

МИНЕРАЛОГИЯ

Академик В. И. ВЕРНАДСКИЙ

**О ЗЕМНЫХ АЛЮМОФОСФОРНЫХ И АЛЮМОСЕРНЫХ АНАЛОГАХ КАОЛИНОВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

1. В химии природных силикатов в последнее время выяснились факты, которые, мне кажется, имеют большое значение для выявления химической структуры силикатов и алюмосиликатов. Они найдены минералогами своими методами, а не химиками, которые до сих пор оставляют без достаточного внимания, держат в застое основную область соединений нашей планеты—соединений кремния и алюминия.

В этой области химии в текущей научной работе нельзя опираться на существующие химические теоретические представления. Чуть не на каждом шагу мы встречаемся здесь с фактами и явлениями, с точки зрения химии кремния и алюминия и их аналогов неожиданными или ломающими привычные химические теории. На одно такое новое наблюдение я считаю важным обратить сейчас же внимание химиков и минералогов: оно не может остаться бесследным для наших теоретических и эмпирических обобщений.

Недавняя работа (IX 1937 г.) Д. Мак-Коннелля<sup>(1)</sup> позволяет точнее определить взаимные отношения каолиновых алюмосиликатов с алюмосульфатами (квасцами) и с алюмофосфатами, на аналогию химической структуры которых я обращал внимание в своих лекциях в Московском университете еще в прошлом столетии\*.

Мак-Коннелль вернулся к более точному исследованию свойств у и к л е т а (из Crestmore в Калифорнии), минерала контактового гене-

\* Выявление одинаковой химической роли окисей алюминия и кремния в силикатах заставило меня с начала моих лекций в Московском университете в 1891 г. переработать с этой точки зрения не только группу силикатов, но и все минералы, содержащие окись алюминия и ее аналоги (окись железа, окись хрома и т. д.), в том числе алюмосульфаты (квасцы) и алюмофосфаты. Это явилось следствием признания окиси алюминия в параметрах земных реакций за кислотный ангидрид. Я убедился еще раньше, что такое понимание их химии вполне химически допустимо и никаких серьезных затруднений с химической точки зрения не представляет. См. В. Вернадский, «О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах» (1891), стр. 44 и сл. [Bulletin de la Soc. de Natur. de Moscou (1891)] и мое введение в книгу В. Вернадский и С. Курбатов, «Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги» (1937), стр. 25 и сл. В печати для алюмосульфатов и алюмофосфатов, мне кажется, я в первый раз остановился на этом в издании моих лекций в Сорбонне. См. W. Verнадский, «La géochimie», P. (1924), p. 173. В русском издании этой книги «Очерки геохимии», 1927 г., стр. 316 я указал на теоретическую вероятность фосфорных и серных аналогов (без кремнезема) каолинового ядра, дал формулы. Те же формулы я перепечатал и в немецком издании 1930 г. «Geochemie», L. (1930), стр. 315. В русском 4-м издании «Очерков геохимии», 1934 г. я выбросил эти схемы, желая вернуться к ним более подробно, что сейчас и делаю.

зиса, установленного в 1914 г. А. Иклем и А. Роджерсом<sup>(2)</sup>, богатого кремнеземом и серой, но принадлежащего, по их мнению, к группе апатитов, т. е. сложных фосфатов. Данные Икля и Роджерса не были учтены в науке и требовали нового исследования\*. Его дал на новом материале (оттуда же) Мак-Коннелль.

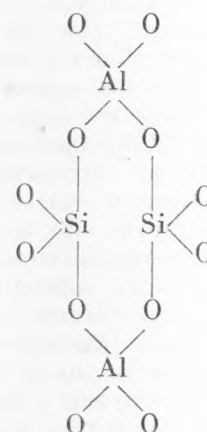
Он подтвердил и развил идеи Икля и Роджерса, доказал, пользуясь новой методикой, неизвестной в 1914 г., принадлежность уиклеита и нового совместно встречающегося минерала, элластадита, им открытого, к пространственной решетке апатитов. Анализы были сделаны Р. Элластадом.

Элластадит содержит, по одному единственному анализу, 20.29%  $SO_3$ , 17.51%  $SiO_2$ , 3.06%  $P_2O_5$ , 0.61%  $CO_2$  и вполне укладывается в рамки фтор-апатита— $3Ca_3P_2O_7CaF_2$  (из Faraday Township в Онтарио), с которым Мак-Коннелль его сравнивал в своих измерениях и рентгенограммах.

Мак-Коннелль доказал, что P, Si и S во фторапатите и в элластадите образуют атомные тетраэдрические комплексы. В центрах тетраэдров находятся атомы P, C\*\*, Si и S, а в углах тетраэдров атомы кислорода. Это как раз тетраэдрические атомные комплексы, вполне аналогичные тем, которые строят каолиновое ядро и характерны для каолиновых алюмосиликатов.

Исходя из такого строения элластадита, мы должны заключить, что химические элементы, химически столь различные, как Si (четыревалентный), S (шестивалентная) или P (пятивалентный), может быть C (четыревалентный),—не под влиянием их валентности или их «изоморфизма»—могут в твердом кристаллическом веществе планеты замещать друг друга, не нарушая пространственных решеток.

Когда кислотные ангидриды этого типа— $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$ ,  $[SO_4]$ ,  $[PO_4]$ \*\*\*, может быть  $[CO_4]$ ,—встречаются или образуются вместе, они, в условиях земных химических реакций, дают, соединяясь парами вместе, новые, более сложные тетраэдрические кольцевые комплексы, на значение одного из которых и на совершенно исключительную его роль в веществе нашей планеты—каолинового ядра  $Al_2Si_2O_7$  или метанакрита—я давно\*\*\*\* обратил внимание.



2. Исходя из критической переработки по возможности всей литературы химии и минералогии силикатов и проделав большую экспериментальную работу, я пришел в 1891 г. к заключению о большой химической аналогии окиси алюминия и окиси крем-

\* Например В. Форд [E. S. Dana, Textbook of Miner., 4 ed., N. Y., p. 706 (1932)] относит его «вероятно» к группе апатита. В сводке Дельтера [C. Deltter, Handb. d. Mineralchemie, III, 1, 592 и сл. (1918)] Г. Лейтмейер ставит его совершенно отдельно от апатитов в группе кремнесульфокарбонофосфатов.

\*\* Мак-Коннелль допускает нахождение в элластадите атомных тетраэдрических комплексов  $[CO_4]$  заменяющих  $[PO_4]$  и  $[SiO_4]$ . Но в группе апатита углеродные атомы с точки зрения химического их состава могут (франколит) замещать  $CaF_2$  в виде  $CaCO_3$ .

\*\*\* Существование тетраэдров  $[PO_4]$  в фосфатах простых и сложных было выведено путем наблюдения в 1927 г. С. Гендрихсом [S. Hendrichs, Amer. J. of Sci., 14, 269 (1927)], а в 1930 г. Д. Уэстом [J. West, ZS. f. Krystall., 74, 832 (1930)], С. Нарай-Сабо [S. Nagy-Szabo, ibid., 78, 596 (1930)] и М. Мемелем (ibid., 313).

\*\*\*\* См. мое введение в книгу В. Вернадский и С. Курбатов, «Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги» (1937); ср. W. Verнадский, ZS. f. Kristall., 84 (1933) (лит.); В. Вернадский, «Очерки геохимии» (1934) (лит.).

ния в земной коре, о существовании алюмокремневых кислот и их солей и о химической сложности природных силикатов, которые далеко не все являются солями кремневых кислот, как это тогда являлось общепринятым. Можно утверждать сейчас, что новый метод рентгенометрического исследования кристаллов, выявленный для силикатов в 1927 г., подтвердил в основном правильность моих выводов.

Сейчас можно идти дальше и утверждать как факт, что «каолиновое ядро» есть только частный случай. Значительное число минералов имеет в основном то же строение.

Каолиновое ядро в наиболее простом его выражении состоит из двух кислородноалюминиевых атомных тетраэдров, связанных с двумя кислороднокремневыми атомными тетраэдрами, а алюмосиликаты каолинового строения могут содержать на одно каолиновое ядро до 12 и может быть больше лишних кислороднокремневых атомных тетраэдров. Для кремнеалюминиевых солей и гидратов каолинового строения находящиеся в них атомы кремния и алюминия захватывают все атомы кислорода данных соединений. Получаемая при этом ячеистая структура из атомных тетраэдров  $2[AlO_4]_2 + n[SiO_4]$  (в указанных отношениях) и отвечает структуре каолинового ядра\*.

Сейчас ясно, что в известных условиях кремнекислородные атомные тетраэдры могут быть без резкого нарушения кристаллических решеток замещаемы в каолиновом ядре аналогично построенными атомными фосфорнокислородными, сернокислородными (может быть, углеродокислородными) тетраэдрами. Это происходит нередко в природе при образовании водных алюминиевых, фосфорнокислых и сернокислых солей, которые уже в 1891 г. мной сводились не к солям, а к производным комплексов алюмофосфорных и алюмосерных ангидридов. Соединения этих ангидридов с водой должны рассматриваться как их свободные кислоты, аналогичные глинам. В таких квасцах, как алюнит, или в таких минералах, как минервит, мы имеем их соли.

Я остановлюсь здесь вкратце на этих представлениях, получающих эмпирическую опору с открытием эллададита. Строение апатитовой группы, установленное Мак-Коннеллем, подтверждается данными строения алюмосульфатов и алюмофосфатов (соответственно их аналогов ферри-, хром- и т. д. фосфатов и сульфатов), которые вытекают из точных данных минералогии.

Эти данные противоречат господствующим представлениям химиков.

3. Мы имеем, как я указал в 1924 г.<sup>(4)</sup>, серьезные указания на существование алюмофосфорных и алюмосерных соединений, генетически связанных с алюмосиликатами каолинового строения, образующихся в процессах выветривания, гидротермальных и после вулканических изменений; их образование связано с заменой кремнекислоты окисью фосфора или окисью серы. К сожалению эти вопросы недостаточно изучены и точная химическая формула некоторых главных минералов, сюда относящихся, требует уточнения. Процесс образования этих алюмосульфатов и алюмофосфатов не может быть сведен к химическим явлениям, излагаемым в трактатах неорганической химии, так как динамика химических природных реакций иная, чем та, которая положена в их основу в химии, и мы имеем здесь дело с параметрами и фактами, ею не учитываемыми и резко меняющимися ее теоретические построения. Прежде всего часто этот процесс связан с биогеохимическими явлениями, на значение которых вообще не обращают должного внимания.

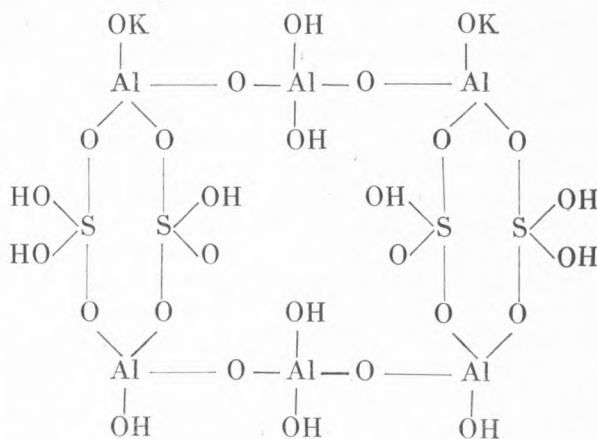
\*Для «каолиновых» ядер и их аналогов это верно для ангидридов, кислот и солей, например для полевых шпатов. Для более сложных тел, как например для содалита, ядра захватывают только большую часть атомов кислорода.

Но кроме того процесс идет одновременно в твердой, жидкой и газообразной фазах. Природный процесс их генезиса совершается без перехода в жидкий или коллоидный раствор значительной части твердого вещества исходных каолиновых алюмосиликатов. В структуре получаемых алюмосульфатов и алюмофосфатов сохраняется материальный отпечаток каолинового ядра. Часть атомов каолинового ядра при реакции может не смещаться. Реакции, в результате дающие природные минералы, выявляют благодаря этому просто и четко атомную структуру алюмофосфата или алюмосульфата.

4. Два минерала главным образом образуются в больших количествах в природных процессах этого рода—алюнит и минервит\*. Эмпирическая формула алюнита не возбуждает сомнений, но формула алюмофосфата—минервита часто неправильно указывается. Я принимаю поправку, внесенную Ф. Замбонини<sup>(5)</sup>.

Ясно уже из анализов, что оба эти калиевые соединения, генетически связанные с каолиновыми, часто калиевыми же, алюмосиликатами—полевыми шпатами, слюдами или каолиновыми глинами, — проявляют в своей структуре алюмосерные и алюмофосфорные ядра, аналогичные каолиновому ядру, и атомные кислородные тетраэдры, характерные для апатитов и элладита.

Вот формула алюнита, выведенная, исходя из данных его анализов и этих соображений:



Она отвечает следующей эмпирической формуле:



или



В этой формуле алюнита гипотетическим является кольцевое аналогичное каолину расположение тетраэдрических кислородных комплексов с серой. Избыток атомов алюминия в формуле этого минерала распределяется вне «каолиновых» алюмосерных ядер. Необходимость существования двух «каолиновых» ядер вытекает из чисел анализа. Мы видим здесь то же строение, которое характерно для каолиновых алюмосиликатов: все атомы кислорода алюнита располагаются в углах тетраэдров, в центре которых находятся атомы алюминия или серы. Все другие атомы—водород и калий—связаны с тетраэдрами через

\* В ряде распространенных сводок минералогии, перешедших и в нашу литературу благодаря русскому переводу ненадежной обработки Фордом прекрасного для своего времени труда Дана (Textbook of Mineralogy), минервит спутан с несуществующим минералом п а л ь м е р и т о м. Ошибочно или вследствие опечатки так назван Ф. Замбонини в реферате работы Казориа [ZS. f. Krystall., 12, 89 (1907)] минерал п а л ь м е р и т, описанный Э. Казориа в 1904 г. в мало распространенном итальянском журнале. После того пальмьеритом был назван Лакруа сульфат Везувия.



Она отвечает эмпирической формуле минервита по анализу Э. Казориа (1904 г.), исправленному Ф. Замбонини (1907 г.). Она дает несколько больше алюминия, чем нашел Казориа, но отношение между алюминием и фосфором, равное единице, доказано неопровержимо рядом анализов Карно. Я удваиваю эту формулу; тогда она будет:  $H_4K_2Al_6(PO_4)_6 \cdot 14H_2O$ . Я не ввожу в структурную формулу воду, выделяемую ниже  $180^\circ$ , и принимаю во внимание только ту, которая выделяется при красном калении. Характер распределения воды, как известно, не может быть точно, без гипотез, определяем из изучения рентгенограмм.

Эта формула минервита не включает никаких гипотез; она выражает строение данного минерала в форме трех кольцевых комплексов из двух алюминиевых атомных тетраэдров и соответственно двух фосфорных атомных тетраэдров. Все кислороды минервита<sup>(7)</sup> ими захватываются. Формула вполне отвечает данным анализа и трем «каолиновым» алюмофосфорным ядрам. Атомы калия и водорода соответственно соединяются с атомными тетраэдрами через кислород. Это и есть «каолиновое» ядерное строение. Огромное большинство природных алюмофосфатов повидимому ему отвечает.

Конечно эти формулы должны быть и для алюнита и для минервита прежде всего проверены рентгенометрически.

Для минервита основные черты процесса в первом приближении намечены А. Лакруа<sup>(8)</sup>. Это процесс биогеохимический, идущий в широкой области жаркого климата на  $17^\circ$  широты по обе стороны экватора. Минервит образуется из каолиновых алюмосиликатов массивных и метаморфических пород (полевых шпатов, слюд и т. п.) действием растворов фосфорных солей, главным образом аммония и щелочных металлов, при биохимическом изменении гуано. Совместно образуются кислые фосфаты. Известны полные и неполные, плохо изученные псевдоморфозы минервита по каолиновым алюмосиликатам. Процесс сопровождается выделением кремнезема, частью в виде опалов. Каолиновое строение ядра в очень многих случаях сохраняется с потерей всего кремнезема и отчасти калия и поглощением воды. Три «молекулы» ортоклаза дают одну «молекулу» минервита. Очевидно часть атомов каолинового ядра при этом не смещается.

6. Как вывод из изложенного вытекает основное эмпирическое обобщение, что способность в структуре земных минералов давать атомные кислородные тетраэдры  $[MO_4]$  не вызывается химической валентностью входящего в них, находящегося в центре кислородного тетраэдра атома М.

Трехвалентный алюминий, четырехвалентные углероды и кремний, пятивалентный фосфор, шестивалентная сера одинаково дают близкие по геометрическим размерам атомные тетраэдры, одинаково соединяются с четырьмя атомами кислорода. Эти тетраэдры способны в структуре минерала без нарушения однородности замещать друг друга.

Но химические свойства проявляются. Из свойств каолинового ядра известно, что изоморфные ряды элементов М могут

---

В. Вернадский и С. Курбатов, «Земные силикаты» (1937), стр. 40. Но она не может считаться доказанной. Необходим синтез, тем более, что искусственные алюмосульфаты с отношением Al/S, равным единице, очень плохо изучены и оригинальны по своим свойствам. Комплекс  $Fe_2S_2O_{12}$  представлен в природе в ряде распространенных тел (амарантит, фиброферрит и т. д.). Об алюмине см. критическую сводку С. Hlawatcha, Doelter's Handb. f. Mineralchemie, 4, стр. 381 (1929).

служить надежным указанием для допущения геометрически близких кислородных тетраэдров с элементом М в центре.

Исходя из изучения прочно установленных каолиновых ядер для Al и Si, можно утверждать, что трехвалентные атомы Fe, Mn, Ti, V и др. могут давать в земных минералах геометрически близкие атомные тетраэдры:  $[\text{FeO}_4]$ ,  $[\text{MnO}_4]$ ,  $[\text{CrO}_4]$  и т. д. То же должны давать все 16 химических элементов редких земель. Для Si мы имеем соответственно тетраэдры  $[\text{TiO}_4]$ ,  $[\text{CeO}_4]$ ,  $[\text{SnO}_4]$  и т. д. Таким образом не менее 40 химических элементов могут давать в химии планеты геометрически близкие атомные кислородные тетраэдры.

Изоморфные ряды выведены не из химических свойств элементов. Это эмпирическое обобщение химического состава твердых минералов в параметрах термодинамических полей земной коры. Связь с валентностью явно существует, но она сложная, и существование близких тетраэдров из валентности не вытекает.

Еще резче проявляется независимость или сложная зависимость этих явлений от чисто химических сил в способности атомных тетраэдров, геометрически очень близких и химически очень отличных, давать сложные комплексы из 4 тетраэдров, попарно различных,—каолиновые ядра.

Тетраэдрическая структура, столь устойчивая в земной химии, должна поэтому обуславливаться какой-то другой более мощной или более близкой к свойствам планеты причиной, причиной планетного, а не чисто химического характера.

7. Ярко выявляется в химии Земли способность атомных кислородных тетраэдров давать «каолиновые» ядра.

Исходя из строения группы апатитов, можно утверждать, что эта способность атомных кислородных тетраэдров «изоморфно» замещать друг друга связана с геометрической их близостью и стоит вне химических свойств атомов, занимающих в атомном тетраэдре центральное положение. Изоморфные ряды здесь перестают проявляться. Это свойство атомных тетраэдров, а не атомов М. Очевидно и сложные—каолиновые—комплексы атомного тетраэдра определяются не химическими силами.

8. На примере кремнеалюминиевого каолинового ядра легко убедиться, что мы имеем здесь дело с большим земным явлением, обусловленным силами, более мощными, чем химические силы алюминия и кремния.

Мне не раз приходилось касаться исключительного значения в истории нашей планеты эндотермического эффекта образования каолинового ядра<sup>(9)</sup>. Значительная часть тепла радиоактивного распада поглощается при его образовании еще в жидкой магме. Каолиновые ядра в образовавшихся из них породах играют первостепенную роль в массе литосферы.

Приходится искать причину не в химии, а в свойствах земной коры.

9. В земной коре и ее химии бросаются в глаза следующие обстоятельства.

Во-первых, резкое преобладание в ней атомов кислорода, кремния, алюминия, железа (всего 75.5% ее атомов)<sup>(10)</sup> и, во-вторых, резкое преобладание в объеме литосферы в пространственных ее решетках атомов кислорода (91.7% объема твердой земной коры по В. М. Гольдшмидту)<sup>(11)</sup> и, в-третьих, необычайная прочность химических структур литосферы—неподвижность подавляющего большинства

строющих ее атомов в течение миллиардов лет. Химические реакции являются для массы литосферы исключением.

Из этих общих эмпирических обобщений неизбежно следует, что в литосфере должны преобладать такого рода химические тела, которые 1) прочно захватывают максимальное количество атомов кислорода и 2) образуют наиболее прочные пространственные решетки, т. е. дают такие, для которых в единице объема заключается максимальное количество атомов.

«Каолиновые» ядра отвечают первому условию. Отвечающие им простые соединения, «каолиновые» ангидриды, гидраты и соли, захватывают все атомы кислорода соединения без исключения (а в более сложных телах подавляющее большинство атомов кислорода). Можно рассматривать «каолиновые» тела как структурные формы максимального захвата атомов кислорода в твердом веществе нашей планеты.

Атомные тетраэдры отвечают второму условию, ибо это случай геометрического распределения точек—будут ли то атомы или другого рода дисперсные проявления,—который является наиболее прочным и устойчивым и вследствие этого в единице объема содержит возможно максимальное их количество.

Эти два явления в действительности являются следствием длительности существования нашей планеты в условиях, аналогичных современным, миллиарды лет. Создалось устойчивое динамическое равновесие, при котором свободная энергия планеты отвечает минимуму.

10. Заканчивая свою заметку, мне хочется обратить внимание на две проблемы, вытекающие из всего раньше сказанного и доступные экспериментальной проверке.

Во-первых, являются ли все «каолиновые» ядра эндотермическими соединениями, что, мне кажется, отвечает тому же принципу минимальной свободной энергии твердого вещества нашей планеты?

И, во-вторых, доказано ли существование атомных тетраэдров с атомом углерода в центре и вероятное существование «каолиновых» для них ядер? Каковы например свойства  $Al_2C_2O_7$ ? Такие углеродистые тела очевидно должны образовываться вне условий биосферы и в них должна проявляться та химическая аналогия между углеродом и кремнием, которую мы не видим в обычных соединениях углерода нашей лабораторной и земной химии, ибо живое вещество не дает места для проявления этой аналогии, с существованием которой химии считаются в течение нескольких поколений и ищут ее реального выявления.

Поступило  
8 XII 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Mac Connell, The Amer. Mineralogist, **22**, 977 (1937). <sup>2</sup> A. Easlea, A. Rogers, Amer. J. of Sci., (4), **37**, 263 (1914). <sup>3</sup> W. Vernadsky, ZS. f. Krystall., **34**, 37 (1901). <sup>4</sup> W. Vernadsky, La Géochimie, 133—134 (1924). <sup>5</sup> F. Zambonini, ZS. f. Krystall., **12**, 89 (1907). <sup>6</sup> С. Камецкий и М. Голынский, Неметаллические ископаемые СССР (1936), 125, сл. (лит.). <sup>7</sup> S. Natch, Doelter's Handb. f. Mineralch., 508 (1929). <sup>8</sup> В. Вернадский, Очерки геохимии (1934). <sup>9</sup> В. Вернадский, л. с. (лит.). Речь на Геологическом конгрессе в Москве 1937 г. <sup>10</sup> А. Ферсман, Геохимия, **1**, стр. 150 (1934). <sup>11</sup> V. Goldschmidt, N. Jahrb. f. Min. Chem., **59**, 1128 (1928).