

XI.

Алюмогидрокальцит — новый минерал.

Г. А. Билибин.

Alumohydrocalcite — a new species.

By G. Bilibine.

(Доложено в заседании Минералогического Общества 26 марта 1926 г.)

Летом 1925 г. при разведке, производившейся Геологическим Комитетом в Хакасском округе, был встречен минерал, который был анализирован в лаборатории Геологического Комитета и оказался водным карбонатом кальция и алюминия. Этот минерал был мною изучен и описан ниже под именем алюмогидрокальцита.

ВНЕШНИЙ ВИД. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Алюмогидрокальцит был встречен в довольно значительных скоплениях совместно с аллофаном, фольбортитом, медными карбонатами, купритом и самородной медью, лимонитом, кальцитом и минералами группы вада. Он слагает всю верхнюю часть разведанного месторождения.

По внешнему виду алюмогидрокальцит является весьма невидным минералом и не обладает ни одним свойством, которое бы чем-нибудь выделяло его из среды многих других подобных ему минералов. В большинстве случаев он образует сплошные, тонкопористые, мелоподобные массы чаще белого или бледно-голубоватого, реже фиолетового, серого или светложелтого цвета; иногда образует тонкие прожилки или натеки в виде червеобразных или оолитоподобных крупчатых агрегатов на известняке или кремнистой породе; образует тонкий слой на известняке на

иное
м-во
фин
ИНА
А
?

1.
ит № 33126.
10 экз.

границе его с черным аллофаном; редко встречается в „псевдоморфозах“ по известняку, метасоматически замещая его с сохранением его структуры. Часто целой сетью тонких жилок пронизывает черный и голубой аллофан. Довольно хрупок, иногда даже марают руки. Твердость=2,5. Удельный вес, определенный пикнометром,=2,231.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

По химическому составу алюмогидрокальцит, как уже сказано, представляет собою водный карбонат кальция и алюминия и весьма близко подходит к теоретической формуле $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В нижеследующей таблице сопоставлены его анализы с теоретическим составом, отвечающим этой формуле. Анализ I произведен Б. М. Френкель в лаборатории Геологического Комитета и относится к светложелтой разновидности алюмогидрокальцита. Анализы II и III представляют собой ориентировочные анализы с определением лишь главных составных частей, произведенные мною в лаборатории Горного Института. Анализ II относится к фиолетовой разновидности алюмогидрокальцита, анализ III — к белой. В столбце IV дан теоретический состав, отвечающий формуле $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (См. табл. на стр. 245.)

Кроме того, в некоторых разновидностях содержатся в незначительном количестве примеси, сообщающие этим разновидностям окраску. Так, голубоватая разновидность содержит некоторое количество меди; определение, сделанное мною в одном образце, дало содержание CuO 0,36%. По прокаливании эта разновидность делается светлозеленой. Желтая разновидность обязана своей окраской железу. Что касается фиолетовой окраски некоторых образцов алюмогидрокальцита, то ее сущность не вполне ясна. Примесь марганца в этой разновидности настолько невелика („менее, чем следы“; обнаружить ее удастся не всегда), что приписать ей столь яркую окраску нельзя. Значительно больше примесь меди (в отдельных образцах до 0,95% CuO) и железа, но фиолетовый цвет не является характерным для их соединений. В фиолетовой разновидности алюмогидрокальцита постоянно присутствует некоторое количество битума, который при растворении минерала в кислоте в виде грязных хлопьев плавает в растворе. Фиолетовая окраска минерала

	I
SiO_2	0,67
TiO_2	нет
Al_2O_3	28,60
Fe_2O_3	0,45
FeO	0,35
MnO	нет
CaO	15,46
MgO	следы
K_2O	следы
Na_2O	следы
P_2O_5	0,74
CO_2	25,20
H_2O	26,40
Гигр. H_2O	2,48
	100,35

при прокаливании исчезает розовой. Это, как будто, и окраски минерала. С другими присутствуют в незначительных количествах. Активность фиолетовая в α -электроскопе, количества более чем достаточны. В пользу радиоактивной природы довольно характерный для минерала с наличием радиоактивных излучений. Значительными являются не только радиоактивные излучения, но и радиоактивный состав алюмогидрокальцита. В них включены радиоактивные элементы с активностью 0,009% U_3O_8 . Эти радиоактивные элементы фиолетового алюмогидрокальцита с активностью 0,0027%, а также радиоактивный алюмогидрокальцит.

Перед паяльной трубкой минерал плавится. При прокаливании в остатке получаются CaO

редко встречается в „псевдо-
соматически замещающая его
Часто целой сетью тонких
голубой аллофан. Довольно
ки. Твердость=2,5. Удель-
тром, =2,231.

свойства.

юмогидрокальцит, как уже
водный карбонат кальция
подходит к теоретической
В нижеследующей таблице
ретическим составом, отве-
I произведен Б. М. Френ-
ского Комитета и относится
гидрокальцита. Анализы II
гировочные анализы с опре-
ых частей, произведенные
Института. Анализ II отно-
гидрокальцита, анализ III —
етический состав, отвечаю-
H₂O. (См. табл. на стр. 245.)
азновидностях содержатся
имеси, сообщающие этим
голубоватая разновидность
меди; определение, сле-
до содержание SiO 0,36%
ть делается светлозеленой.
окраской железу. Что кар-
рых образцов алюмогидро-
не ясна. Примесь марганца
о невелика („менее, чем
не всегда), что приписать
Значительно больше при-
к до 0,95% SiO) и железа,
характерным для их сое-
алюмогидрокальцита по-
личество битума, который
кислоте в виде грязных
летовая окраска минерала

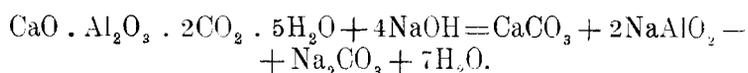
	I	II	III	IV
SiO ₂	0,67	2,40	0,27	—
TiO ₂	нет	—	—	—
Al ₂ O ₃	28,60	} 30,00	31,77	30,38
Fe ₂ O ₃	0,45		—	—
FeO	0,35		—	—
MnO	нет	—	—	—
CaO	15,46	16,28	15,62	16,68
MgO	следы	—	—	—
K ₂ O	следы	—	—	—
Na ₂ O	следы	—	—	—
P ₂ O ₅	0,74	—	—	—
CO ₂	25,20	—	—	26,16
H ₂ O	26,40	51,82	51,88	26,78
Гигр. H ₂ O	2,18	—	—	—
	100,35	100,52	99,54	100,00

при прокаливании исчезает, сменяясь едва заметной бледно-розовой. Это, как будто, говорит в пользу битуминозной окраски минерала. С другой стороны, в этой разновидности присутствуют в незначительном количестве радиоактивные начала; активность фиолетового алюмогидрокальцита, измеренная в α -электроскопе, равна 0,0027% U₂O₈. Такого количества более чем достаточно для возбуждения окраски. В пользу радиоактивной природы окраски говорит и цвет, довольно характерный для окраски, возникающей под влиянием радиоактивных излучений. С этой точки зрения показательными являются некоторые образцы алюмогидрокальцита. В них включены желваки лимонита с активностью 0,009% U₂O₈. Эти желваки окаймлены оторочкой фиолетового алюмогидрокальцита шириной около 1 см с активностью 0,0027%, а далее идет белый, неактивный алюмогидрокальцит.

Перед паяльной трубкой алюмогидрокальцит не плавится. При прокаливании выделяет углекислоту и воду, в остатке получаются CaO и Al₂O₃. Прокаленный порошок

минерала, оставленный стоять на воздухе в течение нескольких суток, не обнаруживает никакого увеличения в весе. что указывает на то, что CaO не находится в свободном виде, но соединен с окисью алюминия в алюминат кальция. Взболтанный в холодной воде, он дает лишь слабую щелочную реакцию, но при кипячении весь кальций весьма легко и быстро переходит в раствор. Навеска минерала, проанализированная мною таким образом, дала содержание CaO в 14,87%.

В кислотах минерал растворяется весьма легко, сильно вскипая. Едкими щелочами разлагается как при нагревании, так и на холоду. При этом алюминий переходит в раствор в виде алюмината щелочи, углекислый кальций остается нерастворенным:

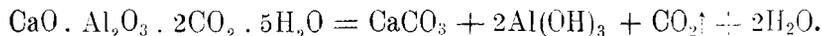


Анализ, произведенный мною таким путем, дал:

Al₂O₃ 29,16%

Прокаленный остаток (CaO, SiO₂, CuO и пр.) 19,60%

По отношению к температурным воздействиям алюмогидрокальцит также является неустойчивым; при кипячении в воде он распадается на CaCO₃ и Al(OH)₃ с выделением одной частицы углекислоты и двух частиц воды:



Навеска минерала кипятилась мною в закрытой колбе в течение одного часа. Пары и газы отводились по резиновой трубке в колбу с баритовой водой. Через некоторое время после начала кипячения в последней появилась белая муть углекислого бария. Когда образование осадка прекратилось, он был мною собран, высушен, прокален и взвешен. По количеству осевшего бария определено количество выделившейся углекислоты — 15,25%.

Принимая во внимание, что углекислый барий мог оседать и от углекислоты воздуха, опыт был мною повторен в совершенно тех же условиях с той разницей, что в колбе кипятился не порошок минерала, а чистая вода. Количество соединившейся с барием углекислоты составляло 3,82% от взятой первый раз навески минерала. Таким образом,

при кипячении минералом от веса минерала: теоретически. Конечно, этот грубый опытный способ определения не является самым точным, но все же он является показателем. Он был мною собран и тщательно исследован. Потеря от кипячения составляет 23,80%. Небольшая потеря произошла вследствие разложения минерала.

Присутствие в прокипяченном минерале окисла кальция было мною обнаружено и микроскопически. Прокисленный минерал в воде, через которую проходит углекислота. Углекислота была бы частично перейти на окисл кальция. Действительно, удалось обнаружить его при пропускании углекислоты через минерал. Двууглекислого кальция не удалось.

При рассмотрении прокипяченного минерала в нем можно было обнаружить мелкие (0,01 — 0,02 мм) ромбовидные кристаллы углекислого кальция.

В холодной воде алюмогидрокальцит разлагается, но крайне медленно. В моем распоряжении мне констатировано присутствие минерала в холодной воде в течение нескольких дней. Обнаружить присутствие минерала в холодной воде удалось только при исследовании эфиров углекислого кальция.

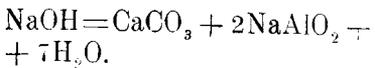
Молекулярный объем

ОПТИЧЕСКИЕ

Макроскопически разлагается минерал. Кальцит не дает, и без микроскопа он не обнаруживается. При исследовании микроскопом обнаруживается агрегат мельчайших шариков. Отдельные иголки

на воздухе в течение не-
 кивает никакого увеличения
 что CaO не находится в сво-
 окисью алюминия в алкминат
 годной воде, он дает лишь
 при кипячении весь кальций
 одит в раствор. Навеска мине-
 ю таким образом, дала содер-

оряется весьма легко, сильно
 влагается как при нагревании,
 юминий переходит в раствор
 глекислый кальций остается

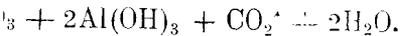


ю таким путем, дал:

. 29,16%

SiO₂, CuO и пр.) 19,60%

урным воздействием алюмо-
 еустойчивым; при кипячении
 O₃ и Al(OH)₃ с выделением
 двух частиц воды:



сь мною в закрытой колбе
 газы отводились по каучу-
 вой водой. Через некоторое
 в последней появилась
 Когда образование осадка
 собран, высушен, прокален
 севшего бария определено
 кислоты — 15,25%.

то углекислый барий мог
 ха, опыт был мною повторен
 с той разницей, что в колбе
 а, а чистая вода. Количество
 кислоты составляло 3,82%
 минерала. Таким образом,

при кипячении минералом выделено углекислоты 11,43%
 от веса минерала: теоретическое количество — 13,08%.
 Конечно, этот грубый опыт нельзя считать точным коли-
 чественным определением выделившейся углекислоты, но
 все же он является показательным. Прокипяченный порошок
 был мною собран и тщательно высушен в эксикаторе; общая
 потеря от кипячения составляла 20,30% против теорети-
 ческих 23,80%. Небольшая нехватка объясняется незакон-
 чившимся разложением минерала.

Присутствие в прокипяченном порошке свободного угле-
 кислого кальция было мною доказано как химически, так
 и микроскопически. Прокипяченный порошок взбалтывался
 в воде, через которую после этого пропускался энергичный
 ток углекислоты. Углекислый кальций при этом должен
 был бы частично перейти в раствор в виде двууглекислого
 кальция. Действительно, в отфильтрованном растворе уда-
 лось обнаружить его присутствие. Для достоверности мною
 пропускалась углекислота и через непрокипяченный порошок
 минерала. Двууглекислого кальция в растворе обнаружить
 не удалось.

При рассмотрении прокипяченного порошка под микро-
 скопом в нем можно было видеть в громадном количестве
 мелкие (0,01 — 0,02 мм в поперечнике), прекрасно обра-
 зованные ромбоздры углекислого кальция.

В холодной воде алюмогидрокальцит, повидимому, также
 разлагается, но крайне медленно. Химически такого раз-
 ложения мне констатировать не удалось. Но при рассмо-
 трении под микроскопом порошка минерала, простоявшего
 в холодной воде в течение двух недель, в нем удалось
 обнаружить присутствие незначительного количества ромбо-
 эдров углекислого кальция.

Молекулярный объем алюмогидрокальцита 150,81.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Макроскопически различных кристаллов алюмогидро-
 кальцит не дает, и без микроскопа трудно решить, является
 ли он веществом кристаллическим или аморфным. Под
 микроскопом обнаруживается, что он представляет собою
 агрегат мельчайших шариков с радиально-лучистым сло-
 жением. Отдельные игольчатые индивиды имеют размеры

от почти неразличимых в микроскоп до 0,05—0,06 мм в длину, максимум до 0,09—0,10 мм, при ширине в 0,01—0,02 мм. Ясно, что при таких размерах исследование их Федоровским методом не представляется возможным, и потому изучение оптических свойств минерала пришлось вести в сходящемся свете и притом преимущественно методом порошка, а не в шлифе. При этом следует отметить, что изучению доступны лишь натечные оолитоподобные агрегаты, в сплошных же массах индивиды настолько мелкие, что никакому изучению не поддаются.

При рассмотрении порошка минерала под микроскопом можно заметить двоякого рода разрезы индивидов: 1) сильно вытянутые индивиды с высокими цветами интерференции до III порядка включительно; погасание относительно удлинения прямое; весьма неотчетливая спайность параллельно удлинению. Знак главной зоны положительный. Получить коноскопические фигуры в этих разрезах мне не удавалось. 2) Также сильно вытянутые индивиды, но с низкими цветами интерференции — обычно серыми, I порядка, реже — до белого. Прекрасно выраженная спайность параллельно удлинению. Погасание относительно спайности косое: от 7° до 10°. Часты двойники по спайности, реже простые, чаще полисинтетические; мне случалось наблюдать до 9—10 двойниковых пластинок в одном сростке. Погасание двух систем двойниковых пластинок относительно спайности симметричное. Знак главной зоны отрицательный. В сходящемся свете эти разрезы дают прекрасные фигуры двусного минерала перпендикулярно к острой биссектрисе; след плоскости оптических осей почти перпендикулярен к удлинению индивидов. Ветви гиперболы резко изогнуты, что указывает на небольшой угол оптических осей. Эти разрезы удается наблюдать значительно реже благодаря тому, что при измельчении минерала индивиды дробятся по спайности и ложатся большей частью на спайные плоскости.

Косое погасание относительно одной спайности и прямое относительно другой заставляют отнести минерал к моноклинной сингонии. За плоскость второго пинакоида (010) надо считать плоскость неотчетливой спайности, плоскость же весьма совершенной спайности приходится считать за плоскость первого пинакоида (100). Со второй кристаллографической осью [010] совпадает ось N_p эллипсоида упру-

гости, являющаяся острой осей. Плоскость $NmNg$ с пинакоида, при чем ось Z с направлением удлинения кристалла графической осью угол $2V$ составляет угол $2V$ с перпендикуляром к пинакоиду $\perp (100)$.

Показатели преломления

N_x
 N_y
 N_z

Двупреломления

Соответственно этому, (перпендикулярно к N_p) I порядка при толщине и по первому пинакоиду (почаюют зеленые цвета III порядка индивидов в 0,02 мм. Такие виды дробятся по спайности значительно меньше, и цвет до синих II порядка, иногда I порядка.

Максимальное двупреломления, почти перпендикулярно к таким разрезов наблюдать, удалось наблюдать их в виде прямоугольными, Грани (100) образованы. Спайность незаметна. Погасание интерференции зеленовато-розовое.

Угол оптических осей, преломления по формуле $2V = -50^\circ$ до -55° .

АНАЛОГИ АЛЮМОГИДРОКАЛЬЦИТ

Алюмогидрокальцит по не является каким-либо и

коп до 0,05—0,06 мм в длину, и ширины в 0,01—0,02 мм. Индивидов исследование их представляется возможным, свойств минерала пришлось преимущественно методом. При этом следует отметить, в натечные оолитообразные массах индивиды настолько не поддаются.

минерала под микроскопом разрезы индивидов: 1) сильно и цветами интерференции погасание относительно удли- вая спайности параллельно положительный. Получить в разрезах мне не удавалось. индивиды, но с низкими цве- серыми, I порядка, реже — спайности параллельно удли- спайности косое: от 7° до 10°. реже простые, чаще поли- наблюдать до 9—10 двой- стке. Погасание двух систем ально спайности симметрич- мый. В сходящемся свете фигуры двусного минерала сектрисе; след плоскости кулярен к удлинению инди- зогнуты, что указывает на ей. Эти разрезы удается одаря тому, что при измель- тся по спайности и ло- ые плоскости.

одной спайности и прямое отнести минерал к моно- в второго пинакоида (010) ой спайности, плоскость же приходится считать за 0). Со второй кристалло- ось $N\rho$ эллипсоида упру-

гости, являющаяся острой биссектрисой угла оптических осей. Плоскость $NmNg$ совпадает с плоскостью второго пинакоида, при чем ось Nm почти совпадает с направле- нием удлинения кристалла, составляя с третьей кристалло- графической осью угол около 10°. Такой же угол соста- вляет ось Ng с перпендикуляром к плоскости первого пинакоида $\perp (100)$.

Показатели преломления алюмогидрокальцита таковы:

$$Ng = 1,570$$

$$Nm = 1,553$$

$$N\rho = 1,485$$

$$\text{Двупреломление: } Ng - Nm = 0,017$$

$$Nm - N\rho = 0,068$$

$$Ng - N\rho = 0,085$$

Соответственно этому, разрезам по второму пинакоиду (перпендикулярно к $N\rho$) отвечают серовато-белые цвета I порядка при толщине индивидов в 0,015 мм. Разрезам по первому пинакоиду (почти перпендикулярно к Ng) отвечают зеленые цвета III порядка при максимальной толщине индивидов в 0,02 мм. Так как по этому направлению инди- виды дробятся по спайности, то толщина их обычно зна- чительно меньше, и цвета интерференции спускаются до синих II порядка, иногда до оранжево-желтых I по- рядка.

Максимальное двупреломление должно получаться в раз- резах, почти перпендикулярных к удлинению. В порошке таких разрезов наблюдать, конечно, не приходится, но мне удалось наблюдать их в шлифе. Эти разрезы предста- вляются прямоугольными, несколько вытянутыми по $N\rho$. Грани (100) образованы хорошо, (010) несколько хуже. Спайность незаметна. Погасание прямое. Цвета интерфе- ренции зеленовато-розовые высших порядков.

Угол оптических осей, вычисленный по величине дву- преломления по формуле: $\sin^2 V = \frac{Ng - Nm}{Ng - N\rho}$, равен $2V = -50^\circ$ до -55° .

АНАЛОГИ АЛЮМОГИДРОКАЛЬЦИТА.

Алюмогидрокальцит по своему химическому составу не является каким-либо исключением среди прочих мине-

ралов. Минералы аналогичного состава были известны уже давно.

В 1874 г. Гаррингтоном¹⁾ был описан водный карбонат натрия и алюминия, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, давсонит, найденный В. Давсоном в Канаде. В 1881 г. этот минерал был описан Фриделем²⁾ из Тосканы и в 1892 г. Кюри и Фламаном³⁾ из Алжира. Аналогичный по составу свинцовый минерал, дундазит, $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, был описан Петтером⁴⁾ в 1893 г. из Тасмании и Приором⁵⁾ в 1906 г. из Уэльса. Алюмогидрокальцит является третьим членом этой своеобразной группы углекислых соединений, которую можно назвать группой давсонита. Однако еще до открытия последнего, в 1862 г., Дж. Х. и Г. Гладстоны⁶⁾ (J. H. и G. Gladstone) описали под именем говита (hovite) карбонат кальция и алюминия, встреченный в самой тесной смеси с коллиритом в виде примеси в нем. В сколько-нибудь чистом виде говит выделен не был, и потому ни физические, ни химические его свойства не могли быть изучены. О существовании его авторы предполагали лишь на основании того, что анализы некоторых образцов коллирита давали содержание углекислоты вдвое больше, чем ее требовалось для насыщения примешанного кальция. В существовании такого минерала авторы сомневались и сами, позднейшие же авторы Дана, Грехэм (Dana, Graham), Самойлов определенно считали, что говит есть не что иное, как смесь кремнекислого алюминия с двууглекислым кальцием.

Канадский давсонит был найден в трещинах трахита, образующего дайка в трентонском известняке. Тосканский давсонит встречен в песчанике совместно с кальцитом, доломитом, пиритом, киноварью и флюоритом.

По некоторым свойствам он приближается к алюмогидрокальциту, образуя вытянутые игольчатые кристаллы, принадлежащие, однако, ромбической сингонии. В таких же формах встречается и дундазит.

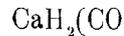
ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.

Вопрос о химической структуре минералов группы давсонита является крайне интересным вопросом минеральной химии, до сих пор, к сожалению, не получившим

сколько-нибудь обоснованного ответа. Было дано много гипотез, но в равной мере гипотезы являются вопросом о возмозможности существования алюминия, т.-е. вопрос о возможности существования углекислоты с алюминием в валентным (Na) или дву-

валентным (Na) или двувалентным (Ca) и т.д. Как двууглекислого кальция в свободном состоянии. Частицы углекислоты не выделяются. Двууглекислый кальций не выделяется, но алюминия, если только в состоянии кипения также разлагается.

Удовлетворительный гидрокальцит может дать кривую нагревания, но менее определенные В. В. Черных в лаборатории, что при опыте для данного минерала те же кривые не вполне отчетливы. Первая остановка начинается, вторая остановка до 500°. И, наконец, третья задержка слишком неясно, чтобы быть деленно. В. В. Черных при более низкой температуре более отчетливой кривой. Уже некоторые указания о молекуле гидраргиллита. в алюмогидрокальците при нагревании карбоната алюминия в сторону. В этом следовало бы писать так



Формула дундазита



состава были известны уже

и ¹⁾ был описан водный карбонат $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, давсонит в Канаде. В 1881 г. этот минерал ²⁾ из Тосканы и в 1892 г. в Австралии. Аналогичный по составу минерал $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, был описан из Тасмании и Приором ⁵⁾ в Австралии. Роккальцит является третьим минералом группы углекислых соединений, известным в природе, подобно давсониту. Однако еще в 1881 г. Дж. Х. и Г. Гладстоны ⁶⁾ под именем говита (hovite) описали минерал, встреченный в самой тесной смеси с давсонитом. В сколько-нибудь чистом виде он не был, и потому ни физические свойства не могли быть изучены. Предполагали лишь на основании анализа некоторых образцов коллирита, что его формула вдвое больше, чем ее формула для окисленного кальция. В существовании минерала сомневались и сами, описавшие его Грехэм (Dana, Graham), и другие исследователи, считая, что говит есть не что иное, как окисленный алюминия с двууглекислым кальцием.

Говит найден в трещинах трахита, в смеси с окисленным известняком. Тосканский говит встречается совместно с кальцитом, кварцем и флюоритом.

Говит приближается к алюмогидрокарбонату кальцита, кристаллы, призматической сингонии. В таких же

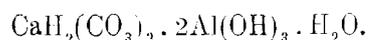
СТРУКТУРА.

В структуре минералов группы давсонита основным вопросом минералогического исследования, не получившим

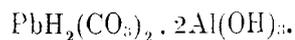
сколько-нибудь обоснованного решения. Для давсонита давалось много структурных формул, но все они являются в равной мере гипотетическими. Основным вопросом здесь является вопрос о возможности существования карбоната алюминия, т.-е. вопрос о том, связана ли одна частица углекислоты с алюминием, или обе они связаны с одновалентным (Na) или двухвалентным (Ca, Pb) металлом.

Как двууглекислого кальция, так и карбоната алюминия мы в свободном состоянии не знаем. Факт выделения одной частицы углекислоты при кипячении ничего не доказывает. Двууглекислый кальций должен при кипячении эту частицу выделять, но вполне вероятно, что и карбонат алюминия, если только таковой может существовать, при кипячении также разлагается.

Удовлетворительный ответ на вопрос о структуре алюмогидрокарбоната может дать только кривая его обезвоживания. Кривая нагревания может дать только некоторые указания, но менее определенные. Такая кривая была получена В. В. Черных в лаборатории Горного Института. Благодаря тому, что при опыте была взята слишком высокая для данного минерала температура (1000°), кривая получилась не вполне отчетливая. Все же ясно видно, что первая остановка начинается при $180^\circ - 190^\circ$. При 350° намечается вторая остановка, при чем выделение воды продолжается до 500° . И, наконец, при $740^\circ - 800^\circ$ как будто намечается третья задержка, но на кривой она выражена слишком неясно, чтобы о ней можно было говорить определенно. В. В. Черных предполагает повторить опыт при более низкой температуре (800°) с целью получения более отчетливой кривой. Но и полученная кривая дает нам уже некоторые указания. Остановка в $180^\circ - 190^\circ$ соответствует молекуле гидраргиллита. Если действительно эта молекула в алюмогидрокарбонате присутствует, то вопрос о существовании карбоната алюминия решается скорее в отрицательную сторону. В этом случае формулу алюмогидрокарбоната следовало бы писать так:



Формула дундазита была бы:



Для давсонита такой формулы написать нельзя, так как в нем не хватает воды для соединения всего алюминия в молекулу гидраргиллита, а только для молекулы диаспора. Но выделение воды в давсоните начинается также при 180°, что указывает на присутствие и в его составе молекулы гидраргиллита. Так как не весь алюминий в нем может быть соединен в эту молекулу, то надо предполагать, что часть его находится в другом соединении.

Но, повторяю, только кривые обезвоживания, полученные для всех трех минералов, могут окончательно решить вопрос об их химической структуре.

ГЕНЕЗИС.

В смысле выяснения условий генезиса алюмогидрокальцит находится в особо благоприятных условиях как по обилию материала, так и по его наглядности. Наиболее обычный путь его образования в природе — это изменение аллофана известковисто-углекислыми водами. На многочисленных образцах можно прекрасно проследить все последовательные стадии этого изменения. Сначала алюмогидрокальцит по тонким, едва заметным трещинам проникает в аллофан. Затем карбонатизация аллофана проникает все дальше в стороны от трещин (рис. 1 и 2), и он принимает пестельчатую структуру (рис. 3), несколько напоминающую под микроскопом структуру разлагающегося оливина. Затем алюмогидрокальцит начинает преобладать над аллофаном, и, наконец, среди сплошной массы алюмогидрокальцита можно заметить лишь небольшие кусочки аллофана. Значительно реже это изменение происходит не от трещин, но из отдельных центров, рассеянных равномерно по всей массе аллофана (рис. 4 и 5); в таком случае различные пробы, взятые от одного куска, дадут совершенно одинаковое содержание в аллофане Са и CO₂, и неоднородность такого разлагающегося аллофана может быть доказана лишь микроскопически.

Процесс, который при этом происходит, можно выразить схематически следующим химическим уравнением:

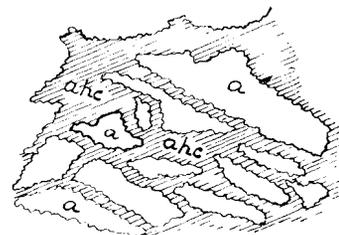
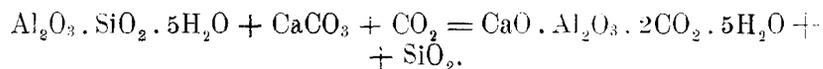


Рис. 1. Превращение по трещинам аллофана в алюмогидрокальцит. × 100

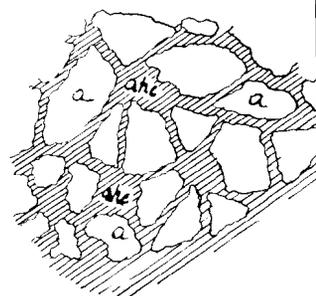


Рис. 3. Пестельчатая структура аллофана. × 100

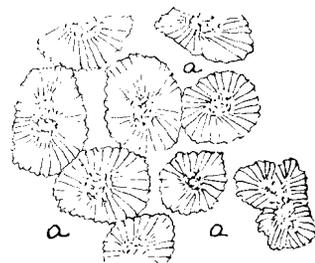


Рис. 5. Сферолиты алюмогидрокальцита, развившиеся в аллофане. × 100

Обозначения:

формулы написать нельзя, так как соединения всего алюминия только для молекулы диаспора. Процесс начинается также при действии и в его составе молекула не весь алюминий в молекулу, то надо предполагать, что в этом соединении. Такие обезвоживания, полученные могут окончательно решить задачу.

ИС.

Процесс генезиса алюмогидроксида в благоприятных условиях как о его наглядности. Наиболее в природе — это изменение слезными водами. На многочисленно проследить все последования. Сначала алюмогидроксида трещинам проникает аллофан проникает все (рис. 1 и 2), и он принимает форму, несколько напоминающую тагающего оливина. Затем преобладать над аллофаном, массы алюмогидроксида кусочки аллофана. Знает происходит не от трещин, а равномерно по всей поверхности, в таком случае различные условия, дадут совершенно одинаковые, и неоднородность может быть доказана лишь

происходит, можно выражением химическим уравнением:

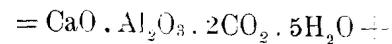


Рис. 1. Превращение по трещинам аллофана в алюмогидрокальцит. $\times 100$

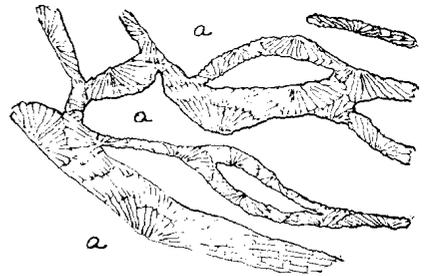


Рис. 2. Превращение аллофана в алюмогидрокальцит. $\times 100$

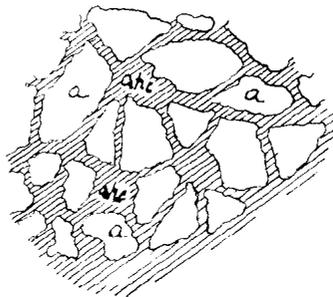


Рис. 3. Петельчатая структура аллофана. $\times 100$

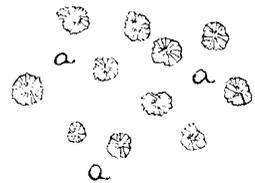


Рис. 4. Развитие алюмогидрокальцита в аллофане из отдельных центров кристаллизации. $\times 100$

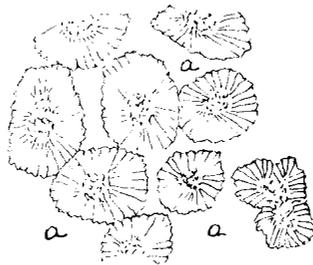


Рис. 5. Сферолиты алюмогидрокальцита, развившиеся в аллофане. $\times 100$

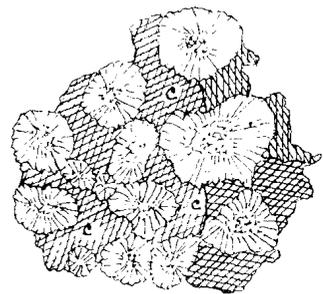


Рис. 6. Замещение кальцита алюмогидрокальцитом. $\times 100$

Обозначения: а — аллофан.
alc — алюмогидрокальцит.
с — кальцит.

Как видно из уравнения, для такого превращения необходимо присутствие не только углекислого кальция, но и избытка углекислоты, которая вытесняет из аллофана кремнекислоту. Можно было бы ожидать выделения этой последней здесь же в виде опала, но никаких следов этой кремнекислоты в месторождении не имеется ни в виде опала, ни в виде халцедона, ни в виде каких-либо силикатов, более поздних, нежели алюмогидрокальцит.

Если мы сравним молекулярные объемы алюмогидрокальцита (150,81) и аллофана (135,05), то увидим, что при этом превращении около 10% Al_2O_3 должно выноситься. Если принять во внимание, что алюмогидрокальцит является сильно пористым, то вынос алюминия будет еще больше.

Другой путь образования алюмогидрокальцита — это изменение кальцита. Его можно было наблюдать сравнительно редко и лишь в нижней части месторождения. Здесь местами рядом с черным аллофаном встречался кристаллический известняк фиолетового цвета. При качественном химическом испытании он давал значительное содержание алюминия. Шлиф, приготовленный из этого известняка, показал, что он состоит преимущественно из алюмогидрокальцита, замещающего кальцит (рис. 6). Местами видны остатки этого последнего, и алюмогидрокальцит в них врастает.

На этих же образцах можно видеть и макроскопически превращение белого кристаллического кальцита в рыхлый белый же алюмогидрокальцит, среди которого видны отдельные спайные плоскости кальцита. При этом превращении происходит значительный вынос кальция ($\frac{150,81-36,70}{150,81} \cdot 100 = 75,59\%$).

О том, каков химический состав растворов, вызвавших такое превращение, и в каком виде в них находился алюминий, судить нет данных.

Наконец, третий путь образования алюмогидрокальцита — это свободное выделение из водных растворов. При этом образуются оолитоподобные натечные формы минерала.

Допускать для образования алюмогидрокальцита наличие каких-либо гидротермальных процессов, повышенной температуры или давления, нет никакой надобности. Наоборот, все говорит против такого предположения. Алюмогидрокальцит образовался после аллофана, фольбортита, азурита,

малахита — типичных при мы видели выше, алюмолагается, и потому образованием невероятным. Наконец, и ствовало бы образованию ным объемом. Главным образованием алюмогидрок в известковистых растворах чне алюминиевых минералов легко подвергаться карбонизации. Минералом является аллопроисходит в этом месторождении в течение времени.

Я. В. Самойлов, оп. Рязанской губ., останавливается постоянно наблюдающейся в аллофанах и некоторых других месторождениях предположение, „не спосодержанием SiO_2 (аллофан) при этом выпадении бивиде гелем и что только в таком случае происходит образование геля с меньшим содержанием углекислоты часто не происходит и дальнейшее выпавшего геля. Остатки алюминия, присоединяя бикарбонат, дает алюмогидрокальцит. сказать пока нельзя.

Предположение Я. В. Самойлова о том, что бонат кальция присутствующий в водном состоянии может выделиться, кажется более вероятным, чем предположение, что это не всегда, то в большинстве месторождений аллофанов не как бикарбонат кальция, и, таким образом, аллофан. Нахождение алло-

ения, для такого превращения не только углекислого кальция, которая вытесняет из аллофана, но никаких следов этой не имеется ни в виде а, ни в виде каких-либо сили- кулярные объемы алюмогидро- на (135,05), то увидим, что при 0% Al_2O_3 должно выноситься. то алюмогидрокальцит является алюминия будет еще больше. алюмогидрокальцита — это можно было наблюдать сравни- ей части месторождения. Здесь аллофаном встречался кристалли- го цвета. При качественном вал значительное содержание ный из этого известняка, пока- ственно из алюмогидрокаль- ис. 6). Местами видны остатки рокальцит в них вырастает. о видеть и микроскопически ческого кальцита в рыхлый среди которого видны отдель- та. При этом превращении кальция $(\frac{150,81-36,70}{150,81} \cdot 100 =$

став растворов, вызвавших в виде в них находился алю- ния алюмогидрокальцита — ных растворов. При этом ные формы минерала. омогидрокальцита наличие цессов, повышенной тем- сой надобности. Наоборот, положения. Алюмогидро- на, фольбортита, азурита,

малахита — типичных продуктов поверхностных вод. Как мы видели выше, алюмогидрокальцит горячей водой разлагается, и потому образование его из горячих вод является невероятным. Наконец, и повышенное давление не способствовало бы образованию минерала с большим молекулярным объемом. Главными условиями, необходимыми для образования алюмогидрокальцита, являются: 1) присутствие в известковых растворах избытка углекислоты и 2) наличие алюминиевых минералов, способных более или менее легко подвергаться карбонатизации; в данном случае таким минералом является аллофан. Процесс его карбонатизации происходит в этом месторождении, повидимому, и в настоящее время.

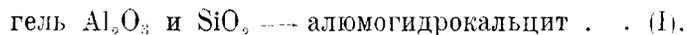
Я. В. Самойлов, описывая аллофан из д. Барановки, Рязанской губ., останавливает свое внимание на почти постоянно наблюдающейся примеси двууглекислого кальция в аллофанах и некоторых коллиритах. Он высказывает предположение, „не способствует ли нахождение бикарбоната кальция выпадению геля с относительно меньшим содержанием SiO_2 (аллофан, коллирит)“. Он считает, что при этом выпадении бикарбонат кальция адсорбируется гелем и что только в таком виде он и может существовать.

Опыты Х. Штремма (H. Stremme) показали, что присутствие в растворе свободной углекислоты понижает растворимость $Al(OH_3)$ и повышает растворимость SiO_2 , т. е. в углекислых растворах действительно должны выпадать гели с меньшим содержанием SiO_2 . Повидимому, действие углекислоты часто не ограничивается только этим, но происходит и дальнейшее растворение кремнекислоты уже выпавшего геля. Остающаяся при этом гидроокись алюминия, присоединяя бикарбонат кальция и частицу воды, дает алюмогидрокальцит. Что способствует такой реакции, сказать пока нельзя.

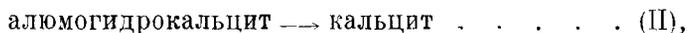
Предположение Я. В. Самойлова о том, что бикарбонат кальция присутствует в аллофанах в адсорбированном состоянии может вызывать некоторое сомнение. Мне кажется более вероятным предположение, что он, если не всегда, то в большинстве случаев присутствует в аллофанах не как бикарбонат кальция, а в составе алюмогидрокальцита, и, таким образом, является более поздним, нежели аллофан. Нахождение алюмогидрокальцита в аллофане

указывает на то, что как при выпадении геля, так и в дальнейшем характер растворов не менялся, т.е. они были богаты избытком углекислоты.

В присутствии углекислоты мы имеем реакцию:



С другой стороны, выше мы видели, что не только в горячей, но и в холодной воде алюмогидрокальцит разлагается с образованием кальцита. Отсюда второй процесс:



идущий при недостаточном содержании углекислоты в растворах.

Чем интенсивнее идет процесс (I), тем больше накапливается алюмогидрокальцита, и при благоприятных условиях весь силикат может перейти в алюмогидрокальцит. При недостаточном содержании углекислоты идет реакция (II), и алюмогидрокальцит разрушается. При определенных физико-химических условиях количество алюмогидрокальцита может оставаться и без перемен, и чем больше его накопилось, тем больше нужно содержание углекислоты в растворах для поддержания равновесия.

Если обратимся к аналогам алюмогидрокальцита, то для давсонита условия образования не являются ясными. Дундазиту же, мне кажется, можно приписать совершенно аналогичный способ образования, принимая во внимание, что он встречается в той же самой поверхностной зоне в самом тесном парагенезисе с аллофаном и церусситом в одном случае, с джибситом и церусситом в другом случае. Говит также встречается в тесной смеси с коллиритом, образующим жилы среди мела, давшего материал для кальция и углекислоты.

ИСКУССТВЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ.

Для искусственного воспроизведения алюмогидрокальцита мною было испробовано пять способов:

1) Свежеосажденную гидроокись алюминия я взбалтывал в растворе двууглекислого кальция и пропускал ток углекислоты. Результатов не получилось.

2) Раствор двууглекислого алюмината натрия и выпала гидроокись алюминия.

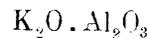
3) Мелкий порошок алюминия в воде и пропускал ток углекислоты.

4) Раствор двууглекислого хлористого алюминия. Углекислоты не оказывал никакого влияния. Щелочи вызывали выпадение осадка.

5) Тонко истолченный порошок алюминия в растворе двууглекислого кальция. Через несколько недель при ежедневном пропускании углекислоты. По испытанию порошок не изменился.

Таким образом, ни один из способов не дал желаемого результата. Это, конечно, не означает, что они являются непригодными для получения алюмогидрокальцита. Возможно, что при другой температуре и в течение более длительного времени. Возможно, что при другой температуре и в течение более длительного времени. Наиболее надежными способами из этих способов и дали возможность получения алюмогидрокальцита. Никак в природе.

Опыты искусственного получения алюмогидрокальцита проводились неоднократно, так как было получено соединение калия.



Дж. Х. и Г. Гладстон обнаружили, что им удалось получить соединение алюминия с двойным количеством калия, но, к сожалению, они не получили безводное соединение, и каким путем, сухим или

и выпадении геля, так и
ров не менялся, т.-е. они
поты.

мы имеем реакцию:

гидрокальцит . . . (I).

мы видели, что не только
де алюмогидрокальцит раз-
та. Отсюда второй процесс:

ьцит (II),

ержании углекислоты в ра-

цесс (I), тем больше нако-
и при благоприятных усло-
йти в алюмогидрокальцит.
углекислоты идет реакция
шается. При определенных
количество алюмогидрокаль-
еремен, и чем больше его
о содержание углекислоты
равновесия.

люмогидрокальцита, то для
не являются ясными. Дун-
но приписать совершенно
я, принимая во внимание,
самой поверхностной зоне
с аллофаном и церусситом
и церусситом в другом
я в тесной смеси с колли-
и мела, давшего материал

ПОЛУЧЕНИЕ.

зведения алюмогидрокаль-
ть способов:

ись алюминия я взбалтывал
ция и пропускал ток угле-
илось.

2) Раствор двууглекислого кальция я сливал с раство-
ром алюмината натрия и пропускал ток углекислоты.
Выпадала гидроокись алюминия.

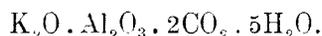
3) Мелкий порошок алюмината кальция я взбалтывал
в воде и пропускал ток углекислоты. По истечении двух
суток порошок содержания углекислоты не обнаруживал.

4) Раствор двууглекислого кальция сливался с раство-
ром хлористого алюминия. Осадка не выпадало. Ток угле-
кислоты не оказывал никакого действия. Аммиак и е-кие
щелочи вызывали выпадение $Al(OH)_3$.

5) Тонко истолченный порошок аллофана взбалтывался
в растворе двууглекислого кальция и стоял в течение трех
недель при ежедневном пропускании через него углекислоты.
По испытании порошок не обнаруживал содержания угле-
кислоты.

Таким образом, ни один из пяти способов не дал благо-
приятного результата. Это, однако, не означает, что все
они являются непригодными. Этим вопросом я занимался
лишь попутно, и все опыты производились мною при ком-
натной температуре и в течение сравнительно короткого
времени. Возможно, что при несколько повышенной тем-
пературе и в течение более долгого времени некоторые
из этих способов и дали бы благоприятные результаты.
Наиболее обнадеживающим способом является пятый способ
получения алюмогидрокальцита тем путем, каким он воз-
никает в природе.

Опыты искусственного получения давсонита, произво-
дившиеся неоднократно, также результатов не давали. Для
калия было получено соединение состава:



Дж. Х. и Г. Гладстоны при описании говита упо-
минают, что им удалось получить карбонат кальция и алю-
миния с двойным количеством углекислоты против кальция,
но, к сожалению, они не указывают, было ли это водное
или безводное соединение, какому составу оно ствечало
и каким путем, сухим или мокрым, было получено.

ЛИТЕРАТУРА.

1) B. J. Harrington. Can. nat. New. series. VII, 6, p. 305. 1874. (N. JB. Min. etc. 1875, 91). Can. nat. New. series. X, 2, p. 84, 1881.—
2) C. Friedel. Bull. Soc. Min. 4, 28 (Jan.) 1881. M. Chapter. Ibid. 4, 155 (June). 1881.—3) J. Curie et G. Fiamand. Ann. fac. sc. de Marseille, II, 2, p. 49—50, 1892.—4) W. F. Petterd. Katalog der Mineralien Tasmaniens. 1896. (Z. für Kryst. 31, 199. 1899.) Pap. and Proc. of the Roy. Soc. of Tasmania, for 1893—1894, p. 26. 1900—1901, p. 51; 1902—1903, p. 22.—
5) The Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. Vol. XIV (1904—1907). 1907. № 65. May 1906, p. 167—169. G. T. Prior. Dundasite from North Wales.—6) Phil. Mag. and Journ. of Science. Vol. XXIII. Fourth series. January—June 1862, p. 461—466. LXIII.—7) Изв. Имп. Ак. Наук. 1915, стр. 197—204. Я. В. Самойлов и Н. И. Червяков. Об аллофане из дер. Баравовки, Скопинского у., Рязанской губ., и адсорбционных минералах.—8) H. Stremme. Ueber Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit. Centralblatt für Min., Geol. und Pal. 1908. S. 622, 661.—9) Doelter. Handbuch der Mineralchemie. B. I. 1912. S. 204—205. Там же указана вся литература по этому вопросу. Полная сводка по давсониту находится у R. P. D. Graham'a: Proc. and Trans. of the Royal Soc. of Canada. Third series. Vol. II, 1908. Sect. IV. P. 165—177. Также у Doelter'a: Handbuch der Mineralchemie. B. I. 1912. S. 203—205. Там же кратко о дундазите, S. 521.

Summary.

Alumohydrocalcite, a new species, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

White, yellowish, violet.

Hardness = 2,5. Density 2,231.

Before the blow-pipe infusible. Easily dissolves in acids with effervescence. Also dissolves partially in alkali.

The needle-shaped crystals formed under the microscope fine spherulites.

Syngony—monoclinic.

Forms observed: (100) and (010).

Cleavage || (100) perfect and || (010) less perfect.

Birefringence very strong:

$$\gamma - \alpha = 0,085; \beta - \alpha = 0,068; \gamma - \beta = 0,017.$$

The refractive index:

$$\alpha = 1,485; \beta = 1,553; \gamma = 1,570.$$

$$\angle [001] \text{ with } \perp \text{ axial plane} = 10^\circ.$$

$$\text{Acute bisectrix } \perp (010).$$

$$2V = -50^\circ \text{ to } -55^\circ.$$

О гипсе и ангидрите
казанского яруса в

Б. п.

С

Sur le gypse et l'anhydrite
Kasanien dans le

Par V.

Av

Занимаясь с 1918 г. и
вых пород, слагающих верх
в окрестностях г. Казани с
митов, я нашел, что в сви
горизонты казанского и
ярусов в этом районе, заклю
чество гипса, который обра
или целые пласты, или п
пластовых и секущих жил.

Форма залегания гипса
являются частью отложения
щими их доломитовыми пор
представляют образования э

Поэтому для решения
шлое заняться также изуч
было считать сингенетическ
щими.

Однако при более дета
вого берега р. Волги в окр
что часть тех гипсов, котор