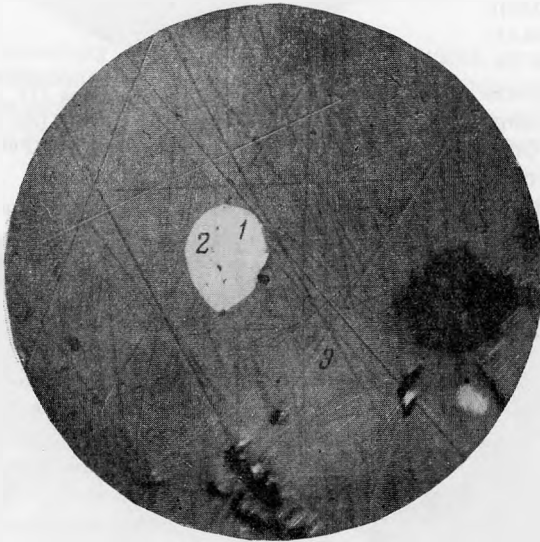


Рис. 5. Германит (1) и оранжеборнит (2) в борните (3). Иммерсия, увел. 450

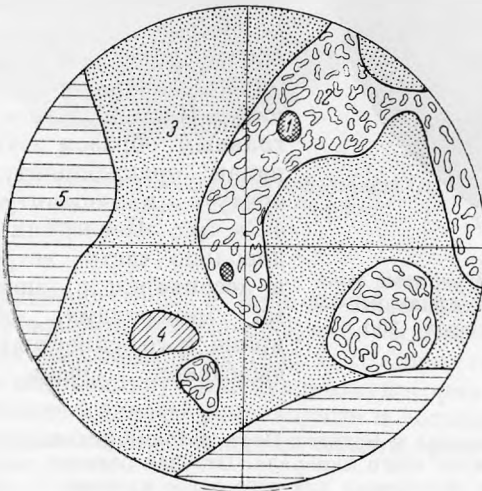


Рис. 6. Выделения германита (1) среди графитического халькозин-галенитового агрегата (2). В борните (3) — зерно оранжеборнита (4), блеклая руда (5)



наблюдается непосредственное обрастание германита халькопиритом. Ширина каемок, по сравнению с величиной зерен германита, самая различная — от тончайших (тысячные доли миллиметра) до значительно более крупных, когда основную часть выделений занимает реакционный минерал, а германит присутствует в нем в виде микроскопически мелких зерен. Кроме того, орнаборнит образует самостоятельные выделения, заключенные в борните (рис. 6).

В люоните германит также образует изометричные мелкие включения. В борните иногда удается наблюдать последовательное обрастание зерен германита реньеритом и халькопиритом.

Периферическая каемка халькопирита, как правило, очень тонкая, заметная лишь при больших увеличениях. Граница ее с борнитом, являющимся в таких случаях включающим минералом, равно как и с реньеритом, совершенно четкая.

Германит с обрастающим его люонитом был встречен также в виде включений в халькозино-галенитовых графических выделениях (рис. 6 и 7).

Единственная находка германита в виде мелкого зерна в стефаните представлена на рис. 8, где видно, что изометричное зерно германита, окружено каемками халькопирита и халькозина.

Переходя к вопросу о времени выделения германита, следует отметить, что последний, образуя изолированные идиоморфные зерна в сфалерите, теннантите, борните и других минералах, выделяется, несомненно, раньше этих минералов. Особенно тесно он ассоциируется со сфалеритом, одним из наиболее ранних минералов этой ассоциации, образуя в нем

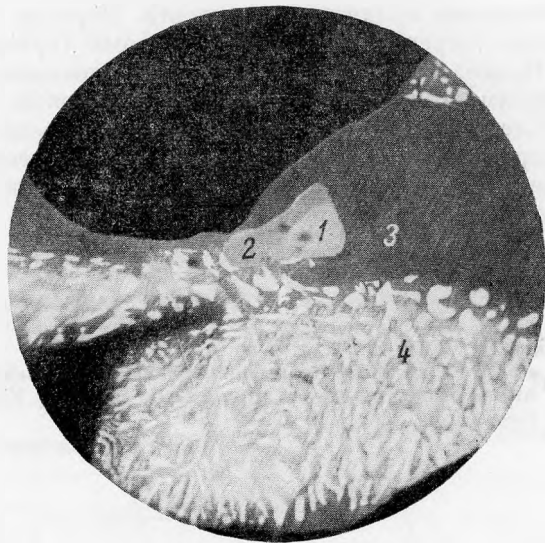


Рис. 7. Германит (1) с люонитом (2) [в борните (3) в контакте с халькозин-галенитовыми графическими выделениями (4)]. Черное — барит. Увел. 400

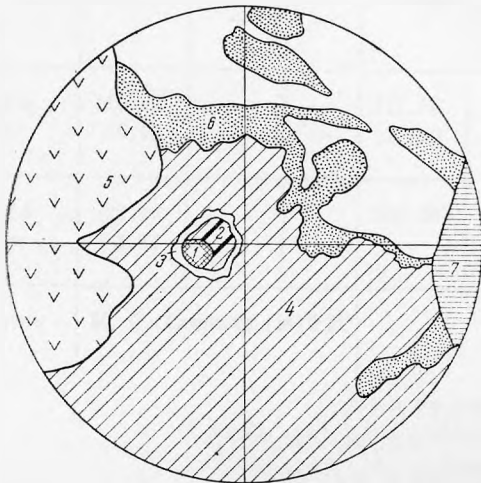


Рис. 8. Германит (1), окруженный халькопиритом (2) и халькозином (3) в стефаните (4); сфалерит (5), борнит (6), блеклая руда (7). Увел. 400

наибольшее количество включений. Нередко наблюдаются прожилки сфалерита, переполненного включениями германита в барите.

Приведенные факты указывают, что время выделения германита было близким ко времени отложения сфалерита.

Следует отметить, что руды описываемого типа достаточно широко распространены на многих колчеданных месторождениях. Это позволяет надеяться, что при специальном изучении в них могут быть найдены новые скопления этого ценного минерала.

#### ЛИТЕРАТУРА

Минералы СССР, т. 2. Изд-во АН СССР, 1940.

V a e s I. F. La reniérite (anciennement appelée «bornite orange»), un sulfure germanifère provenant de la mine Prince-Léopold, Kipuski (Congo Belge).— Bull. Soc. Géol. Belg., v. 72, 1948—1949.

И. Ф. ГРИГОРЬЕВ, Е. И. ДОЛОМАНОВА

О ГЕАРКСИТЕ

Результаты химических анализов геарксита

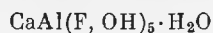
Таблица

Компоненты	1			2			3		
	Вес. %	Молен. коллич.	Атомное коллич.	Вес. %	Молен. коллич.	Атомное коллич.	Вес. %	Молен. коллич.	Атомное коллич.
SiO <sub>2</sub> . . .	0,63	0,0105	—	0,76	—	—	0,56	—	—
TiO <sub>2</sub> . . .	Не обн.	—	—	Следы	—	—	Следы	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	30,93	0,303	606	28,16	0,277	554	28,22	0,277	554
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,32	0,002	—	0,28	0,002	—	0,35	0,003	—
CaO . . .	29,30	0,533	533	31,0	0,552	552	31,16	0,555	555
MgO . . .	0,30	0,0074	—	0,06	—	—	0,08	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . .	15,43	0,875	1714	15,98	0,886	1772	16,02	0,888	1776
F . . . . .	39,86	2,098	2098	40,96	2,155	2155	41,08	2,162	2162
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . .	—	—	—	0,16	—	—	0,22	—	—
MnO . . .	—	—	—	Следы	—	—	Следы	—	—
SO <sub>3</sub> . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма . . .	116,77	—	—	117,36	—	—	117,69	—	—
2F = 0 . . .	16,78	—	—	17,20	—	—	17,25	—	—
Сумма . . .	99,99			100,16			100,44		
Уд. вес . . .	2,72								
Аналитик	М. О. Степан (МГРИ)			В. А. Молева (ИГЕМ АН СССР)					

Формулы:

1. Ca<sub>5,33</sub>Al<sub>6,06</sub>F<sub>20,98</sub>(OH)<sub>5,67</sub> · 5,73H<sub>2</sub>O
2. Ca<sub>5,52</sub>Al<sub>5,54</sub>F<sub>21,55</sub>(OH)<sub>6,05</sub> · 5,83H<sub>2</sub>O
3. Ca<sub>5,55</sub>Al<sub>5,54</sub>F<sub>21,62</sub>(OH)<sub>6,13</sub> · 5,81H<sub>2</sub>O

Эмпирическая формула:



При исследовании минералогии Этыкинского оловянного месторождения в Забайкалье в зоне окисления был встречен белый каолиноподобный минерал, названный нами геаркситом (см. статью в «Трудах Минералогического музея», вып. 3, 1951). Впоследствии, при дополнительном исследовании, выяснилось, что этот минерал является обычным геаркутитом, а химический анализ его, произведенный в геохимической лаборатории МГРИ (аналитик М. О. Степан), оказался неточным. Новые химические анализы этого минерала и пересчет их на формулы (см. таблицу) показали, что мы имеем дело с геаркутитом. Наибольшая часть геаркутита обнаружена в послерудных тектонических трещинах в нижнеюрских оголожилых, метасоматически измененных алевролитах, глинистых сланцах и песчаниках, вместе с галлуазитом, монтмориллонитом, селлаитом и др. Эти минералы заполняют тектонические трещины, образуя прожилки мощностью от 0,5 до 2 см. Геаркутит встречается не только в послерудных тектонических трещинах, сопряженных с минеральными жилами, но и в самих жилах. Геаркутит снежно-белого цвета, образует тончайшие волокна и иглочки, собранные в мелкие комочки. Под микроскопом он представляет собой также тонковолокнистый агрегат с двуупреломлением не выше 0,009; средний показатель преломления 1,458. Все остальные данные о геаркутите (дебаеграмму, термическую кривую и др.) см. в указанной выше статье. Геаркутит возникает в связи с процессами химического выветривания фторсодержащих минералов — топаза, флюорита и других и последующего воздействия фторсодержащих растворов на циннвальдит, амазонит, глинистые сланцы и алевролиты.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Г. П. Барсанов. О принципах систематики и классификации метамиктных ниоботанталатов . . . . .	3
Г. П. Барсанов. Материалы к биографии академика В. М. Севергина . . . . .	17
Г. П. Барсанов. Значение минералогической школы В. И. Вернадского в Московском университете (1890—1911) для развития современной минералогии . . . . .	31
Н. В. Гинзбург. Об изменении вещественного состава гранитной магмы, ведущем к образованию литиевых пегматитов . . . . .	45
А. А. Годовиков. О зависимости параметра решетки минералов группы скуттерудита от химического состава . . . . .	57
А. А. Годовиков. О некоторых особенностях изоморфизма диарсенидов кобальта, никеля и железа . . . . .	74
Э. Я. Гурьева. О включениях минералов железа в мусковите . . . . .	86
Ю. Л. Орлов. Сингенетические и эпитгенетические включения в кристаллах алмаза . . . . .	103
В. М. Сендерова. Методы химического анализа гипогенных и гипергенных минералов висмута . . . . .	121
А. А. Ярошевский. К вопросу о связи формы кристаллов гранатов с условиями минералообразования . . . . .	137
М. Д. Дорфман. Выпадение опала из водных растворов в одной из горных выработок Кукисвумчоррского апатито-нефелинового месторождения в Хибинских тундрах . . . . .	142

### МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

П. С. Козлова. Эвдиалит из щелочных сиенитов Таласского хребта . . . . .	144
Иван Костов. Висмутовый джемсонит или сахароваит — новый минеральный вид . . . . .	148
И. Е. Мальцев. Триплит из пегматита Ильмьеских гор . . . . .	150
Н. Н. Мозгова, С. Д. Четвериков. О даннеморите из месторождения Тетюхе . . . . .	154
С. И. Набоко. Осаждение ярозита из кислой сульфатной воды Нижне-Менделеевского термального источника (остров Кунашир) . . . . .	164
Ф. Л. Смирнов. Редкие минералы в борнитовых рудах медноколчеданного месторождения на Северном Кавказе . . . . .	171
Ф. Л. Смирнов, Л. И. Яковлев. О гермашите в рудах одного из колчеданных месторождений Центрального Казахстана . . . . .	180
И. Ф. Григорьев и Е. И. Долманова. О геарксите . . . . .	185

**Труды Минералогического музея,  
выпуск 10**

*Утверждено к печати Минералогическим музеем  
Академии Наук СССР*

Редактор издательства *В. Э. Шейнман*  
Технический редактор *С. Г. Маркович*

РИСО АН СССР № 35—6 В. Сдано в набор 26/VIII 1959 г.

Подписано к печати 28/XI 1959 г.

Формат 70×108<sup>1/16</sup> Печ. л. 11,75 = 16,09 усл. печ. л.

Уч.-издат. л 15,10 Тираж 1500 экз. Т-13320

Изд. №. 3930. Тип. зак. № 2195

*Цена 10 руб. 60 коп.*

Издательство Академии наук СССР.

Москва, Б-62, Подсосянский пер., 21

2-я тип. Издательства АН СССР.

Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
24	1 сн.	Архив	Протокол
55	Табл. 6	В берилле иттрий присутствует	В берилле иттрий отсутствует
	5 сн.	В цирконе иттрий отсутствует	В цирконе иттрий присутствует
94	16 сн.	ритнеированными	ориентированными