

Н. Е. ЕФРЕМОВ

**К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ СЕРПЕНТИНОВЫХ МИНЕРАЛОВ
МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком В. И. Вернадским 5 V 1940)

Для познания химической конституции* серпентиновых минералов и их классификации термический метод применялся различными исследователями (2, 3, 5, 6, 7).

Автор этих строк изучал методом термического анализа** различные серпентиновые минералы, преимущественно из северо-кавказских месторождений, но наряду с этим пользовался и материалами из других месторождений мира. Полученные результаты, обобщающие обработку порядка нескольких десятков термограмм и кривых нагревания (дифференциальных и простых) различных серпентиновых минералов, представляют любопытный материал для размышления и позволяют сделать некоторые preliminaryные, но все же определенные выводы.

Мы согласны с предыдущими исследователями (5, 6) в отношении отсутствия у серпентинов (не только у хризотилов) бруситной остановки. Выполненные нами исследования с получением кривых нагревания (Лаборатория экспериментальной петрографии Института геологических наук Академии Наук СССР) и термограмм (Лаборатория экспериментальной минералогии Всесоюзного института минерального сырья) для многих серпентиновых минералов вполне согласно свидетельствуют об отсутствии у последних бруситной группировки. Мы должны также отметить, что классификация серпентиновых минералов, предложенная Caillère, неверно отражает действительно наблюдаемые явления.

Изложим факты. Значительную, если не основную часть группы β -антигоритов Caillère составляют хризотилы и, надо думать, хризотил-асбесты (хотя последние ею не выделяются и объединены, повидимому, в хризотилах). Сыромятников просто называет β -антигоритовую группу хризотиловой—это не вполне точная трактовка материала Caillère, причем, согласно последней, β -антигориты, т. е. входящие сюда и хризотилы и хризотил-асбесты, характеризуются одной эндотермической остановкой при 650° , тогда как экзотермической остановки между 750 — 850° у них нет.

Таким образом по вопросу существования экзотермического эффекта у хризотилов имелись две противоположные точки зрения—Сыромятникова и Caillère. Курнаковым, как известно, этот эффект не отмечался.

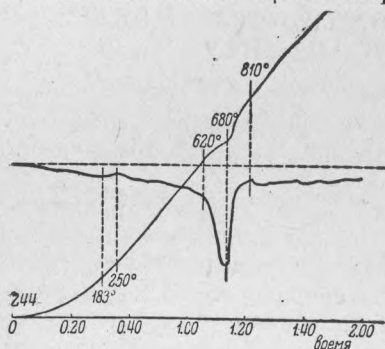
* Наибольший эффект воздействия на серпентин даже таких слабых реагентов, как NH_4Cl , SO_2 , CO_2 (1) наблюдается при обезвоживании, установление чего может иметь большое практическое значение.

В этом аспекте весьма интересной представляется мысль В. И. Вернадского (4), предполагающего, что после удаления H_2O , повидимому, получается соединение $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, над доказательством чего в настоящее время работает автор.

** Термические анализы выполнялись на приборе Saladin Le Chatelier дифференциальным методом. Помимо термограмм, были получены и кривые нагревания (дифференциальные и простые), записанные на пирометре Курнакова.

В целях уточнения нами были изучены в числе прочих и различные представители группы хризотила. В результате было установлено, что все изученные нами хризотилы (и, конечно, хризотил-асбесты) Кавказа и Урала помимо крупной эндотермической остановки, начинающейся ~600° (а иногда значительно выше 700°) имеют и экзотермическую, хотя иногда и очень небольшую. Несмотря, однако, на весьма малую порой амплитуду экзотермического скачка, он, тем не менее, все же четко выражен при 810°, как это, например, видно из рассмотрения дифференциальной кривой нагревания под № 244, полученной для хризотила Сев. Кавказа (фиг. 1).

Принципиально важно указать, что в более ранней работе Caillère были отнесены к β -антигоритам в числе других — пикролит из Тексаса, а в самой последней работе (11) швейцарит из Zermatt и др. Нами изучались пикролиты и весьма многообразные швейцариты и церматтиты. Должно отметить, что все они показывают наличие экзотермического эффекта. Наряду с этим важно отметить, что в более полной работе Caillère (11) совершенно не учтен эндотермический эффект ~300°, характеризующий так называемую «гидраргиллитовую остановку» (2), закономерно выдерживающийся в изученных нами Al-содержащих серпентинах.



Фиг. 1.

Именно этим объясняется то обстоятельство, что, характеризуя сапониты и боулингиты методом термического ана-

лиза, Caillère дает для последних минералов три эндотермических остановки при 150, 580 и 750°, на что в частности, ссылается О. М. Шубникова (14).

Между тем, произведенное нами детальное физико-химическое изучение сапонитов (1) с полной определенностью устанавливает наличие у последних (см. термограмму № 191), а также у боулингитов обычного эндотермического эффекта ~300° (гидраргиллитовая остановка).

Присутствие гидраргиллитовой остановки при нашей точке зрения на конституцию магносиалитов * является одним из типичнейших признаков этих минеральных тел, по составу занимают некоторое промежуточное положение между гидроксильными магнезиальными силикатами (магносиалитами) и гидроксильными алюмосиликатами (сиалитами).

Поскольку по нашей концепции сапониты могут быть рассматриваемы как некоторые члены ряда девейлит-алюмодевейлит ** очевидно, что присутствие гидраргиллитовой остановки как будто бы у них неизбежно. Действительно, она во всех без исключения случаях проявляется у этих минералов.

* Магносиалитами нами названы (9) те весьма многочисленные образования, в конституции которых, помимо окислов, обычно составляющих гидроксильные магнезиальные силикаты, участвует и Al_2O_3 или его изоморфнозамещающие Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Однако подобные минералы резко отличны от хлоритов.

На особую роль Al_2O_3 [подмеченную еще А. Е. Ферсманом для пальгорскитов (12) и других (13)] в конституции многообразных магносиалитов, именно, по сравнению с хлоритами, указывает специфический характер связей воды в молекулах данных минералов, выражающийся в обязательном присутствии гидраргиллитовой остановки. Все изученные нами сапониты, боулингиты, неолиты, пальгорскиты, различные Al-содержащие серпентины и др. согласно показывают наличие этой остановки (16).

** Алюмодевейлитом нами назван алюмоаналог серпентинового минерала девейлита (1).

Реальность существования данной молекулы недавно подтверждена исследованиями И. Седлецкого (15), описавшего новый минерал, получивший название аблыкит.

Интересно то обстоятельство, что внимательное изучение кривых сапонитов и боулингитов, приведенных в работе Caillère, устанавливает наличие этой остановки также во всех случаях, однако, у последней эта остановка оказалась неотмеченной. Последнее произошло, повидимому, опять-таки или в силу малой чувствительности «вертикального» гальванометра, или же благодаря не вполне четкой работе саморегистрирующего прибора, так как эндотермический эффект, связанный с выделением адсорбционной (по Nutting) воды слился с гидратиллитовой остановкой, поэтому Caillère указывает лишь эндотермический эффект при 150°, между тем гидратиллитовая остановка, как видно из наших исследований, совершенно четко отделена от остановки при 150°, фиксирующей выделение адсорбционной воды (кривая нагревания № 191). Этим самым, конечно, классификация Caillère теряет свой смысл при несомненной прогрессивности самой попытки к систематизации наблюдаемых фактов.

В равной мере нам здесь хотелось бы коснуться вопроса классификации термическим методом и группы серпофита. У Caillère серпофиты объединены термином «компактные серпентины» и отнесены к β -антигоритам, т. е. разностям серпентинов, не имеющим экзотермического скачка.

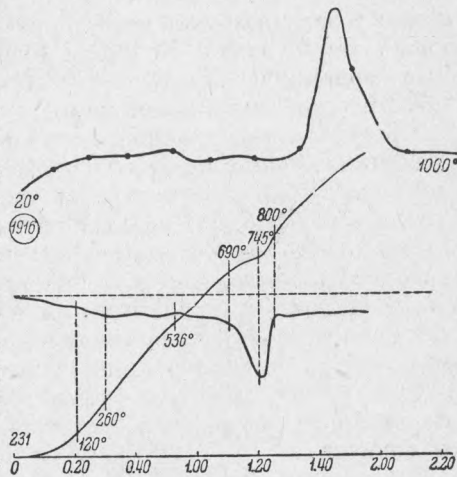
Нами были изучены методом термического анализа довольно многочисленные образцы серпофитов. При этом было установлено, что среди серпофитов («компактных серпентинов») наблюдаются как разности, имеющие экзотермический скачок (в противовес мнению Caillère), так и не имеющие его.

Как это отчетливо видно из термограммы № 1916, выполненной на приборе Saladin Le Chatelier дифференциальным методом, данный серпофит экзотермического скачка не имеет. В целях контроля для данного же образца была получена и дифференциальная кривая нагревания № 231, которая подтверждает данные термограммы (фиг. 2).

Рассматривая серпофиты, как это принято, в основном, за трехмерные гели с начавшейся кристаллизацией, очевидно, что во многих случаях мы не найдем у них экзотермического эффекта при потере последних порций воды, когда происходит перестройка решетки. Однако, наряду с подобными серпофитами, некоторые из таких минералов, внешне совершенно не отличимых от обычных серпофитов, показывают четкий и ясно выраженный экзотермический эффект (термограмма № 1918 янтарного серпофита из Худесса, Сев. Кавказ).

Это отклонение убедительно объясняет микроскопия, позволяющая видеть превосходно выраженное явление рекристаллизации геля, достигшее высокой степени. Следовательно, это, если так можно выразиться, уже не трехмерный гель. В этом аспекте нам становится понятной неизбежность наличия экзотермической остановки у хризотил-асбестов и вообще хризотилов.

Следуя точке зрения В. Н. Лодочникова (7) на возникновение вообще серпентиновых минералов из гелей, мы должны учесть, что хризотил-асбест уже как бы гель двухмерный. Действительно хризотил-асбест



Фиг. 2.

в одном направлении монокристалличен, тогда как в других двух направлениях он твердый гель, т. е., как указывает Сыромятников, он одновременно и коллоид, и кристаллоид. Очевидно, что это обстоятельство и обуславливает фиксацию на термограммах этих минералов, в большинстве случаев, четко выраженного экзотермического эффекта.

Также великолепно выраженный экзотермический эффект мы видим у баститов (термограмма № 1920 бастита из Кизыльчука, Сев. Кавказ), а также у церматтитов и швейцеритов из Джемараклы-Тюбе и Бедена, Сев. Кавказ (термограммы № 1382 и 1652), которые уже не являются мельчайшими монокристаллами, а веществами, раскристаллизованными также в сравнительно высокой степени.

В результате изложенного мы имеем основание заключить, что наличие и величина экзотермического эффекта у серпентиновых минералов, или непосредственно следующего за экзотермическим эффектом или вполне отчетливо отделенного от последнего небольшим промежутком, находится в прямой зависимости от природы вещества этих минералов.

У коллоидных разностей экзотермический эффект отсутствует, тогда как у коллоид-кристаллоидов и кристаллоидов он четко проявляется. Таким образом величина проявления экзотермического эффекта есть прямая функция степени рекристаллизации геля в серпентиновом веществе. У хризотил-асбестов этот эффект будет обычен, хотя и невелик. Своего максимума он достигает у баститов, а также церматтитов и швейцеритов, что понятно.

Высказанные положения объясняют искусственность классификационной схемы Caillèze.

Кроме того, мы должны отметить, что максимум эндотермического эффекта у серпентиновых минералов, обычно отмечаемый у различных исследователей равным $-650-700^{\circ}$, на самом же деле является различной, колеблющейся в пределах $600-750^{\circ}$. В силу этого наш прежний вывод о довольно значительных колебаниях в химическом составе серпентинов⁽¹⁰⁾, а также в оптических свойствах⁽⁷⁾ мы могли бы дополнить наличием колебаний и в термическом отношении.

Необходимо указать, что углубленное изучение, вскрывающее все новые и новые закономерности состава и свойств у минералов этой весьма интересной группы, обуславливает необходимость их дифференциации. И нам кажется, что одним из весьма чутких и эффективных методов на пути познания природы многообразных представителей серпентиновой группы вообще и серпофитов, в частности, является именно термический анализ.

Северо-кавказское геологическое
управление
Ессентуки

Поступило
17 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Е. Ефремов, Тр. Аз.-Черн. геолуправления, III (1938). ² Н. С. Курнаков, Зап. Российского минер. о-ва, вып. 1 (1926). ³ Ф. В. Сыромятников, Бюлл. Моск. о-ва исп. природы, отд. геол., XII (1) (1939). ⁴ В. И. Вернадский и С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги (1936). ⁵ S. Caillèze, C. R., 196, 618 (1933). ⁶ Ф. В. Сыромятников, Бюлл. Моск. о-ва исп. природы, отд. геол. XII (4) (1934). ⁷ В. Н. Лодочников, Тр. ЦНИГРИ, вып. 38 (1936). ⁸ N. E. Efrehoff, C. R. (Doctady), XXII, № 7 (1938). ⁹ Н. Е. Ефремов, Тр. Аз.-Черн. геолуправления, X (1939). ¹⁰ Н. Е. Ефремов, Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1 (1938). ¹¹ S. Caillèze, Bull. Soc. Franç. de Mineralogie (1936). ¹² А. Е. Ферсман, Зап. Акад. Наук (1913). ¹³ А. Е. Ферсман, Тр. Геол. музея АН, VII, вып. 6 (1913). ¹⁴ О. М. Шубникова, Тр. ЛИГЕМ АН, X (1937). ¹⁵ И. Седлецкий, ДАН, XXVI, № 9 (1940). ¹⁶ Н. Е. Ефремов, ДАН, XXVIII, № 4 (1940).