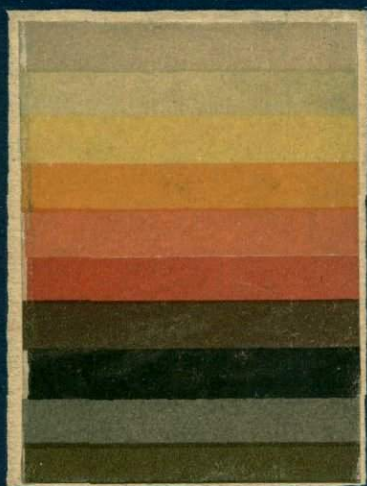


АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АКАД. А.Е. ФЕРСМАН

...

# ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

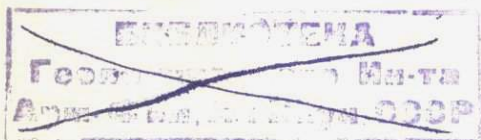
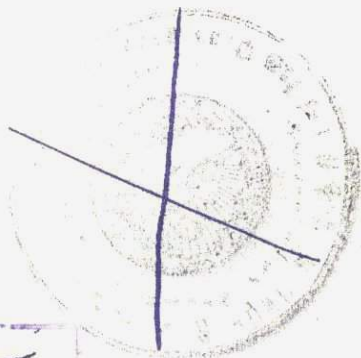
А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р

СЕРИЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ

549  
ф 43

Акад. А. Е. ФЕРСМАН

# ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА 1936 ЛЕНИНГРАД



Полное собрание сочинений  
И. П. Павлова  
Том I  
Печатано по распоряжению Академии Наук СССР

Непременный секретарь академик Н. ГОРБУНОВ

Технический редактор О. Н. Персиянинова      Корректор Л. Г. Афанасьев

Сдано в набор 25/VI 1936 г.      Подписано к печати 15/X 1936 г.      Формат 62 × 94/16.  
Объем 10 п. л. и 1 вклейка В 1 п. л. 46 000 печ. зн. Тираж 8000 экз. Уполн. Главлита В-46795.

АНИ № 289, Заказ № 2896.

1-я Образцовая типография Органа РСФСР треста „Полиграфкинг“. Москва, Валуев, 28.

«Широко распространяет химия  
руки свои в дела человеческие, слу-  
шатели!»

М. ЛОМОНОСОВ

В начале этого года Надежда Константиновна Крупская обратилась к Академии Наук и к ряду ученых с просьбой писать популярные научные книги. В это время я увлекался идеями энергетики природных соединений и среди отдельных свойств вещества, связанных с электрическими полями атомов, изучал связь окраски минералов с их химическим составом и происхождением.

Я решил написать популярную книгу о таком простом вопросе, как цвета горных пород и минералов, но должен стократно сознаться — она мне не удалась; вместо доступного и захватывающего по красоте красок очерка о цвете и самоцветах я написал полунаучный трактат. В нем и большие специалисты минералоги и геохимики найдут для себя кое-что новое и во всяком случае увидят попытку осветить хорошо известные им явления и эмпирические законы с новых точек зрения. Я думаю, что и наши молодые ученые смогут из этой книжки почерпнуть много нового и для них, вероятно, неожиданных положений. Особенно внимательно должен подумать над ней геохимик — разведчик, полевой исследователь, — для которого именно окраска минерала является первым признаком находки месторождения полезного ископаемого и «опытный глаз» которого дороже всего!

Но если даже эта книга попадет в руки мало подготовленного читателя и он ее осилит до конца, то все же, я думаю, в нем возникнет ряд мыслей и он убедится, что не спроста мел — белый, уголь — черный, а ржавчина — красно-бурая. Действи-



тельно, почему земля и грязь — землистого цвета, а соль — чистая, белая, прозрачная?

Читатель все-таки узнает, что окраска минералов и земли, камней связана прочными и многочисленными нитями с тем, что составляет основу окружающей нас природы, — с теми электромагнитными клубками, которые мы называем а т о м о м. Такие атомы или не обладают свободным электрическим зарядом или заряжены: одни — положительным, другие — отрицательным, и эти заряженные частицы носят название и о н о в, мигрирующих в земной коре. Из них строятся химические соединения — кристаллы, не только те, которые мы видим в больших чистых массах горного хрусталя и каменной соли, но и те своеобразные кристаллические, подвижные, колеблющиеся постройки, из которых состоят и жидкости и газы, наша вода и нефть. Но когда электромагнитные колебания света проникают в эти замечательные постройки своими волнами, в тысячу раз большими, чем сама сеточка, из которой сложены наши кристаллы, тогда рождается из белого света волны окраска. Если сеточка симметрична, а постройки прочны и сами по себе не заряжены электричеством, световая волна спокойно проходит через кристалл: белый прозрачный лед, горный хрусталь и стекло нам говорят об этом. Но если только наша мельчайшая решетка с узлами, в которых сидят еще меньшие ионы в стомиллионные доли ( $10^{-8}$ ) сантиметра, некрепка, несимметрична, отдельные части самих атомов смещены, то горе такому кристаллу, горе белому лучу света! Волна не сможет пройти безнаказанно, она потеряет часть своих колебаний и, значит, часть своих цветов; часть ее спектра окажется захваченной внутри кристалла и пойдет на химические реакции, на зарядку или перезарядку отдельных частей атома или просто на его нагревание. И наш глаз, этот величайший по значению и тончайший по анализу орган восприятия мира, увидит кристалл ярко окрашенным в дополнительные цвета.

Еще очень многое нам неясно в этой картине, еще только начинаем мы понимать смысл зеленого цвета малахита и природу красного рубина, еще ряд сложнейших вопросов, самых сложных современных теорий волновой механики стоит на нашем дальнейшем пути, а среди них величайшая проблема техники: почему кусок соли прозрачен, как чистейшая вода, а кусок стали сверкает серыми металлическими тонами, отбрасывая или уничтожая целиком солнечный луч?

Одно мы знаем и в этом уверены: нам мало сейчас з п а т ь явления природы, нам надо их п о н и м а т ь и о б ъ я с н я т ь. Нам надо нашу старую описательную науку переключить на новые рельсы углубленного научного объяснения, а нашу заслуженную описательную минералогию превратить в новую отрасль физики и химии твердого вещества — в условиях природы.

Моя книжка — есть попытка написать главу из этой минералогии будущего и показать на ее примере, как интересны и значительны будут отдельные наблюдения и факты природы, когда с точностью наблюдения натуралиста соединится глубокий анализ физика и химика.

Это ведь путь, предсказанный и завещанный нам М. Ломоносовым, когда он говорил:

«Из наблюдения устанавливать теорию, чрез теорию исправлять наблюдение».

«Вот каковы земные недра; вот слои, вот прожилки других материй, кои произвела в глубине натура... пускай примечают их разное положение, цвет, тягость, пускай употребляют в размышлении совет от математики, от химии и общий от физики».

Это и есть тот путь, по которому ступают сейчас еще несмелыми шагами молодые науки геохимия и кристаллохимия на основе гармонического сочетания новых физических и химических идей с минералогическим фактом.

К этому сочетанию точного наблюдения, зоркому глазу, к наблюдению, связанному с мыслью, анализом, критикой, сопоставлением и синтезом, я хочу призвать наши молодые силы.

Из тонких наблюдений, из глубоких переживаний фактов рождается и мысль и теория: начиная с яблока, упавшего перед Ньютоном, лазури Средиземного моря, открывшего индусскому ученому Раману одну из глубочайших страниц строения молекулы (1922), с ярких переливов северных сияний, наметивших еще в мальчике Михаиле Ломоносове зачаток великих идей об атмосферном электричестве... таких примеров не перечесать.

Наблюдай, наблюдай, продумывая и переживая!

Акад. А. Е. Ферман

24/III 1936 г.

Санаторий «Барвиха».

## 1. ВВЕДЕНИЕ: ЗНАЧЕНИЕ ОКРАСКИ В МИНЕРАЛОГИИ

«Во всяком случае между образованием минерала и его окраской имеются прочные генетические связи».

ДЁЛЬТЕР. 1910

«Красота красок, равно как замечательное разнообразие химического поведения элементов — в большинстве случаев вызвано поляризацией (деформацией) ионов».

К. ФАЙНС. 1923

Мой очерк посвящен проблеме окраски, в той глубокой и привлекательной установке, которую наметил еще 15 лет тому назад мюнхенский физик и физико-химик К. Файнс, ныне изгнанный из Германии и начинающий новую жизнь в сложных условиях современной Польши.

Я хочу на примере красок природных соединений показать, как своеобразно и реально претворяются глубочайшие законы строения атомов и их энергии в таком обыденном и хорошо всем известном явлении, как окраска минералов, горных пород, солей, почв, драгоценных камней.

Мы так свыклись в жизни и даже в науке с понятием об этой окраске, что забыли о том, что в сущности совсем еще не разобрались в ее причинах, привыкли считать железный колчедан золотистым металлическим камнем, циркон — бурым или буро-красным, каменную соль — белой, окислы трехвалентного железа — бурыми или коричневыми, что в нашей минералогической работе в последнее время мы даже не ставили себе вопроса, а почему это так, почему, действительно, окись железа всегда буро-красная, а турмалины и бериллы пестрой изменчивой окраски, почему медный купорос и его раствор всегда синий, а когда купорос выветрится и потеряет свою воду, он делается белым?

Между тем окраска минералов и пород является одним из замечательнейших и характернейших признаков природных соединений. Ее значение, во-первых, — в диагностике, определении минералов, так как все наше знание и опыт



минералога основывается прежде всего на учете окраски; так, увидев на скале сине-зеленые потеки, минералог правильно делает заключение о рудах меди (или отчасти никеля), а по белым цветам говорит о растворимых солях щелочей с галоидами или комплексными кислородными кислотами. Но тонкий глаз минералога-геохимика идет еще много дальше этих эмпирических выводов описательной минералогии; он знает, что цвет данного минерала нередко изменчив в зависимости от условий образования и что, как правило, интенсивность окраски минерала слабеет с падением температуры его образования; так, он знает, что темнобурые, почти черные кристаллы оловянного камня связаны с высокими температурами в горячих газовых скоплениях (пневматолитах) и что по мере охлаждения кристаллы выпадают более светлыми, желтеют или даже приобретают зеленоватую окраску. Опытный минералог по цвету минерала делает, таким образом, очень важные выводы об условиях образования камня, но еще больше — его зоркий глаз позволяет отличить окраски минералов из разных месторождений, и неуловимые оттенки цвета, густоты тона, блеска позволяют его опыту по одному образцу говорить о том, откуда образец, т. е. восстанавливать прошлое минерала и его географию.

Но окраска химических соединений играет не меньшую роль тогда, когда минералог хочет химическим путем или перед паяльной трубкой проверить свое определение и доказать присутствие того или иного металла в минерале. Цвета налетов на угле, хорошо знакомые всем обучающимся минералогии, в сущности дают минералогу верное и легкое средство для диагностики, и хотя в общем они много слабее, чем окраска тех же природных окислов тем не менее они играют огромную практическую роль.

Окраска минералов сыграла большую роль в установлении основных законов кристаллизации в горных породах; так, отец современной петрографии Г. Розенбуш придавал очень большое значение морфологическим правилам и установил такую закономерность кристаллизации, отклонения от которой он считал «противоречащими здравому смыслу»: «сначала кристаллизуются темные руды и окрашенные минералы, потом бесцветные». Сейчас мы знаем, что это эмпирическое правило вообще не только действительно оправдывается в большинстве случаев, но и может



быть теоретически объяснено; вместе с тем мы знаем и теоретически совершенно ясно выяснили, когда и почему это правило не должно иметь места и когда все-таки торжествует порядок, обратный «здравому смыслу» Розенбуша. Не забудем, однако, что это правило не есть простое констатирование одного мало-важного факта; последовательность кристаллизации минералов в горных породах на основе современных представлений акад. Левинсон-Лессинга, Ниггли, Дэли, Боуэна и др. играет огромную роль при так называемой дифференциации, когда первые продукты кристаллизации из расплава или осаждаются на дно, или всплывают наверх; таким путем именно эти первые выделения намечают один из важнейших в природе путей разделения минералов, элементов и ионов первичной магмы. Действительно, Н. Боуэн, один из интереснейших современных американских физико-химиков природных реакций, на основе многочисленных наблюдений построил известные серии кристаллизации минералов из расплавленных пород, в которых правило Розенбуша проходит красной нитью. Надо сказать, что и старая «теогнозия» очень удачно использовала тона пород для их классификации (зелено-каменные породы, черные базальты и др.).

Красочность минерала и горной породы приобретает особое значение, когда изучают совокупность природных взаимоотношений в географическом ландшафте; хотя в последнем окраска растительности, воды, цвет неба определяют самые главные черты колорита, тем не менее нельзя отрицать значения тонов скал, земли, почвы, которые столь хорошо известны художникам и несколько формально изучаются пока почвоведом, но в значительной степени определяют колоритность ландшафта, начиная от серых тонов севера и кончая яркими красками субтропиков. Я хочу при этом обратить внимание на одно явление, которое мне очень резко бросилось в глаза на протяжении многих тысяч километров, сделанных мною в Союзе на автомобиле: окраска дороги — грунтовой или проселочной — тесно связана с почвой, подпочвой и природой тех горных пород, по которым она проходит. Эта окраска по существу непосредственно зависит от природы, грунта, и потому ее качество нередко заранее узнается по цвету. Я прекрасно знаю липкую, непрозрачную черную грязь южного чернозема, зеленовато-серую твердую почву змеевиков и желтые скрипящие,

но прекрасные дороги на гранитах или красно-бурые тона липких, глинистых путей на известняках нашего юга.<sup>1</sup>

Красочность камня, минерала, горной породы превращается для нас не только в диагностический признак, — она приобретает особое практическое значение, когда мы переходим к той области, где окраска определяет ценность самого вещества — к драгоценным камням, самоцветам, цветным и декоративным материалам. Надо, однако, сказать, что даже в этой области минералогии нет до сих пор ни ясных представлений, ни даже точных исследований цвета, и только в самые последние годы грубую систематику цветов окрасок камня начинают заменять точным исследованием и фотографированием полос поглощения и попыткой более глубоко проникнуть в природу этого еще очень таинственного явления. Тем беспомощнее и случайнее пока попытки человека воздействовать искусственно на окраску минералов путем физических, химических действий или излучений разного рода (но об этом речь впереди).

Мы бегло перечислили главнейшие проблемы, связанные с окраской минералов и горных пород. Подчеркнем, что это только отдельные примеры; глаз человека в его необычайной тонкости различия тонов, сочетаний, нюансов, переходов представляется столь совершенным инструментом, что окраска, тон и их сочетание всегда останутся точнейшим аналитиком природных явлений и глубочайшим исследователем, позволяющим сравнивать и сопоставлять эти явления в их сложной цепи природных взаимоотношений. И сейчас, когда к глазу присоединился спектроскоп с фотографической камерой, цвет начинает превращаться в один из важнейших методов научного анализа: спектры поглощения как видимой части, так и за ее пределами, вся область исследований красных и инфракрасных полос поглощения, спектры Рамана, — все это лишь дальнейшее развитие более тонкого и точного изучения одного из участков колебательных движений вещества и эфира, участка, воспринимаемого глазом во всей сложности электромагнитных волн.

<sup>1</sup> Особенное значение имеет окраска при аэро съемке и аэро разведке. Этот вопрос о цвете пород и ландшафта делается очень важным методом анализа природных процессов. Так, в 1930 г. в Полярной Канаде жилы радиоактивных руд разыскивались и открывались с самолета по темнокрасному их тону.

## II. ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ

«Везде исследуйте всечасно, что  
есть велико и прекрасно».

М. ЛОМОНОСОВ

Минералог начинает с фактов и наблюдений, и, подчиняясь этому, мы прежде всего начнем с описания природы цветов геохимических процессов; мы попытаемся подобрать ряд отдельных ярких, красочных картин природных месторождений, но расположим эти картины в определенной последовательности, которая в дальнейшем нам покажет те глубокие и тесные взаимоотношения, которые существуют между последовательным ходом геохимических реакций (начиная с самых высоких температур магмы, кончая холодными осадками земной поверхности) и между природой окраски, последовательностью цветов.

1. Две замечательных картины врезались в мою память. На глубине 1300 м работает рудник Пришибрам в Чехословакии. Широкие и высокие штреки и блестящие сверкающие металлом забои, яркие ацетиленовые лампы отражаются тысячами огней от сплошной массы свинцового блеска ( $PbS$ ) — то серебристый, то стально-серый тон металла отдельными струями заполняет рудную жилу, и только кое-где посередине жилы видны пятна или полосы прозрачного кварца, серого сидерита или белого кальцита (июнь 1936 г.).

Вторая, не менее яркая картина — у нас в Монча-Тундре на Кольском полуострове весной 1935 г. В темнозеленой изверженной породе — поритах — сверкают сплошные золотисто-медные массы пирротина — магнитного колчедана ( $Fe_n S_{n+1}$ ), богатого никелем. Весь забой, потолок, стены сплошь из «металла»; темными, почти черными массами выступают



местами силикаты самых высоких температур кристаллизации (свыше  $1300^{\circ}$ ). Снова серпистый металл поражает нас своей непрозрачностью, своим металлическим блеском, столь отличным от хорошо знакомых нам светлых тонов нефелина и апатита—этих, тоже сверкающих, но прозрачных и слабо окрашенных минералов соседних Хибин.

2. На сотни тысяч квадратных километров Сибири разлились покровы некогда расплавленных черных базальтовых пород, поднявшихся по неведомым путям из глубин общей базальтовой постели, на которой тихо колышется наши гранитные материки. Поднялись эти магмы и протянулись они черными полосами; мрачными утесами стоят они на порогах сибирских рек и громадными черными колоннами окаймляют их берега. Такими же массами черных базальтов залиты глубины океанов, и из них образованы разбросанные среди них вулканические острова. Темнозелено-черные кристаллы оливинов и авгитов, этих силикатов с закисью и окисью железа, магнитный железняк, блестящие магнитного колчедана, базальтовое стекло, богатое железом, характеризуют эти мрачные, звенящие, как металл, породы, образовавшиеся при температурах выше  $1000^{\circ}$ , и с ними тождественны базальтовые покровы Индии и Ледовитого океана, базальты Южной Африки и Патагонии.<sup>1</sup>

3. Но совершенно иную картину рисуют нам светлые серые, розовые, желтые граниты: будут ли это пестрые гранито-гнейсы Карелии с их витиеватым рисунком, будут ли серые граниты Урала, сероватые «накушавшиеся» посторонних пород грапто-диориты Средней Азии или веселые граниты Забайкалья — всюду нас встречают все те же светлые тона, и лишь отдельные точки черного биотита, железистой слюды или темнозеленой роговой обманки разнообразят картину.

И среди этих светлых тонов еще светлее и белее вырисовываются жилы аплитов и пегматитов, самых последних кристаллизаций гранитных расплавов; с белым кварцем, светлым полевым шпатом, редкими, отдельными сверкающими самоцветами, вырисовываются они гребешками, целыми поясами, цепями среди разрушенных гранитных массивов. Все темное и мрачное, что попадает в эти условия, или нацело химически растворяется

<sup>1</sup> В некоторых базальтах (Кассель в Германии, о. Диско в Гренландии) встречается самородное железо, которое выделилось раньше других минералов из расплава магмы (около  $1500^{\circ}$ ).



или очень рано, еще в первые стадии кристаллизации жилы, выпадает в виде черного шерла, черно-бурого биотита и бурых «черных минералов». Разведчик так привык к этим белым и розовым тонам пегматитов, что он радуется, когда увидит черную точку в светлом граните или в пегматитовой жиле — ибо нередко она несет ему что-то редкое — с ураном, радием, танталом, редкими землями — и открывает ему месторождение полезных редких металлов. Все черное здесь непривычно, и кажется, что законы, управляющие распределением цветов в природе, совершенно сознательно не дали пегматиту красок, чтобы гуще чернело в нем соединение редких металлов и ярче горел розовый турмалин, зеленый берилл или золотистый топаз!

4. Но идем дальше в нашем описании. Оставим область мрачных расплавленных пород и их спутников, перейдем к химическим образованиям на земной поверхности. Вспомним известняки нашего Юга, осевшие в глубинах меловых и третичных морей — ослепительно-белые скалы мела у Белгорода, Изюма или Инкермана, которые слепят вас даже тогда, когда вы несетесь мимо них в вагоне поезда. Вспомните белые скалы на Волге, в утесах Чусовой на Урале и по р. Белой, там, где на белой скале стоит белая Уфа. А старая белокаменная Москва из белого мячковского камня или желтоватого протопоповского мрамора!

И со светлыми тонами известняков белых, желтоватых, розоватых, серых (лишь изредка черных от примесей угля) мы можем перейти к гипсам, белоснежным скалам по Сылве на Урале, на берегах Суры в Поволжье, гипсам вместе с известняками в толщах Сев. Кавказа, Средней Азии, Крыма. Самые чистые белые сорта гипса мы называем алебастром, и трудно назвать что-либо белее его.

5. Пойдем еще дальше — к югу, к солнцу. Направим наш путь туда, где на почвах и водах выступают соли, белые, беложелтые, как сахарная пудра, — соли озер Поволжья, Крыма, Казахстана, Средней Азии, Зап. Сибири, соли самого разнообразного состава с калием, натрием, кальцием, магнием, хлором, бромом, серной кислотой.

Все белые и белые соли, иногда розоватые, красноватые, легко выцветающие на солнце, иногда сероватые от пыли и глины, но все же белые, белые!

Спуститесь в глубину знаменитых соляных копей Илецка. В грандиозных камерах, освещенных большими электрическими фонарями, со всех сторон сверкают кристаллы блестящей каменной соли; прозрачные сосульки соли, как льдинки, свешиваются со стенок камер, всюду шуршит белоснежная мука — всюду соль — эмблема белого, прозрачного, растворимого, — соль, как одно из начал вещества у алхимиков, как величайшая проблема современной кристаллохимии — проблема сочетания положительного и отрицательного зарядов электричества.

6. И заканчивая эту главу о смене цветов минералов, я поднимаю глаза и за окном вижу залитую солнцем картину «белого камня». Пушистыми массами лежит снег на темных соснах, громадные искрящиеся сугробы наметаны холодным ветром, с крыши свешиваются прозрачные сталактиты льда. Играл в морозном солнечном утре шестигранные снежинки, напоминая мне об еще одном белом минерале, твердой воде, и снова при низких температурах, ниже  $0^{\circ}$ , снова белое химическое соединение кислорода и водорода, снова подвижный, легкоплавкий, летучий, легкорастворимый минерал земной поверхности.

Породы	Рудные скопления		Базальты и габбро	
Температура	$1500^{\circ}$	$1200^{\circ}$	$1000^{\circ}$	
Минералы	металлы самородные	сернистые соединения	железистые силикаты	
Примеры:	железо самородное	пирротин	оливин	пироксен
Состав	Fe металл	$\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$	$(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{SiO}_4$	$(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$
Цвет	металл-черный	металл-желтый	черно-зеленый	светло-зеленый
Тверд: по Моосу	5—4	4,5	7—6—5	

## Выводы

Мы рассмотрели ряд картин, сведем теперь их вместе, поступив так: слева направо будем располагать природные явления, породы или минералы в порядке последовательности их образования. В данном случае эта последовательность совпадает с понижением температуры, с переходом от более глубоких расплавленных масс к химическим осадкам поверхности. Мы можем, значит, сказать, что наше направление слева направо обозначает:

- постепенное понижение температуры от  $1500^{\circ}$  до  $0^{\circ}$ ,
- продвижение во времени для каждого данного процесса,
- переход от более глубоких частей земной коры к поверхности,
- переход от металлов и металлических соединений к типичным солям.

Приведенный нами ряд не случаен, не просто выхвачен из длинного ряда природных соединений, он в достаточной степени

Граниты и пегматиты	Соли поверхности		Воды
$800^{\circ}$ — $500^{\circ}$	$50^{\circ}$ — $10^{\circ}$		$0^{\circ}$
полевые шпаты и кварц	известняк (гипс)	соль*	снег, лед
ортоклаз, кварц	кальцит	галит	лед
$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{H}_2\text{O}$
белый, розоватый, желтоватый	белый, бесцветный	белый, бесцветный	белый, голубой
6	3	2	1

закономерен, и хотя имеются исключения (которые, как всегда, очень интересны, важны и лишь подтверждают правило), все же, вообще, мы можем сказать, что химические соединения глубин, более высоких температур темны, серы, окрашены угрюмо, тогда как химические соединения, образующиеся на земной поверхности из растворов, радостны, светлы, белы, прозрачны. И одновременно с этим последовательным рядом окрасок мы переходим от тяжелых, твердых, прочных, нерастворимых и тугоплавких соединений к кристаллам прозрачным, легким, мягким и хрупким, растворимым в воде, подвижным, неустойчивым.<sup>1</sup> Окраска минералов есть только одно внешнее выражение гораздо более глубоких закономерностей, лежащих в основе нашей природы и изучаемых геохимией, как молодой наукой о законах сочетания и распределения атомов в земной коре!

<sup>1</sup> Надо иметь в виду, что ряд металлических соединений образует свою систему кристаллизации при понижении температуры, так что наш пример стр. 11 с описанием галенита (свинцового блеска) Пришибрама относится к более низким температурам (около 300°), чем пример сульфидов Монча-Туидры.



«И там, где минералы лежат, там пусть будут и ученые. Ежели хочет такой ученый вникнуть в сочетание и разложение натуры, то должен он искать их в том месте, где минералы находятся».

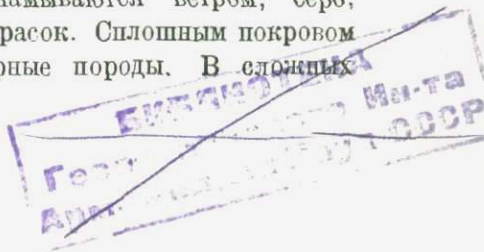
ПАРАЦЕЛЬЗ, 1525.

126 43  
Но не все так чисто, светло и радостно и бело на земной поверхности, как это нами описано в предыдущей главе. Совсем нет. Может быть, по отношению к химическим осадкам морей, соляных озер это и верно, и наши известняки, соли, гипсы, песчаники, мраморы в общем очень светло окрашены; но ведь, помимо этих химических осадков, окружающая нас мертвая природа состоит из других еще образований и других цветов; и вместо чистой, белой картины снежного ландшафта перед окнами мы можем нарисовать совершенно иные черты — непролазной весенней грязи, бурой, коричневой, черной, «грязного, землистого цвета»; мы можем рассказать о гораздо менее радостном пейзаже мрачных красок осени с их буро-красной листвой, черной, мокрой землей и мутными грязными водами...

Вот как раз об этой другой стороне нашей природы я хочу рассказать в этой главе.

#### Почва — земля

Снова я вижу картины наших средних или северных широт: стоял снег, и обильные буро-желтые весенние воды сносят пачинки, глину, частицы земли, обнажается буро-серая темная земля, перемежаются ледниковые глинны, растворяются одни соединения железа, чтобы осесть глубже темными буро-желтыми слоями. Серые песчаные дюны намываются ветром, серо, угрюмо, лишено ярких и чистых красок. Сплошным покровом серой и бурой почвы покрыты горные породы. В сплошных





химических реакций земной поверхности, под влиянием кислорода и угольной кислоты воздуха, органической жизни и воды разрушаются минералы глубинных пород — все растворимое растворяется, все подвижные соли натрия, кальция, магния, хлора, серной и угольной кислоты переходят в раствор, уносятся в моря, океаны. Остается неподвижный остаток, очерченный советским почвоведом Б. Б. Полыновым, — «к о р ы в ы в е т р и в а н и я». И в сложном сочетании каких-то сил, сейчас пазываемых силами абсорбции, в сложном переплете мельчайших частичек глины, песка, силикатов, кварца, в замечательных свойствах поглощения металлов, солей, атомов, ионов рождается серая, бурая «земля». Только в блестящих исследованиях акад. К. К. Гедройда начинает вырисовываться эта своеобразная физико-химическая система, удерживающая в себе тяжелые несимметричные атомы элементов и отдающая все сферические шарики ионов; трудно нам установить в этой своеобразной системе отдельные минеральные виды или даже определенные химические соединения. Особые законы электростатических сил управляют этими системами тонкоизмельченных кристаллических частиц и коллоидов, размеры которых измеряются примерно миллионными долями сантиметра. Как хорошо нам знакомы эти серые грязные краски земли в наших широтах, знакома серо-бурая пыль летних проселочных дорог и буро-желтые осадки болот, ручьев и озер!

### Красные земли

Но поедем от этих картин на юг — через черноземные южные степи к берегам Черного моря, туда, где на ярком южном солнце Крыма нас снова встретят живые краски почвы, земли, глины. Здесь эти краски уже совершенно иные: серые, грязные, неопределенные тона сменяются гораздо более яркими, сначала бурыми или шоколадными, каштановыми; они резко выделяются на фоне белых известняков, поражают нас своим красноватым колоритом на Черноморском побережье Кавказа, около Батума сменяются яркими красными почвами — к р а с н о з е м о м!

Целыми двумя красными поясами опоясана земля вдоль тропиков, и красные почвы Сев. Африки, Индии, Мексики и Бразилии нам говорят об этом грандиозном химическом процессе образования красноземов — латеритов с их скоплениями бедных водой

гидратов железа и глинозема. До 1000 м мощности доходит этот покров на некоторых островах Индийского океана, и из них рождаются лучшие руды алюминия — бокситы. И такими же осадками черно-красного и бурого цвета покрыты глубины океанов — красные океанические илы, подобно почвам земной поверхности, образуют здесь свою кору выветривания, и в темных илистых массах так же, как и на поверхности земли, пакапливаются соединения тяжелых металлов — марганца и железа, никеля, кобальта и меди.

Красными, яркими тонами красящей умбры с переходом то в золотистую охру, то в черные, малиново-красные оттенки нас встречают эти южные картины, и длинный ряд крупнейших художников посвятил им свою палитру в стремлении передать на полотно или бумагу эти незабываемые тона Юга.

### Краски пустынь

Но поистине нигде я не видал (кроме Греции и островов Средиземного моря) таких замечательных красок, как в песках наших Каракумских и Кызылкумских пустынь Средней Азии. Сплошное однообразное поле песков — это только кажущаяся схема пустыни, и недаром тонкий глаз туркмена отличает красные пески от черных, серые искристые наносы водных потоков от светлокофейного и желтого лёсса. Но поднимитесь на самолете над пустыней, и вы увидите, как разнообразны оттенки песков, как многолики серые, розовые, желтые, красные пятна, полосы, течи, как пестрит ковер земли, прерываемый шоколадно-красными, сверкающими на солнце водами Аму-дарьи, зелеными пятнами оазисов, белыми полями солопчак. Вы круто спускаете ваш самолет к огромным такырам около Серного завода: десятки километров тянутся розовые такырные площадки, красным и бурым поясом опоясан бугор Чеммерли, сверкающая желтая окраска самородной серы, ярко горящие золотистые сульфаты железа, желтые, бурые, красные, красно-черные охры — вся гамма тонов серии А (см. таблицу красок) от белых и желтых до красных и черных!

Но вот вы направили машину на «плащи» спесенных бурными водами обломков пород, — под вами галечные «пустыни» Заушгузского плато или ровные спокойные скаты размываемых вершин Карамазара в долине Сыр-дарьи. Черными осколками и обломками усеяна ровная поверхность покатых плащей,

камни отшлифованы, отполированы ветром, дождем, течением воздуха, мельчайшей пылью, все покрыто пустынным загаром — черным, полуметаллическим с красным, бурым, шоколадным отливом; но достаточно удара молотка вашей почерневшей, загоревшей рукой, чтобы под тонкой пленкой загара камня увидеть белые, светлые породы и минералы.

И вспоминаются мне замечательные картины одного из лучших знатоков, исследователей и поэтов пустыни, Иоганна Вальтера в его знаменитой книге о законе пустынь. Кроваво-красные бури Бенгалии или Западной Австралии, в диких смерчах поднимающие латеритную почву, шоколадно-красные реки тропической Африки и кофейные воды плодородного Нила или серебристосерые пески Ганга; чернь накаленных солнцем пустынь Сахары, покрытые сверкающим полуметаллическим лаком белые песчаники и известняки нагорий и вадей, а среди них бесконечные ровные «шоры», покрытые быстро смываемым белоснежным налетом солей, высохшие соляные «ванны» белой и розовой соли, солопчаки, заносимые желтой пылью, и снова темные, черные безжизненные пески из прозрачных и светлых кварцевых песчинок, закутанных как бы в шубу пустынного загара.

Контрасты и крайности определяют природу пустыни: темные цветущие оазисы и отрезающие от них, как ножом, безжизненные пески и адыры Средней Азии; черные, темные, красные краски камней и скал и белоснежные поля солей: здесь со всей резкостью отделяются легко растворимые белые соли от нерастворимого, постоянного осадка, и нет резче химического контраста, как между бесцветными солями хлористого натрия и темными осадками загара коллоидальных гидратов окиси железа и марганца. Вспомните настоящий туркменский ковер с его черными, красными, малиновыми тонами, отдельными желтыми пятнами и своеобразной игрой в шоколадных, красно-бурых и малиново-синих тонах. Вспомните характерную афганскую тюбитейку, где так ярко контрастно и вместе с тем так гармонично сочетаются желтый и красный, черный и белый, оранжевый и голубой.

Разве тона текинского ковра не отвечают колориту пастбищ «теке» пустынь Средней Азии, разве в них не отражение и преломление ее ландшафта? И не яркие зеленые краски оазисов, не синие тона узбекских или пестрые узоры бухарских халатов запечатлены в этих произведениях народного творчества, нет,



здесь отражение красок полинных степей, лёссовых покровов скал, нагорий, пустынь, здесь основные черты южного ландшафта, в котором тенистый оазис лишь небольшой кусочек природы, затерянный в мире желтых, бурых и красных красок. И как «редчайший дар Магомета, к которому не должен прикоснуться гяур, на старинных арабских мечетях — кусочек неба в лазоревых тонах кобальтовой эмали — как протест против желтой и красной Земли, как символ чего-то чуждого всему земному. Выше зеленое знамя Магомета, зовущее к пиру после смерти».

Но как замечательно белы, чисты, лишены ярких тонов пески северных побережий Франции, Бельгии и Германии и как отличны эти белоснежные дюны от песков наших среднеазиатских пустынь! И когда летом 1936 года мы пропросились на автомобиле мимо прибрежных дюн Остенде, мне врезались в память эти краски, говорящие нам о низких степенях окисления, о разложении всех окрашенных систем с накоплением лишь белых симметричных построек. Это были краски холодного севера.

Еще одна последняя картина из нашего цикла — о цветах ландшафта. Снова личные воспоминания и переживания: в 1924 г. впервые весной мы приехали в Среднюю Азию, и после светлых картин начинающейся весны, после кофейных разливов Сакмары и Урала, после безжизненных и однообразных по колориту степей Казахстана, мы попали в красочную Фергану и на автомобиле, оставив цветущие оазисы Федченко, пересекли равнины лёсса, безжизненные адыры и приехали на радиевый рудник Тюя-Муюн. И здесь среди штабелей радиевой руды, среди отвалов пород, на розовых скалах девонских известняков я со всей ясностью впервые понял значение красок для минералогa, ибо трудно себе представить более пестрый и замечательный когер цветов. Ярко-синие и зеленые пленки медных соединений покрывали обломки пород, то сгущаясь в оливково-зеленые бархатистые корочки ванадиевого туранита, то сплетаясь лазоревыми и голубыми тонами водных силикатов меди; далее — яркожелтые с зеленым отливом налеты уранованадиевых соединений, с яркостью желто-оранжевого тона сочетавшие зеленый отлив. Пестрой гаммой тонов лежали перед нами многочисленные соединения железа — гидратов его окиси, то желтые, золотистые охры, то яркокрасные маловодные гидраты, то буро-черные сочетания железа и марганца; даже горный



хрусталь приобретает яркочерные цвета «Кампостельского рубина», прозрачный барит делается желтым, бурым, красным «рудным баритом»; на розовых глинистых осадках пещер выкристаллизовываются красные иголки алаита — свободной ванадиевой кислоты, а на белых костях человеческого скелета — яркие зелено-желтые листочки туюмунита (соли кальция урапованадиевой комплексной кислоты).<sup>1</sup>

Картина пестрых ярких тонов незабываема, и геохимик с вниманием присматривается к ней, стараясь отгадать ее причину. Он видит прежде всего, что все соединения находятся в сильно окисленном виде, и самые высокие степени окисления марганца, железа, ванадия, урана и меди характеризуют эти минералы; он знает, что этим они обязаны южному солнцу, ионизированному воздуху с его кислородом и озоном, разрядам электричества в часы тропических гроз с превращением азота в азотную кислоту; эти соединения обязаны своим окислением и быстрому сгоранию растительности без обычного восстановления продуктами смерти!

И минералог-геохимик в этих ярких красках Тюя-Муюна научается понимать минералы железных «шляп» над рудными жилами Мексики, Центральной Африки или Мадагаскара: там, где на южном солнце из серых серпистых руд глубинных жил возникает пестрый ковер кислородных кислот и их солей и вместо мрачных металлических сульфидов, желтеют и краснеют охры железа, вольфрама, ванадия, молибдена и висмута...

### Выводы о красках почв и ландшафта

В нарисованных выше картинах мы видели замечательную закономерность в ходе окрасок: от полярных широт до солнечных пустынь и глубин океанов цвета сменялись в таком порядке:

белый, серый, желто-бурый, коричневый, красно-коричневый, красный, красно-черный, черный.

И этот порядок нам говорил сначала о безотрадном общем сером, землистом тоне пахших почв, землистых масс, глин, суглинков, грязей! Еще много серее и грязнее, чем наша серия А на красочной таблице спектров.

Он нам говорил потом о роли солнца, об окислении пакаленных «до-красна» камней субтропиков, о постепенном пере-

<sup>1</sup> Весьма сходны по краскам минералы радиевых месторождений Бельгийского Конго.

мещении полос поглощения, от фиолетового конца к красному, одновременно с общим поглощением лучей с прибавлением серого, черного цвета. И снова при высоких температурах, в условиях солнца, света, тепла наиболее темные непрозрачные тона!

И наравне с этим мы рисовали картины замечательной пестроты рудных месторождений пустынь и субтропиков:

желто-зеленые, желтые, оранжевые, красные, синие,  
зеленые тона —

во всем блеске чистых красок, во всем своеобразии их сочетания. Перед нами играют цвета нашего спектра *B* во всей его закономерности: окраски изменяются правильно и закономерно сверху вниз по нашей таблице и не всегда примешивается то общее поглощение, которое создает серый безотрадный фон.

К солнцу и теплу присоединяется еще кислород то в виде активного озона, то азотной кислоты — все элементы с их ионами переходят в высшие степени окисления, энергия ионов металлов усиливается, сами ионы уменьшаются в своих размерах: яркие краски, вызванные полосами поглощения, всегда сопровождают соединения таких ионов, а их сочетания с огромными клубками хлора, йода или даже кислорода уже определяют и законы их окраски!

К географии ландшафтов и цветов мы присоединяем географию геохимических явлений, и простые закономерности внешних соотношений мы хотим свести к единым великим законам строения и свойств атома!

В этих выводах мы заговорили новым языком новых геохимических понятий: пусть не пугается их читатель: мы еще вернемся к этому миру явлений, понятий и слов.

### Окраска древесины и угля

Заключивая главу о красках земной поверхности, раньше чем подвести итоги нашим впечатлениям, мы должны несколько слов посвятить еще одной серии цветов и окрасок, которую мы в общечитании знаем особенно хорошо, — окраске растительности и ее судьбам в истории природы.

Мы знаем, как закономерно меняется она, начиная с ярких зеленых красок листвы хвои, травы, кончая яркими сочетаниями ковра цветов; но мы знаем и буро-желтые цвета отмирающих клеток коры, деревьев, древесины, знаем желтые, бурые,

красные краски осенней листвы, темные, почти черные тона оголенных на зиму деревьев. Мир смерти переносит нас снова к этим привычным для минералога тонам, и соломенно-желтые поля, выгоревшие буро-желтые склоны, темные тона лесов нам говорят о первом этапе химических превращений! Желто-бурый покров осени, желтые ржавые везенные воды с гуминовыми кислотами, желтые тона торфяников с отмершими водорослями и растениями; потом идут бурые тона погребенных в глубины лигнитов углей, сапропелитов, богхеда, — смолистые бурые угли, цвет которых иногда совершенно светложелтый; потом появляются тона темнее, краснее, красновато-коричневее, — черные угли (в тонких препаратах проф. Ю. Жемчужникова) все еще просвечивают ярко красным цветом, затем начинаются настоящие черные блестящие угли — антрациты почти с настоящим металлическим блеском, абсолютно непрозрачные графиты.

Так, постепенно, в истории обугливания растительных остатков, в истории длительных процессов, измеряемых десятками и сотнями миллионов лет, изменяются тона и все тот же порядок управляет ими: желтый — бурый — темнокоричневый — темно-красный — черный — полуметаллический. Этот ряд нам хорошо знаком, но его теоретическое значение еще глубже самого факта.

Два советских исследователя Академии Наук И. Седлецкий и Б. Бруновский только что (1936) показали, что точное изучение веществ гуминовых кислот и углей в рентгеновских лучах обнаруживает, что все эти вещества по своему внутреннему строению состоят из мельчайших колец углерода, весьма сходных, причем эти кольца сжимаются последовательно в генетическом ряде: лигнин — гуминовая кислота — бурый уголь — антрацит — графит. Растет удельный вес, сближаются бензольные кольца, лучи света наталкиваются на непроходимый барьер и не могут проникнуть через вещество. Так, от легкого светлобурого вещества мы переходим к черному углю и к полуметаллическому графиту. Снова глубокая закономерность цветов следует за законом химического превращения и невольно закрадывается мысль о том, что цвет есть лишь внешнее выражение каких-то гораздо более глубоких законов природы. И уходя от поверхности земли, покрываясь новыми слоями осадков, подчиняясь влияниям температуры и давлению глубин, соединения древесины и клетки растения кончают свою эволюцию на пути к черному непрозрачному углю, графиту!



Еще одно замечательное свойство характерно для этого процесса — оно характерно для серой, бурой и красной почвы, оно связано закономерно с самим явлением окраски — это замечательное свойство соединений углерода, называемых торфом и углем, поглощать посторонние вещества. Мы можем не только вспомнить о поглощающей роли торфа в хозяйстве, о свойствах угля в противогасах, но чисто геохимические картины нам приходят на память: в листе деревьев накапливаются тяжелые металлы еще при жизни, особенно же после смерти; V, Ag, Au, Pb, U, Zn и др.<sup>1</sup> — все типичные металлы — накапливаются в этих остатках органической жизни, и зола угля содержит иногда целые «рудники» таких редких и ценных металлов, как германий и ванадий.

Углубление окраски наших растительных соединений не случайно идет наравне с поглощением этих металлов, и мы в дальнейшем убедимся, что одна и та же причина управляет тем и другим процессом.

### Колорит ландшафта

Мы пытались на предыдущих страницах охарактеризовать основные черты окраски ландшафта. Мы подошли к некоторым выводам химического характера, но последнее слово в оценке колорита должно быть предоставлено художникам, для которых цвета ландшафта являются одним из важнейших восприятий природы.

Влияние колорита природы на художника особенно резко выявил Сезанн (от 1890 г.) — родоначальник движения импрессионистов в живописи: он говорил: «Мне кажется, что, когда я нахожусь среди природы, мое восприятие делается обостренней..., но я не могу достигнуть в живописи той интенсивности, которая свойственна моим чувствам. У меня нет того великолепного богатства цвета, которое одушевляет природу».

Еще глубже формулировал эту мысль Винсент Ван-Гог в 1885 г.:

«Законы цвета невыразимо прекрасны, потому что это не случайность. Я нахожу, кроме того, что цвет, светотень, перспектива и рисунок, — все, одним словом, все имеет свои определенные законы, которые нужно и можно изучать, как алгебру и химию... Хотя и знаешь многое по инстинкту, но, по моему мнению, надо стараться вдвойне и втройне, чтобы от инстинкта перейти к сознанию».

<sup>1</sup> Ванадий, серебро, золото, свинец, уран и цинк.

И. Ван-Гог в сущности лишь переживал в своей большой душе идеи других мастеров краски. Вот как пишет в своем «трактате о цвете» знаменитый итальянский художник, скульптор, архитектор и математик Леонардо-да-Винчи (1498 г.):

«Белое мы приняли за свет, без которого нельзя видеть ни одного цвета; желтое — за землю, зеленое — за воду, синее — за воздух, красное за огонь, черное за мрак, который находится над элементом огня, так как там нет ни материи, ни плотности, где лучи солнца могли бы задерживаться и в соответствии с этим освещать».

«Глаз, называемый окном души, — это главный путь, которым общее чувство может в наибольшем богатстве и великолепии рассматривать бесконечные творения природы».

«Живописцу необходимы: математика, относящаяся к живописи, отсутствие товарищей, чуждающихся этого занятия, мозг, способный измениться в зависимости от разнообразия предметов, перед ним находящихся, и удаленность от других забот».

Замечательны слова гениального мыслителя конца XV века, и их полностью можно применить не только к живописцу, но и к тому минералогу, который захочет изучать законы красок и цветов камня в природе!

См. стр. 141—144.

## IV. ОКРАСКА ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

### (самоцветы и цветники)

«Камень, как один из важных материалов, из которых строилось прикладное искусство и из которых выросла творческая мысль, является неотъемлемым элементом культурного развития человечества, и изучение его во всех стадиях использования, начиная с природных месторождений и кончая обработкой в камнерезных мастерских, есть задача большого культурно-исторического значения».

А. ФЕРСМАН. 1921

Два длинных ряда картин нарисовали мы выше — в них различны были цвета, но какие-то смутно проглядывавшие закономерности нам говорили, что законы распределения цветов в природе должны быть связаны с самой основой тех химических реакций, которые положили начало сочетаниям вещества. Но нам пужал еще третий ряд — тех самоцветов и цветных камней, само наименование которых нам говорит, что для них вся суть в цвете.

Много прекрасных книг посвящено драгоценному камню, начиная с больших исторических трактатов XVI в., кончая самыми совершенными, современными изданиями с яркими красочными таблицами немецких ученых — М. Бауэра, Д. Шлессмахера или А. Эшплера, американцев Э. Гольдена и Ф. Куптца, итальянца П. Алонзи и многих других.<sup>1</sup> Много поэтических и литературных произведений посвящено драгоценному камню, и нет ни одной области искусства, литературы или прикладной технологии, где бы сверкающий окрашенный камень не занимал своего места.

«Драгоценные камни — в малых пределах совокупленное величество творений природы, которая многим ни по какой ее

<sup>1</sup> А. Ферсман. Самоцветы России. 1920. На основе этой устаревшей книги я готовлю новое издание «Самоцветы и цветники». Мною было издано (1922—1925) в Академии Наук два тома, посвященных «Драгоценным и цветным камням Союза», но они сейчас являются библиографической редкостью.



части удивительнее не кажется. В разнообразии их, в цветах, веществе и красе тоlikое находим достоинство, что почитают непозволительным делом, изменять вид их даже вырезыванием на них изображений. Некоторые же из них поставляют выше всякой цены и меры богатств человеческих, так что для многих людей к высочайшему и совершенному созерцанию природы довольно единого токмо драгоценного камня». Так, несколько напыщенно, переводил в 1819 г. академик В. Севергин знаменитые слова Плиния, этого историка природы на пороге новой эры. В приведенных словах со всею отчетливостью сказывается то значение, которое приписывалось камню в древнем мире, когда в нем видели и ценили красоту природы, а не искали, как позднее, только роскоши и богатства.

Действительно, в архитектуре и разнообразных видах декоративного искусства, в украшениях одежды и оружия на поле битвы, в народной фантазии сказок и народного эпоса, в поэтических образах изящной литературы — всюду драгоценный камень играл свою роль, вдохновляя художника, давая незаменимый материал ваятелю и открывая широкий простор фантазии поэта.

И мы убеждены, что в жизни обновленного человечества лучшие и наипрекраснейшие формы природы, начиная с прекрасного и нежного цветка и кончая художественным камнем, будут сливаться в общую гармоническую картину, и из самой природы и ее затейливых линий и красок будет складывать художник будущего новую прекрасную жизнь.

Среди измещивых и умирающих форм живой природы вечными и незыблемыми останутся художественные достижения обработанного камня, и для искусства он явится тем основным, незаменимым и вечным материалом, из коего будут слагаться самые вековечные достижения человеческого вдохновения.

В культуре будущего, в формах новых исканий камень снова вернется к тому, что составляло его красоту в древней Греции, и снова в нем человек будет видеть высшее воплощение красот природы, к которым может прикоснуться лишь горящее священным огнем вдохновение художника.

Пропустим теперь перед нашими глазами несколько картин синих, зеленых и красных самоцветов.

Первую картину я посвящаю не тому синему камню, который под именем сапфира составляет славу Цейлона и Сиам, не васильковому кьяниту, сине-зеленым, как морская вода, аквамаринам или редким энклазам бразильских песков, — нет, об этих камнях не стоит много говорить. Я хочу прежде всего остановить внимание на прекрасном синем камне без прозрачности сапфира и без блеска энклаза, на непрозрачном лазоревом камне — *lapis lazuli* итальянцев, *pietre d'azur* французов и лазурике русских.

Кьяносом и сапфиром звали его древние греки, смешивая с другими синими камнями, лаяварта назывался он в Индии, лазувард и ладжавард — у арабов, и во всех этих названиях отражалось арабское слово — азул, то южное синее небо, которое отражается и в самом камне, в темной синеве южного моря.

Лазурит — то яркосиний, горящий тем синим огнем, который, по образному выражению Фелькерзама, жжет глаза, то бледно-голубоватый камень, с нежностью тона, почти доходящей до бирюзы, то сплошной однородной синей окраски, то с красивым узором сизых или белых пятен, переплетающихся и мягко сплетающихся в пестрый и разнообразный узор.

Мы знаем камни бадахшанской и хорогской земли с многочисленными точками золотистого колчедана, и рассеяны эти золотинки, подобно звездам, на темном фоне южного неба; мы знаем в камнях с отрогов Саян близ берегов холодного Байкала все окраски от темнозеленого до густомалинового, и еще со времен арабов нам известно, что путем нагревания на огне эти цвета можно перевести в темносиний. «Настоящий драгоценный лазурит только тот, который 10 дней может пробыть в огне, не теряя своего цвета», говорят нам армянские рукописи XVII в., повторяя и перефразируя все то, что о нем говорили в X и XI вв. арабы, научая особым способом отличать настоящий лазурит от похожих на него медных соединений (армянский камень).

Яркий и сверкающий при солнечном свете, он становится темным и мрачным при свечах и электричестве. Недаром его красота цепилась больше всего на юге, где роскошь и пышность убранства была рассчитана на дневной эффект. Сипий бадахшанский или памирский камень мрачен при искусственном освещении, и еще мрачнее кажется он, когда его оправка — золото, серебро или бронза — зажигается в это же время яркими отблесками.

Может быть еще задолго до того, как научились использовать его в амулетах, лазурит получил другое свое применение — именно в качестве краски: для этой цели камень жгли на кострах, потом растирали в тонкий порошок, промывали для отделения от примесей, смешивали со смолою, воском или маслом; в виде такой ультрамариновой краски он высоко ценился еще в древности (особенно в Индии и Персии) и давал единственные по чистоте и прочности топа, с которыми не могли конкурировать изменчивые медные соединения.<sup>1</sup>

Повидному, путем промывки удавалось получать очень яркий и чистый синий топ, причем будто бы умели применять промытый лазурит не только в качестве краски, но и как материал для изделий, соединяя лазурит в твердую массу. Через всю историю культуры проходит это использование лазурита, и было бы глубоко важной задачей выяснить те пути и те методы, которыми эта краска проникала в Европу.

Но вот теперь картина зеленых камней.

Славу русских цветников составляют зеленые камни, и нет другой страны в мире, где были бы столь разнообразны и столь прекрасны камни зеленых топов. Ими гордится Союз, вывозя блестящий самоцвет на рынки Китая, Бирмы и Индии, только зеленый камень может заполнить их художественные музеи прекрасными достижениями русского камнерезного искусства.

Яркокрасочный изумруд — то густой, почти темный, прорезанный трещинами, то сверкающий яркою ослепительною зеленью, сравнимый лишь с камнями Колумбии; яркозелотистый «хризолит» Урала, тот прекрасный искристый камень демантоид, который так ценила заграница и следы которого пашли в старинных раскопках Экбатаны в Персии. Целая гамма топов связывает слабо зеленоватые или синеватые бериллы с густозелеными темными аквамаринами Ильменских копей, и как ни редки эти камни, но по красоте они почти не имеют себе равных. Близки к ним по тону синевато-зеленые эвклазы россыпей Южного Урала, таинственно прекрасен изменчивый александрит, в котором, по словам Лескова, «утро зеленое, но вечер красный». Во всем мире нет александритов прекраснее уральских, и лишь

<sup>1</sup> Изобретение искусственного ультрамарина относится к 1828 году.



изредка дарят их россыпи Цейлона, паделая их шелковистым отливом.

Прекрасен бархатный густозеленый нефрит Саяпских стремнин, и все тона от нежнозеленоватого до темного цвета листвы рисует нам этот красивый, но мрачный камень Сибири. Разнообразны зеленые сорта яшм — то светлосерые или стальные с зеленоватым отливом (Калканская), то яркозеленые благодаря обилию эпидота (Орская), то темные сине-зеленые исключительной красоты (Ново-Николаевская на Южном Урале). Разнообразием зеленых порфиров дарит нас Алтай, и среди различных зеленых яшм этого края красуется великолепный зеленый аптичный порфир, почти не отличимый от знаменитого пелопонесского камня Крокеи.

Как мишурная роскошь, вспоминается нам и малахит наших медных рудников, с грандиозностью запасов которых не могло сравниться ни одно месторождение мира: то бирюзово-зеленый камень нежных топов, то темнозеленый с атласным отливом (Средний Урал), то сливающийся с синим азуриком в красивую красочную картину (Алтай).

Я не говорю о других зеленых камнях Союза: о моховиках Забайкальских степей, уральском амазонском камне, где зеленый тон уступает в красоте нежно-голубому, о редком хризопразе Урала, змеевике разнообразных оттенков, о фиокальците с мягким рисунком слоистого мрамора и о многих других камнях (например, хромовом мраморе, фуксентовом сланце — марипозите Урала).

И невольно возникает вопрос, как сложилось обилие в Союзе именно зеленого камня, есть ли какая-либо общая причина, которая кроется в условиях русской природы и которая могла бы вызвать такое преобладание зеленых топов? Отчего зависит цвет драгоценного камня? Нет ли общей причины зеленой окраски пород?

И на этот вопрос я отвечал в своей книге «О самоцветах»:

«Окраска зеленых камней в подавляющем числе случаев связана с одним из четырех элементов: хромом, медью, пикелем или железом (последним — в низших формах его соединений). И действительно, именно этим металлам обязана вся красота зеленого самоцвета: хром доказан в изумруде, демантоиде, александрите, нефрите, жадеите, змеевике, хромовой плазме

и хромовых мраморах, медь — в малахите, азурите, диоптазе и бирюзе, никель — в хризопразе, а закись железа, часто сочетаясь с хромом, обуславливает разнообразие зеленых тонов нефрита, диопсида, змеевика, яшм, порфира, моховика, офеокальцита и зеленых порфиров.

И только один амазонский камень до сих пор не поддается разгадке, и тщетны поиски в нем следов меди или других тяжелых металлов.

И вот перед нами рисуется интересная картина зависимости между распространением тех или иных химических элементов — руд определенных металлов — и тех окрашенных камней, которые прекрасными цветами яркой красочной картины покрывают верхние части рудных месторождений. Яркие зеленые краски бросаются нам в глаза в области медных руд, и медные районы Кипра и Синая, районы Армении и Закавказья уже давно должны были обратить на себя внимание цветными камнями, малахитом или хризоколлой, бирюзой или армянским камнем.

Что впервые обратило на себя внимание человека — медные ли руды, которые он научился использовать на смену грубому камню, или, наоборот, привлекли его сюда впервые зеленые краски самоцвета, и в погоне за ними нашел он и научился использовать и медь?

Трудно ответить на этот вопрос, и весьма вероятно, что различными путями шло культурное развитие человека, и открытие самоцвета предшествовало металлу в одних местах и шло за ним в других.

Но особенно богаты прекрасным зеленым камнем те области, где природа богата хромом, где через хромовые породы прорываются гранитные пегматиты: в самих зеленых породах хром дает сочность нефриту, яркость змеевику и блеск зеленому гранату; чудодейственную силу оказывает он на камни гранитных жил, превращая берилл в густозеленый изумруд, а хризоберилл в александрит. Этим картинам Союз дает блестящую иллюстрацию, рисуя богатства зеленого камня на Урале, в этом хребте, где почти непрерывной лентой на полторы тысячи верст тянутся хромосодержащие породы. И другие картины рисует нам Союз: там, где нет хрома, нет сочных зеленых тонов и, подчиняясь этому, бесцветны и бледны, стекловаты бериллы Забайкалья, светлы и мертвы синеватые аквамарины Тигерцких Белков на Алтае.

■ Что может быть интереснее и прекраснее этой тесной связи между глубокими законами распределения химических элементов в земной коре и распространением в ней ее неживых цветов — драгоценного и цветного камня!

■ Слава зеленого камня коренится в глубоких законах геохимии, и не случайно наша страна сделалась страной «зеленого самоцвета».

■ Теперь — к р а с н ы й камень.

Родина красного камня в сказочных странах Востока — Индии, Сиаме и Бирме: здесь мало того зеленого камня, которым может гордиться Союз; здесь нет ни изумруда, ни яркозеленого граната, или таинственно глубокого, как море, аквамарина, — здесь царство красных и ярких горящих тонов, и во всем мире нет другого уголка природы, где бы более господствовал красный камень, чем здесь: розово-красный турмалин, кроваво-красные рубины Сиамы и чистый, как алая кровь, камень Бирмы, темные вишнево-красные гранаты Индии, буро-красные сердолики Деккана — все оттенки красного цвета переплетаются здесь в общую картину и сливаются в дивную восточную сказку.

«Яркое солнце юга несет живые соки великого Асура, из которых рождаются камни. Налетает на него ураганом великий соперник богов, царь Ланки... Падают капли тяжелой крови на лоно реки, в глубокие воды, в отражение прекрасных пальм. И назвалась река с тех пор Раванагангой, и загорелись с тех пор эти капли крови, превращенные в камни рубина, и горели они с наступлением темноты сказочным огнем, горящим внутри, и пронизывались воды этими огненными лучами, как лучами золота».

В этих прекрасных образах рисуют нам индийские лапидарии отношение к рубину, и хотя мы не знаем точно даты этих слов, написанных вероятно около VI века нашей эры, но вряд ли эти сказания слагались иначе, как многими сотнями лет до начала нашей эры.

Отсюда, из Индии, Бирмы и Цейлона, шел драгоценный камень на запад. Тяжелым путем, через Карманию (Южную Персию) и Месопотамскую равнину, тянулись караваны с камнями, благовонными маслами и шелком в Халдею, Финикию, Аравию, и только со второго века до нашей эры оживилась морская торговля и через ворота Троглодитики на кораблях стал вливаться в Египет драгоценный красный камень.



Так впервые узнал запад прекрасный рубин, и этот восточный камень был объединен вместе с гранатом под именем карбункула у римлян и антракса у греков; тщетно искал его Запад в рудниках и копях берегов Средиземного моря, Альпийской системы, Испании и Галлии. Нет, в Европе ему не было соперников, нет ему их и в Африке и в Новом свете, и только кровавый пироп Чехии, известный еще с XIII века, мог поспорить с камнями Индии.

Новые картины и новую волну красного камня принесли арабы, и снова вишневый альмандин и красный или фиолетовый корунд — рубин — проникли на рынки Запада, в Византию и Геную. В прекрасных образах арабских лапидариев мы читаем подробные описания рубина, греческое слово гиацинт постепенно превращается в арабское — якут, и мы узнаем уже в арабских лапидариях XI века первоисточник нашего русского слова яхонт. Вторят этим описаниям и грузинские рукописи, восхваляющие огненный блеск камня (X век).

Эта волна увлечения рубином приходит с Востока, где мусульманский мир еще и сейчас ставит его превыше всех других драгоценных камней и украшает им одежды, утварь, оружие, предметы культа. Сказочные рассказы приписывает Востоку, и прекрасна передаваемая картина золотой жаровни с горящими в ней рубинами: «и горели камни ярче настоящего огня и в трепетном удивлении смотрели на них благоверные сыны Востока в палатке одного из потомков султана Махмуда».

Красный камень, гранат, альмандин и шпигель несли с собой орды гуннов и других народов, наводнивших с востока Европу, и в течение почти семи столетий увлечение красным камнем проходит через историю прикладного искусства Запада.

Но достигает оно своего апогея в тот чудесный шестнадцатый век, когда вишнево-красный альмандин и красная шпигель сделались любимым камнем убранства, когда в эпоху Возрождения паук и искусств великий мастер и скульптор Бенвенуто Челлини превозносил красу красного камня, расценивая его почти в 8 раз дороже алмаза и в два раза дороже изумруда. Девять тысяч франков стоил один карат рубина в это время.

Я кончаю свою картину о красных камнях.

В тихой улице захолустного городка около Парижа — маленькая грязненькая лаборатория. В тесном помещении, среди паров и накаленной атмосферы, на столах несколько цилиндри-

ческих приборов с синими окошечками. Через них химик следит за тем, что делается в печи, регулирует пламя, приток газа, количество выдуваемого белого порошка. Через короткий промежуток, 5—6 часов, он останавливает печь и с тоненького красного стерженька снимает красную прозрачную группу. Как батавские слезки разлетается часть их при отламывании, но другая остается целою и идет к ювелиру.

Это знаменитая лаборатория Александр в Сарсель около Парижа — лаборатория искусственных рубинов. Гений человека сумел отнять у природы одну из ее тайн: прекрасные, лишь с трудом отличимые от природных красные камни наводнили каменный рынок, и целые партии их отправлялись на Восток, где смешался благородный рубин Бирмы со своим соперником.

Одной сказкой Востока, одной мечтой меньше, — одним завоеванием научной мысли больше в истории человечества.

И, наконец, картина пестрых изменчивых кампей.

Я не знаю другого минерального вида, который был бы более разнообразен по своей окраске, чем яшма: все тона, за исключением чисто синего, нам известны в яшме, и переплетаются они иногда в сказочную картину. Самыми обычными цветами являются красный и зеленый, но к ним присоединяются черный, желтый, бурый, оранжевый, серо-фиолетовый, голубовато-зеленый и др. Окраска составляет основную декоративную черту этого непрозрачного камня, и лишь в некоторых случаях слабая просвечиваемость дает ему еще ту глубину, благодаря которой получается мягкий, бархатистый тон (некоторые яшмы Алтая). Одни яшмы однородно окрашены, и, например, на Калканских образцах мы видим стальносерую, глубоко ровную картину сплошного тона, в других нас поражает пестрое смешение различных цветов, образующих самый разнообразный и прихотливый рисунок: то цвета располагаются ровными полосками, образуя красивые лепточные яшмы, в которых темнокрасные полосы чередуются с густо- или яркозелеными (Кошкульдинская яшма на Южном Урале);<sup>1</sup> то окраска беспорядочна, образуя волнистые, струйчатые, пятнистые, порфиоровые, брекчиевидные сорта. Однако, чаще сочетания окрасок так разнообразны и сложны в яшме

<sup>1</sup> Это месторождение было посещено нами в 1935 году и оказалось расположенным на живописных крутых склонах Урала, около дер. Науруовой.

образует такой пестрый ковер, что в ней рисуются фантастические узоры каких-то своеобразных картин.

Еще в 1609 г. Боеций-де-Боот писал про цветные яшмы Богемии: «иногда они так естественно передают леса, поляны, деревья, тучи и реки, что на некотором расстоянии их можно принять за нарисованные картины. Из этих камней была приготовлена столешница, причем камни были так вырезаны, что давали полную иллюзию картины, сравнимой по своему великолепию с храмом Дианы в Эфесе».

Такие же прекрасные фантастические картины мы видим на яшме самого знаменитого русского месторождения в окрестностях Орска: вот бушующее море, покрытое серовато-зеленою пеною; на горизонте сквозь черные тучи пробивается огненная полоска заходящего солнца — надо только врезать в это бурное небо трепещущую чайку, чтобы достигнуть полной иллюзии бури на море; вот какой-то хаос красных тонов, что-то бешено мчится среди пожара и огня, и черная сказочная фигура резкими контурами выделяется на фоне кошмарного хаоса; вот мирный осенний ландшафт: голые деревья, чистый первый снег, кое-где еще остатки зеленой травки; вот лепестки и цветы яблони — они упали на поверхность воды и тихо качаются на волнах заснувшего пруда... Таких картин не перечесть, и опытный мастер-художник читает на камне эти таинственные картины и, осторожно врезая иногда веточку, иногда полоску неба, усиливает и выявляет прекрасные узоры природы.

## Выводы

Мы кончили наш обзор самоцветов и цветных камней, какие же выводы мы можем сделать из этих описаний?

Прежде всего все цвета радуги, все цвета солнечного спектра нас поражают в этой пестрой картине; правда, сравнительно мало фиолетовых и синих тонов, но зато какое разнообразие оттенков густозеленых, зеленоватых, голубых, красных, розовых, бурых, пурпуровых и желтых!!! Все наши картины, описанные раньше, блекнут по чистоте и яркости тонов перед самоцветами, и мы останавливаемся в затруднении перед вопросом, каковы же законы этого пестрого узора?

Не скрою, что разобраться в этом вопросе не легко и что причина окраски самоцветов в большинстве случаев еще не раз-



гадапа и, откровенно говоря, плохо изучена. Вернее говоря, она именно потому и не разгадана, что недостаточно изучена, а между тем ряд закономерностей все же можно подметить и сейчас. Сведем эти замечания к нескольким главным пунктам:

1. Прежде всего замечательно, что один и тот же минерал определенного состава нередко встречается в самых разнообразных окрасках, так:

к о р у н д бывает белого, желтого, зеленого, синего, красного, фиолетового и коричневого цветов;

ц и р к о н — желтого, зеленого, бурого, буро-красного, красного и синего;

т у р м а л и н — черного, белого, желтого, зеленого, синего, розового, красного, фиолетового;

б е р и л л — зеленоватого, желтого, зеленого, зелено-синего, белого, розового и золотисто-розового;

т о п а з — бесцветного, розового, голубого, винно-желтого и сине-фиолетового.

Эти примеры настолько многочисленны, что говорят нам о том, что окраска самоцветов в этих случаях не есть окраска самого соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{ZrSO}_4$ , а связана или посторонними примесями в весьма рассеянном состоянии, или с неустойчивым изменчивым состоянием ионов и атомов в самой молекуле. Мы увидим в дальнейшем, что обе причины имеют место, реже вторая (циркон, частично кварц), гораздо чаще первая (корунд, турмалин, берилл, гранат и т. д.).

2. Приведенное выше положение заставляет искать связи окраски с химическим составом и действительно бросается в глаза ряд закономерностей:

- а) Все соединения меди ( $\text{Cu}^{+2}$ ) с кислотами (но в присутствии элементов воды) — зеленого или синего цвета (диоптаз, малахит, азурит, бирюза).
- б) Соединения, содержащие закись железа, — зеленого, зелено-желтого или зелено-бурого цвета (оливин-хризолит, нефрит, диопсид, везувиан, энидот и др.), а камни, содержащие окись железа ( $\text{Fe}^{+3}$ ) — красного или красно-бурого тона (спессартин, гессонит, розовый кварц и др.).
- в) Минералы с хромом всегда ярко окрашены в фиолетовый, зеленый, красный или в тот и другой цвет одновременно

(рубин, пироп, александрит, уваровит, зел. жадеит, хромвезувиан, изумруд).

- д) Соединения с марганцем ( $Mn^{+3}$  и частью  $Mn^{+2}$ ) розового или красного цвета: лепидолит, редонит (орлец), марг. грапат (спессартин) и др.

3. По наравле с этим совершенно очевидным окрашиванием некоторыми веществами — хромофорами мы имеем и окраски, в которых не можем установить никакой химической зависимости:

- а) Одни окраски мы просто не понимаем и причину их до сих пор не можем выяснить: таков, напр., красивый амазонский камень голубовато-зеленого тона, в котором В. М. Гольдшмидт все же хочет видеть влияние примесей окислов металлов рубидия и цезия. Неясна природа окраски берилла, сапфира, топаза, сподумена и очень многих других.
- б) В других мы видим влияние строения самих кристаллов — это синие и синефиолетовые окраски лазурита, позеана, содалита и др.
- в) Наконец, в третьих, мы находим знакомые нам черты цветов с окраской в серии:

серый, желтый, желтовато-бурый, коричневый, черный,  
металлический.

Таковы топа циркона, дымчатого кварца, яшмара, гагата, гематита и многих других.

Итак, мы сделали попытку всю сложную картину самоцветов и цветных камней разбить «по первопричине» окраски на несколько групп. Но этим, скажут мне, мы еще ничего не объяснили и не приблизились к разрешению нашей задачи. Это не совсем так.

Всякое природное явление на основе его точного описания нужно прежде всего классифицировать, т. е. расположить в какие-либо закономерные ряды — систему.

Еще известный французский естествоиспытатель конца XVIII века Бюффон писал: «давайте собирать факты — из них родятся идеи». По-французски сказано еще лучше, чем в переводе: «Réunissons les faits — pour avoir des idées».

Правильная классификация природных явлений в естественных науках есть первая ступень к познанию явлений, и чем

«совершеннее система классификации, чем ближе она к естественным «генетическим» взаимоотношениям, тем больше ее значение в истории науки.

Вот почему на всех предыдущих страницах мы не только описывали факты, но и старались их расположить в закономерные ряды. Наша система была не просто ящиком с надписями «желтый», «красный», «зеленый», куда мы бросали в беспорядке все минералы определенного цвета; наша система постепенно подбиралась к основной задаче, поставленной нашей книгой, ответить на «простой», но и совершенно исключительно сложный вопрос, почему же мел белый, сапфир синий, а земля грязно-бурого цвета?



## V. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОКРАСОК

«В минералогии я и шагу не могу  
сделать без химии... это я давно  
знаю.»

Из письма В. ГЕТЕ около 1780 г.

Итак, фактами теперь мы вооружены; а это очень важно, так как хорошо сказал акад. И. П. Павлов в своем предсмертном обращении к молодежи: «факты—это тот воздух, на который опираются крылья науки». Мы собрали на предыдущих страницах очень большое количество фактов и теперь последовательно начнем разбираться в них и в причинах окраски. Мы попытаемся сначала изложить общие идеи по этому вопросу, наметить те пути, по которым идет сейчас научная мысль, и попытаемся дать классификацию этого явления. Как это постоянно бывает в природе, оно далеко не просто, весьма многогранно и многообразно; поэтому не одна какая-либо строго определенная причина управляет раздачей цветов химическим соединениям, а целый ряд причин тесно связан с появлением окраски.

Этот сначала чисто формальный анализ причин заставляет нас в следующих двух главах несколько отойти от непосредственной последовательности изложения и заняться двумя большими проблемами, тесно связанными с задачей о цвете минералов — сначала проблемой природы света и цветов и потом проблемой вещества минерала и основными законами его строения.

Итак, попытаемся сначала систематизировать наши знания о причинах окрасок минеральных тел. Научная литература не очень велика по этому вопросу, и в сущности довольно случайна; цветам в самой минералогии почти не было посвящено серьезных систематических исследований, более глубоко была эта проблема охвачена химиками, а позднее физиками.

На первом месте стояли за последние дофашистские годы немецкие химики, которые не только в лице своего корифея физической химии Вильгельма Оствальда дали первую точную шкалу цветов (680 тонов), но и первые обратили внимание, что совершенно определенные химические элементы Менделеевской таблицы обладают свойством давать окрашенные соединения. Мейссенгеймер, Ладенбург, Бильтц и американец Рёссель-Быховский совершенно определенно указали, что в общем, если рассмотреть Менделеевскую таблицу по длинным периодам (как она дана на фиг. 2, стр. 57, то такими химическими элементами, приносящими окраску (х р о м о ф о р а м и по гречески), являются элементы, лежащие как раз посередине: железо, марганец, хром, никель, платина и др. Не могло ускользнуть от этих исследователей и то, что по своему строению атомы этих элементов обладают особенной, несимметричной структурой (см. об этом дальше), а также и то, что если мы будем сравнивать между собой соединения одного и того же элемента, но в разных степенях окисления (например,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_3$ ), окраска соединений разной валентности оказывается различной и изменяется при этом обычно весьма закономерно. Однако наиболее глубокие идеи в этом вопросе были выдвинуты б. мюнхенским ученым К. Фаянсом, и на них мы в дальнейшем остановимся более подробно.

Как я сказал, гораздо слабее обстояло с анализом окрасок природных минералов; в сущности, здесь во всей широте никто этой проблемой не интересовался, минералоги и петрографы по-старинке пользовались избитыми взглядами, а на вопрос, да почему же бурый железняк бурый, а кварц белый, отвечали, — таков их химический состав, а на повторный вопрос, а почему состав кварца ( $SiO_2$ ) или кальцита ( $CaCO_3$ ) обуславливает белый цвет, а состав красного железняка ( $Fe_2O_3$ ) — краснометаллический, отвечали, что это, вообще, никому неизвестно!

Только некоторые частные проблемы привлекли к себе внимание минералогов, так, например, яркосиние топа каменной соли, встречающиеся изредка в некоторых месторождениях, или же окраски драгоценных камней в связи с попытками их изменения под влиянием разных излучений. В сущности, преимущественно в связи именно с последними исследованиями, этот вопрос наиболее интересно и глубоко был освещен австрийским минералогом Корнелием Дёльтером, который, очевидно, из своей

красочной родины, Испании, вынес интерес и любовь к ярким краскам и им посвятил два очень интересных трактата (1910—1915). За последние годы акад. Вернадский обратил внимание на окраски некоторых силикатов и наметил ряд проблем искусственного получения таких прочных силикатов.

Теперь на основании огромного опытного материала и литературных данных мы можем подойти к классификации окраски по их происхождению.

Прежде всего мы уже обратили внимание, что в одних случаях окраска является чем-то совершенно специфическим для данного минерала и, если она и испытывает некоторые колебания в оттенке и густоте, то все же сохраняет основные свои черты. Эта окраска, действительно, как бы неотъемлема от самого химического соединения — это его собственная окраска или, снова прибегая к греческим словам, — *идиохроматическая* окраска.

Другая, в противоположность первой, изменчива и непостоянна и не связана непосредственно с химическим составом минерала; такие примеры мы особенно отчетливо видели в главе о самоцветах. Это окраска чужая — *аллохроматическая*. Она очевидно обязана, хотя бы количественно ничтожным примесям какого-либо вещества, которое само по себе является окрашенным, т. е. принадлежит к первой группе соединений и, как хромофор, окрашивает бесцветный сам по себе минерал.

Наконец, третью группу составляют ложные окраски — *псевдохроматические*. В этом случае, сам минерал не окрашен и только кажется нашему глазу окрашенным в виду особой игры цветов, подобно игре лучей света в капельках воды, как мы это видим в радуге или в игре бриллианта: эти окраски пропадают при изменении источника света, и, если такой минерал истереть в порошок, то он окажется белым или окрашенным совершенно однородно в какой-либо цвет.

Теперь мы можем составить и классификацию окраски минералов:

## 1. Идиохроматизм

- а) Собственная окраска минерала, так как в его состав входит какой-либо хромофор, — *идиохроматизм*.



- б) Окраска минерала, получившаяся под влиянием излучения и связанная с изменением энергетического состояния атомов и ионов, из которых сложено соединение, — **энергохроматизм**.
- в) Окраска соединения без хромофоров, но зависящая от особенностей строения кристалла — **стереохроматизм**.

## II. Аллохроматизм<sup>1</sup>

- а) Окраска, обязанная посторонним примесям.
- б) Окраска, изменяющаяся не только от природы хромофора, но и от его состояния, величины частиц, рассеяния, количества и т. д.
- в) Окраска, обязанная включению окрашенных минералов.

## III. Псевдохроматизм

- а) Окраска, связанная с рассеянием белого солнечного света.
- б) Окраска, связанная с интерференцией или диффракцией световых волн.

Итак, мы систематизировали наблюдаемые нами явления; но всмотримся в нашу систематику: случай III весьма редок и не имеет никакого общего значения, случай I тоже мало распространен. В сущности, весь аллохроматизм сводится опять-таки к содержанию какого-то окрашенного соединения и, следовательно, непосредственно связан тоже с явлением идиохроматизма.

Таким образом, в сущности в основном мы приходим лишь к одному пункту — к идиохроматизму, как к характерному, неотъемлемому свойству некоторых химических соединений,<sup>2</sup> — их окраска есть

<sup>1</sup> Имеется еще один тип окрасок — **мутной среды**. Луч света в среде из мельчайших непрозрачных частичек — твердых, жидких или газообразных — испытывает ряд изменений и такая среда кажется красноватой в проходящем свете и голубовато-синеватой в рассеянном. Прекрасным примером этих цветов является синий цвет неба или серо-голубые тона некоторых халцедонов. С аналогичными явлениями связаны известные спектры поглощения Рамана, имеющие большое значение для понимания строения решеток из атомов (не ионов!).

<sup>2</sup> Но, конечно, это свойство «неотъемлемо» постольку, поскольку речь идет о прохождении лучей солнечного спектра; также «неотъемлемо», например, свойство удельного веса, связанное с условиями тяготения нашей планеты.

закономерное их свойство, некоторая константа, как твердость, удельный вес, температура плавления. Эта окраска несколько меняется в зависимости от условия образования минерала, от температуры кристаллизации, от наличия других веществ в растворе, от влияния внешних электрических полей, но в общем является типической.

Будучи связана таким образом с самым существом соединения, она может в нем меняться только от одной внешней причины — от сильных электрических лучей: рентгеновских, радиевых, катодных, ультрафиолетовых, которые обладают способностью проникать внутрь кристалла до самих атомов и действовать на них и окружающие их электрические поля.

Значит, наша задача сейчас ясна: мы должны прежде всего рассмотреть, что такое та электромагнитная волна, которую мы называем видимым светом, что такое цвет волны и от чего он зависит; мы должны также рассмотреть, из чего построено вещество, каковы свойства тех мельчайших единиц, из которых оно построено и которые тем или иным способом воздействуют на проходящую через них световую волну. Этим мы и займемся в следующих двух главах.

**Примечание.** Объясним употребляемые нами греческие термины:

х р о м а — хроматизм — цвет, окраска ( $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ );

и д и о с — собственный; а л л о с — посторонний ( $\dot{\iota}\delta\iota\omicron\varsigma$ ,  $\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$ );

с т е р е о — пространственный, откуда стереохроматизм — окраска, зависящая от расположения частиц в пространстве ( $\sigma\tau\epsilon\rho\epsilon\acute{\iota}\nu$ );

п с е в д о — ложный; псевдохроматизм — ложная окраска, как таковая не существующая ( $\psi\epsilon\upsilon\delta\omicron\omega$ ).

## VI. СВЕТ И ЦВЕТ

«Die Farben sind Taten des Lichtes, — Taten und Leiden»

W. GOETHE, 1810.

«Материя без движения также немислима, как движение без материи»

Ф. ЭНГЕЛЬС. 1877—1885.

Видимый свет есть только часть электромагнитных колебаний, связанных с периодическим изменением энергии поля вибрирующими электрическими частицами. В виде световой волны он передается через мировое пространство и как переменная электромагнитная волна вызывает колебания эфира, электронов, атомов и их частей, молекул (фиг. 1). Наш глаз воспринимает в виде света лишь определенную ничтожную часть таких колебаний,



Фиг. 1. Спектр (видимый) солнца.

Между 380—760 миллимикронами или десятиллионными частями сантиметра.

При переводе в  $\text{\AA}$  = стомиллионные доли сантиметра, отвечающие размерам кристаллической решетки, — получаем видимый спектр между 3800 и 7600 онгстрём  $\text{\AA}$ .

Длины волн	Лучи
3800—4300 . . . . .	фиолетовые
4300—4800 . . . . .	синие
4800—5000 . . . . .	голубые
5000—5300 . . . . .	холодные зеленые
5300—5700 . . . . .	теплые зеленые
5700—5900 . . . . .	желтые
5900—6300 . . . . .	оранжевые
6300—7600 . . . . .	красные.



длины волн которых измеряются обычно ангстремами ( $\text{\AA}$ ), т. е. стомиллионными долями сантиметра ( $10^{-8}$  см): видимая часть определяется промежутком длин волн 3800—7600  $\text{\AA}$ ; за пределом самых коротких колебаний следуют невидимые ультрафиолетовые волны и далее рентгеновские лучи, лучи  $\gamma$ -радиа и, может быть, проникающее космическое излучение. Другой конец уходит в тепловые волны инфракрасных колебаний, и еще далее при постепенном увеличении волны дает и ультракоротковолны, радиоволны...<sup>1</sup>

Мы можем для сравнения написать такую таблицу:

	Длина волн в $\text{\AA}$
Рентгеновы лучи . . . . .	1—510
Ультрафиолетовые . . . . .	510—3 600
Видимый свет . . . . .	3 800—7 600
Инфракрасные . . . . .	7 600—3 000 000 ( $= 3 \times 10^6$ )
Волны Герца . . . . .	$10^7$ — $10^{13}$

Но действие лучей определяется не их длиной, а их энергией, которая вообще обратна длине волны, как мы видим:

Лучи	Длина в $\text{\AA}$	Энергия в б. калориях на 1 моль вещества
Красные . . . . .	7 500—6 500	. . . 38—44
Оранжевые . . . . .	6 500—5 900	. . . 44—48
Желтые . . . . .	5 900—5 750	. . . 48—49
Зеленые . . . . .	5 750—4 900	. . . 49—58
Синие . . . . .	4 900—4 550	. . . 58—62
Фиолетовые . . . . .	4 550—3 950	. . . 62—72
Ультрафиолетовые . .	2 000	. . . 142

Из этой таблицы ясно, что в указанном отрезке спектра самыми энергичными являются лучи ультрафиолетовые и фиолетовые: недаром мы проявляем фотографические пластинки при красном свете, который обладает наименьшей энергией и наименьшей активностью!

Именно этот ничтожный отрезок электромагнитных колебаний, воспринимаемый глазом в виде разного цвета в зависимости от частоты колебаний и длины волны, и является основой и возбудителем тех явлений в веществе, которые мы называем окраской и таким образом, окраска является результатом соотношений, которые устанавливаются между падающей электро-

<sup>1</sup> См. статью А. А. Глаголевой-Аркадьевой. Полный электромагнитный спектр. «Сорена», I, стр. 32—50, 1936 г.

магнитной волной белого света и теми электрическими полями, которые составляют основу самого вещества, являющегося частично как бы вибратором, перехватывающим колебания световой волны своими электронами, атомами или молекулами.

На приложенной таблице в красках нарисованы четыре серии цветов, которые мы условно обозначили *A*, *B*, *C* и *D*. Разберемся в природе этих серий, так как они объясняют нам очень многое в окраске минералов и горных пород.

Начнем с серии *D*. Это разложенный на составные части белый солнечный свет; пропущенный через призму из стекла или кварца белый пучок солнечного луча дает нам эту замечательную гамму цветов, которую мы так хорошо знаем в цвете радуги; начиная с самых коротких волн, на границе с невидимыми ультрафиолетовыми короткими лучами, следуют цвета в порядке:

фиолетовый, синий, зеленый, желтый, оранже-  
вый, красный.

Последний постепенно темнеет и скрывается в невидимой части солнечного спектра — в инфракрасных лучах. В этом ряде химическая активность колебаний, связанная с повышенной энергией, характерна для ультрафиолетового конца; движения тепловые, механические движения молекул, атомов в них и частей атома характерны для длинных, но энергетически более слабых красных и инфракрасных световых волн.

Но в минералогии эти цвета непосредственно, как таковые, нам почти неизвестны; изредка только сверкают пестрые изменчивые краски сильно преломляющихся веществ в алмазе или особенно в отшлифованном бриллианте; иногда яркие цвета разложенного солнечного спектра играют в пестрых горящих опалах, но это все пестрые, изменчивые окраски; стоит зайти Солнцу или переместить глаз, как красочный мираж исчезает.

Частично вспомним мы о нашем спектре *D*, когда начнем нагревать минерал перед паяльной трубкой или когда будем следить за плавкой металла:

Сначала черный минерал начинает краснеть (при 525°); уже при 850° он делается ярким вишнево-красным, при 950° светлокрасным, при 1100° — желто-оранжевым, а при 1500° — ослепительно белым. Что это значит? Посмотрев на наш спектр *D*, мы можем сказать, что нагревание усиливает колебания и, сообщая больший запас энергии, постепенно повышает окраску нашего спектра снизу вверх и расширяет область излучения снизу вверх!

Перейдем ко второму спектру *C*. Он выглядит несколько своеобразно, но минералогии и петрографы хорошо его знают — это спектр интерференции лучей света нескольких порядков, который так замечателен по чистоте своих цветов на столике поляризационного микроскопа. Искусственно лучи определенных волн сводятся вместе и, как простые волны на воде, они или складываются вместе и увеличивают свои гребни, или, наоборот, друг друга погашают. Одни волны усиливаются, другие ослабляются, одни цвета спектра *D* уничтожаются, другие, наоборот, выигрывают в своей интенсивности. И в результате таких наложений появляется пестрая окраска в приборе; ею восторгаются все, кто первый раз подходит к поляризационному микроскопу, она поражает своей изменчивостью, яркостью и чистотой тонов на экране, когда тонкий специалист эксперимента проф. Шубников показывает «свои фокусы» в аудитории Ломоносовского института; дивился им и минералог, следя за изменением окраски во время самого роста кристалла, дивился и б. афганский эмир Аманулла, привыкший к ярким краскам Востока. Но достаточно одного поворота прибора, чтобы рассеялись яркие краски и простые серые контуры и цвета говорят, что это была лишь игра прибора, сумевшего столкнуть друг с другом две серии волн.

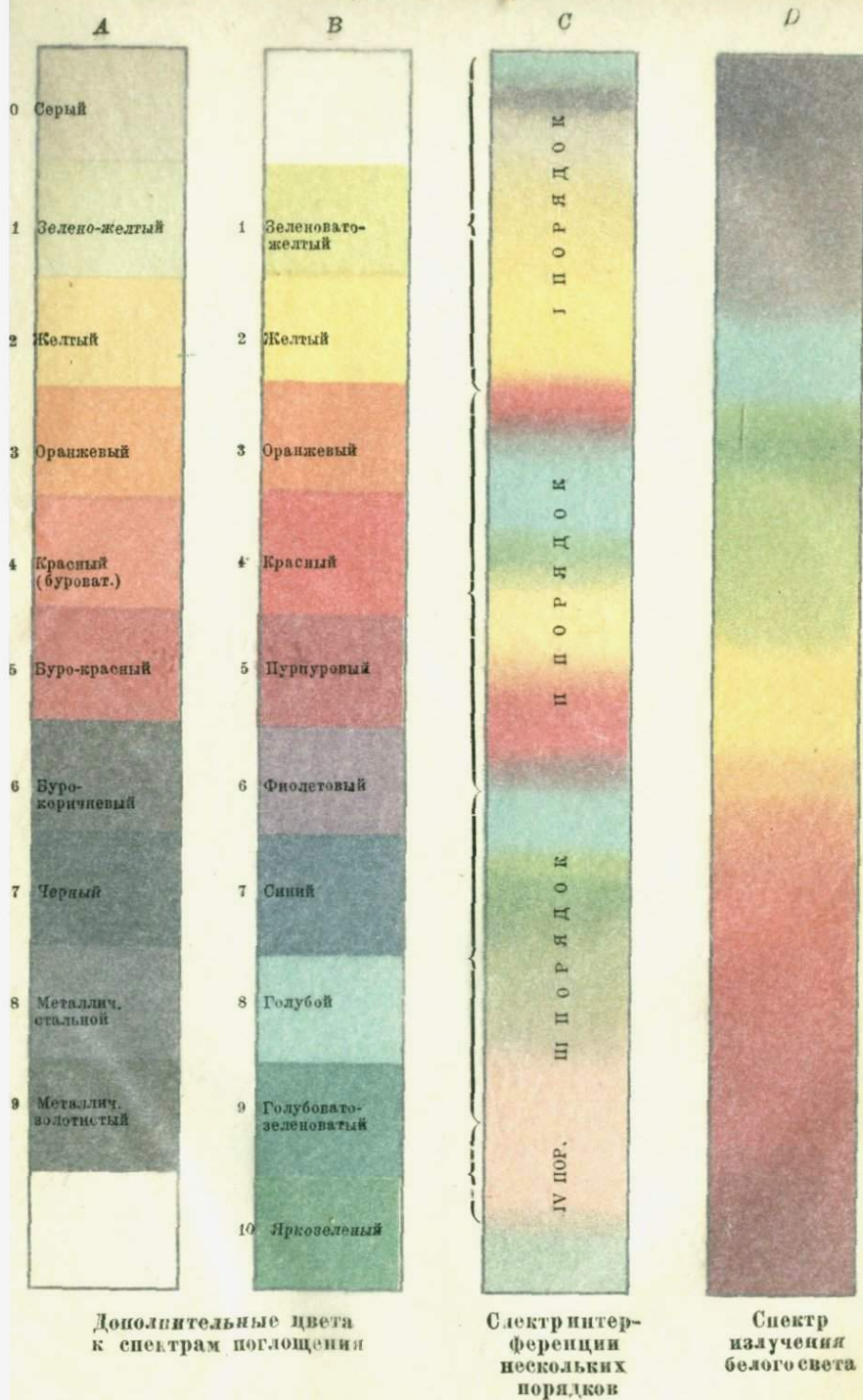
Но эта окраска почти не играет роли в минералогии, и лишь об очень немногих случаях ее проявления я расскажу ниже.

Но вот мы переходим к самым главным для нас спектрам: *A* и *B*, как мы говорим, к спектрам дополнительных цветов при поглощении.

Действительно, возьмем белый спектр, разложенный на свои составные части, как это нарисовано на *D*. Он белый для нашего глаза потому, что, налагаясь друг на друга, все ощущения лилового, синего, зеленого, красного вместе сливаются в белый цвет. Но погасим искусственно в этом спектре какие-либо цвета, причем это погашение (поглощение) цветов будем вести в определенном порядке: возьмем и будем закрывать, например, полоской бумаги, поочередно все цвета спектра *D* сверху вниз, сначала уничтожим лиловые тона, — все остальные нам не смогут дать ощущения белого цвета, в них не хватит для этого лиловых тонов и глаз увидит зеленовато-желтую окраску (1 спектра *B*); пойдем дальше, переместим полоску вниз и погасим теперь синие тона,



ТАБЛИЦА СЕРИИ ОКРАСОК<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Соотношение тонов приводится условно, в схематичной форме.

соединение окрасится в желто-оранжевый цвет. Так постепенно дойдем мы до низа спектра *D* и, погасив красные лучи, оставим в глазе впечатление зеленого (10 спектра *B*).

Значит, спектр *B* мы получаем путем последовательного погашения цветов спектра *D*, путем, как мы говорим, перемещения полос поглощения от фиолетового конца к красному.

Вот эти цвета *B* уже есть нечто для нашего глаза реальное, это настоящая окраска соединения. Если наш минерал или химическое соединение поглощает какие-либо цвета спектра *D*, т. е. обладает полосами поглощения, то мы видим его окрашенным в дополнительные цвета. Тон этих цветов дается положением широкой полосы поглощения, интенсивность окраски зависит от густоты — степени поглощения (полного или частичного).

Итак, запомним, что по мере перемещения полос поглощения от фиолетового конца спектра к красному, появляются следующие дополнительные цвета:

Зеленовато-желтый	желтый	оранжевый	красный	пурпуровый
1	2	3	4	5
фиолетовый	синий	голубой	голубовато-зеленый	зеленый
6	7	8	9	10

Этот ряд принято называть рядом понижения окраски (слева направо, а в красочной таблице сверху вниз), а обратное движение — повышением ее (в таблице снизу вверх).

Теперь нам нетрудно перейти и к последнему и вместе с тем наиболее важному для минералов спектру цветов — серии *A*.

Предположим, что, как и в предыдущем случае, в спектре появляется с верхнего конца полоса поглощения, благодаря чему получают нам знакомые дополнительные цвета зеленовато-желтого и желтого тонов; но пусть наша полоса не перемещается последовательно вниз к красному концу, а постепенно расширяется книзу, захватывая все большую и большую часть спектра и, подходя к красным лучам, почти совершенно или даже совершенно уничтожает видимый спектр. Какая последовательность дополнительных цветов получится в этом случае?

Мы ее можем привести в нижеследующей табличке:

Таблица цветов серии А

серый	зелено-желтый	желтый (грязноватый)	оранжевый нечистый
0	1	2	3
буровато-красный	красно-бурый	буро-коричневый	черный
4	5	6	7
металлически-стальной	металлически золотистый		
8	9		

Очевидно, что вначале наша серия А будет мало чем отличаться от серии В, но постепенно поглощение будет усиливаться, дополнительный спектр приобретет общее побурение, красные тона будут смешиваться с бурыми и черными, появится черная окраска с красным оттенком, оранжевая просвечиваемость; густые черные соединения, не пропускающие лучей, сменятся еще более непроницаемыми, от которых, как от переходного барьера, большая часть света будет отражаться — черные тела получают металлический блеск, появятся непрозрачные металлические соединения или чистый металл, черный, как железо, серебристый, как свинец или серебро, желтометаллический, как медь или золото! От прозрачных белых тонов серии А мы приходим к непрозрачным металлам. Но и они в тонких, тончайших пластинках просвечивают, одни красным цветом (5 или 6 схемы А), другие синим (серебро), третьи даже ярко-зеленым (как золото) — и эти последние окраски заставляют нас вспомнить наиболее глубокие цвета серии В.

Итак, солнечный луч падает на нашу электромагнитную постройку, кристалл, составляющий сочетание электронов, атомов, молекул. Одни волны проходят беспрепятственно, другие превращаются в колебания этих частиц, как бы вибраторов, — так могут заколебаться, запульсировать и электронные облака и сами атомы и молекулы; первые поглощают и используют для своих колебаний короткие волны — ультрафиолетовые и фиолетовые, вторые для своих менее частых колебаний — видимые, третьи для еще менее частых колебаний — красные и инфракрасные и, следовательно, тепловые лучи. Но все эти колебания, по замечательным работам В. Анри в Льеже, связаны между собою, как разные колесики в часах. Эти колебания как бы-зарядят наши часы, но энергия



света, их возбуждавшая, будет израсходована и соответственные колебания самого видимого света погаснут.

Судьба возбужденных колебаний в кристалле может быть весьма разной: или они останутся без особого влияния на молекулу и только несколько усложнят своим колебанием, своим вращением или пульсацией равновесие электростатической системы и переместят на более высокие уровни энергии электроны или они поведут к нагреванию частицы, или же вызовут химическую реакцию и разрядятся в виде фотохимического процесса. Могут они (при известных условиях) вновь излучить свет, но обычно более длинной волны. Вот какие серьезные последствия вызывают поглощенные лучи и как интересны те законы, открытые великим математиком и физиком Эйнштейном, которые связывают спектры поглощения с ходом химических процессов и с их энергией! И сколько энергии будет поглощено, столько же будет затрачено на какое-либо превращение или изменение в структуре кристалла.

Итак, мы познакомились с самими цветами, их взаимоотношением, но наше объяснение было чисто формальным — мы просто вместо цвета стали говорить о каких-то полосах поглощения, заменили одно понятие, взятое из прямого наблюдения, другим, немного более точным, но... по существу еще не ответили на наш вопрос, почему все-таки же соль ( $\text{NaCl}$ ) белая, а перекись марганца ( $\text{MnO}_2$ ) черная?

Но для этого мы должны прежде всего научиться точно определять и измерять цвет соединений, что вообще не так легко.

Известный химик Вильгельм Оствальд в 1916 г. предложил каждый цвет рассматривать как сочетание белого, черного и некоторого определенного тона, так что вместе  $b + c + \text{цвет} = 1$ . На особых таблицах им было нанесено 680 избранных красок, так что каждый минерал можно сравнить с таблицей и его цвет выразить определенной формулой.<sup>1</sup> И все-таки в каждом тоне есть еще свои оттенки, неуловимые таким грубым методом сравнения: к цвету примешивается еще блеск, матовость, отблеск и целый ряд тончайших признаков, которых мы не умеем ни выразить формулами, ни даже описать словами; так, тонкий знаток

<sup>1</sup> Современные более точные методы дают фотографическим путем спектры поглощения, а шириной, резкостью и густотой полос поглощения определяется характер поглощения (см. ниже кривые поглощения).

драгоценного камня говорит без ошибки: «этот алмаз из Южной Африки, а этот — из Индии; вот бирюза персидская, а вот — из Сев. Америки». Но когда его спросишь, почему он так определяет, он не сможет ответить! Точный глаз и огромный опыт в наблюдениях, опыт пытливый, не скользящий по предмету, а его сравнивающий, делает чудеса, и мы призываем минералогов, разведчиков, геохимиков смотреть и смотреть на минералы, приучать свой глаз и учиться искать!<sup>1</sup>

Но не всегда будем полагаться на свой глаз; далеко не все и не всегда правильно различают цвета; бывают очень часто не вполне нормальные глаза, которые совсем не различают некоторые тона; правильное световое ощущение и правильная его передача словами—дело не легкое и нередко индивидуальное, зависящее от освещения, контрастов, сочетаний теней, типа поверхности, физиологических особенностей глаза и даже от психологии и настроения.

Точный метод один: изучить весь спектр лучей, проходящих через вещество, и измерить силу разных волн, фиолетовых, синих, красных и т. д., что и дается путем изучения кривых поглощения; они нам показывают, что явление поглощения дело весьма не простое и что мы имеем разные типы поглощения. Иногда кривая спокойно падает от фиолетового к красному, значит погашены фиолетовые, отчасти синие и еще меньше зеленые тона — мы видим предмет оранжево-красным; иногда мы наблюдаем максимум поглощения где-либо в середине нашего видимого спектра, тогда достаточно небольшого его перемещения, чтобы предмет вместо красного казался зеленым. Бывают очень разные типы поглощения — или резкие полосы, или просто поглощенные области—все это создает то многообразие и характер цветов, которые мы наблюдаем в природе. Но характер этих полос, конечно, зависит прежде всего от освещения и источника света: солнца или луны, лампочки накаливания или вольтовой дуги, натриевой электрической лампочки или свечения разреженных трубок с неоном, аргонном или гелием!

Минералог и специалист камня знает очень хорошо эти перемены: темнозеленый александрит на солнце — кажется малиново-красным при вечернем электрическом освещении;

<sup>1</sup> К сожалению, мы недостаточно ценим таких специалистов, а между тем они играют в минералогии и особенно при поисках полезных ископаемых совершенно особую, неопенимую роль.

аметист Урала загорается кроваво-красными тонами при электричестве, а рубеллит — розовый турмалин — теряет при этом всю свою красоту, тускнеет, темнеет. Осветите картину ярким пламенем поваренной соли — красные, синие и фиолетовые тона превратятся в грязно-черные, все почернеет, а желтое покажется белым!

Сложные взаимоотношения между кривой светового луча, кривой поглощения и восприятием глаза создают всю красочность и многогранность цветов природы!

Вспомним, однако, при этом слова проф. А. Глаголевой-Аркадьевой: «В величественной картине безбрежного океана электромагнитных волн различной длины, которую представляет собой электромагнитный спектр, непосредственному восприятию человека доступна лишь чрезвычайно узкая «полоска» в ней — всего только в одну октаву.<sup>1</sup> Эту узкую область в спектре представляют световые и видимые лучи. За исключением этой области видимых лучей, весь спектр электромагнитных волн остается невидимым человеку, не воспринимается ни одним из органов его чувств. Однако, развитие науки и техники дает возможность расширять пределы чувств человека созданием искусственных дополнительных органов чувств, каковыми можно назвать чувствительнейшие и точнейшие физические приборы; с их помощью «увидел» человек весь океан незримых электромагнитных волн и покорил их своей воле».

Но все-таки надо сознаться — полоску видимого света мы еще не покорили; в пестром спектре цветов Ньютона, зачарованные красотой радуги, мы забыли о ее законах в связи с веществом; мы, минералоги, успокоились перед сверкающим и горящим красным огнем гематитом, перед металлическим блеском колчедана и перед прозрачным, как стекло, горным хрусталем, — успокоились и забыли, что мы все-таки не понимаем причины цвета камня и не управляем его изменением.

Минералоги и кристаллохимики, слово и дело за вами!

<sup>1</sup> Условная шкала для всех электромагнитных колебаний от длины волны в  $10^{-11}$  см до  $10^{+11}$  см. В этой логарифмической шкале всего 79 октав.



## VII. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

«Никакой достоверности нет в науках там, где нельзя приложить ни одной из математических наук, и в том, что не имеет связи с числом».

ЛЕОНАРДО-ДА-ВИНЧИ.

Одним из крупнейших завоеваний последней четверти столетия является овладение тайной строения вещества. Сейчас все сомнения, все споры о мельчайших частицах, слагающих материю, их величине, природе и энергии сменились настоящими фактами, основанными на точном анализе, наблюдении и расчете. В этом мире бесконечно малых величин, число которых в одном грамме исчисляется единицей с 22 или 23 нулями, электрические заряды которых измеряются тысячемиллионными долями эрга, а размеры самих полей стомиллионными частями сантиметра, в этом мире вещества мы научились великим законам сочетания энергии и материи, неподвижного вещества и волны; простые схемы классической физики, грубые модели из мира видимого оказались неприменимыми к этой области, где законы вероятности сочетаются с законами квантовой механики, где движение не подчиняется основным законам Ньютона и где всем управляют мельчайшие величины — единицы энергии — кванты.

### Атом и ион.

Сначала мы научились в первом приближении точно понимать этот мир на основе законов классической электростатики, и сам атом, эта мельчайшая единица наших представлений, это «неделимое» древних греков представляется сейчас как сложнейшая электростатическая и электромагнитная система — клубок, по «своей сложности сложнее рояля», как это образно выразил известный английский физик Содди. Атом есть сейчас

реальная единица наших представлений о мире, и из сложения этих атомов в закономерные постройки рождаются кристаллы, из которых построен весь мир.

Строение атома, раскрытое замечательными работами датского физика Нильса Бора, нам представляется как пыточное электромагнитное ядро, заряженное положительно, и как рой отрицательных электронов, вращающихся по строго определенным орбитам вокруг него на подобие планет вокруг солнца. Заряд этого ядра изменяется от 1 до 92 элементарных единиц,<sup>1</sup> сообразно с номером элемента, который определяет его положение в менделеевской таблице, а следовательно и его важнейшие физические и химические свойства. Этот положительный заряд в нейтральном атоме нейтрализован соответственным отрицательным зарядом электронов, число которых в окутывающем ядро рое таким образом равно величине заряда.

Эти рои точечных электронов или, вернее говоря, электронные облака (согласно представлениям квантовой механики) расположены в модели Бора строго закономерно, группами, ячейками, одни ближе к ядру и в этом случае они очень прочно связаны центральным зарядом, другие подальше, причем самые наружные, как можно было ожидать, связаны слабее всего.

Таким образом ядро плюс облака электронов нормально нейтрализуют друг друга и наш атом представляется устойчивой электромагнитной системой, которая сама по себе находится в равновесии.

Но изучение природных явлений нам показало, что это равновесие лишь временное, что атомы в мироздании совершают постоянные перемещения, миграции, что далеко не всегда или, вернее, очень редко они находятся в состоянии равновесия, что обычно они заряжены электричеством, активны, подвижны, способны к сложным физическим и химическим превращениям — такие подвижные, заряженные состояния атомов мы называем и о н а м и, от греческого слова ἰων, обозначающего «странник, скиталец». Но как превратить нейтральный атом в ион? Мы уже видели, что центральный положительный заряд атома уравновешивается зарядами электронных облаков; значит откинем несколько таких электронов — получим избыток  $+$ , т. е. ион, заряженный положительно, или к а т и о н; прибавим электроны,

<sup>1</sup> Здесь имеется в виду элементарный заряд  $= 4.774 \times 10^{-10}$  C. G. S. E. единицы.

усилим этим число зарядов — появится а н и о н, отрицательный ион. При этом мы получим ионы разной активности, как говорим, разной в а л е н т н о с т и.<sup>1</sup>

Конечно, такое отнятие или насильственное присоединение электронов к находящемуся в равновесии клубку — дело не легкое, да и у одних атомов оно протекает легче, у других — труднее. Можно его добиться разными способами, проще всего путем нагревания и создания в атоме быстрых тепловых колебаний; тогда, например, атом К и Na легко потеряют свои электроны, атомы Са и Mg потеряют по одному электрону лишь при 8000—12000°, а по два электрона лишь выше 20000°. Гораздо легче получаются ионы в растворах, где сами свойства воды облегчают образование таких подвижных заряженных систем из катионов и анионов.

Когда таким образом мы отнимаем (или прибавляем) электроны, остается как бы остов атома, который по своим внешним облакам оказывается сходным с каким-либо атомом меньшего (или большего) заряда, больше того, обычно такой заряженный ион стремится при этом приобрести внешнее строение какого-либо очень устойчивого атома — такими мы особенно считаем атомы благородных газов, у которых все без исключения облака так прочно связаны с ядром, что их отделение практически в природе не имеет места. Такие ионы, которые имеют конфигурацию благородных газов, мы считаем устойчивыми, симметричными и шаровыми и п а з ы в а е м их типом и о н о в б л а г о р о д н ы х г а з о в (например, ионы натрия, кальция, алюминия, хлора, серы и др.). Другие ионы нам кажутся гораздо менее устойчивыми; такова особая группа ионов, называемых побочными (или типа купро), облака которых, хотя и очень прочно связаны с ядром, но сами по себе непрочны, несимметричны или, вернее говоря, легко подвергаются деформации: эти купро-ионы принадлежат таким металлам, как медь, серебро, свинец, кадмий, олово. Между этими двумя группами, хорошо видимыми на прилагаемой менделеевской таблице (фиг. 2), есть еще третья

<sup>1</sup> Отнимая электрон от атома металла, мы, значит, его заряжаем; но можно не отнять электрон, а только его несколько отдалить, переместить — этим путем мы получим слабо «заряженный атом», или вернее возбужденный атом. Степень возбуждения может быть различна, диктуется законами спектроскопических термов и в пределе достигает максимума при полном отрыве электрона.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	He —
L	Li б	Be б	B б -б(ж)	C б КАРБОН -б	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C б б	N б НИТР. -б	O б	F б	Ne —
M	Na б	Mg б АЛЮМ.	Al б СМЛИК. -б	Si б ФОСФ. -б	P б -б	—	—	—	—	—	—	—	—	Si б СИЛИК. -б	P б ФОСФ. -б	(S) б СУЛЬФ. -б	Cl б	Ar —
N	K б	Ca б	Sc б +б.ЧЕРН.	(Ti) СИННИЙ КРАСН. ЧЕРН.З. -КРАСН.	(V) ЧЕРН.З. -КРАСН.	(Cr) КРАСН. (ЗЕЛ.) -СВ.Ж.	(Mn) РОЗОВ. БУР. ЧЕРН.	(Fe) ЗЕЛ.Ж. БУР.КР. -ЗЕЛ.	(Co) РОЗОВ. (КРАСН.) БУР.	(Ni) СВ.ЗЕЛ. +H <sub>2</sub> O- ЯРКОЗ.	(Cu) КРАСН. ЧЕРН.	Zn СВ.Ж.	Ga б	Ge б -б	As б -б(ж)	(Se) б -СВ.Ж.	Br б(ж)	Kr —
O	Rb б	Sr б	(Y) б Ж-б	(Zr) б.КР. -РОЗ.	(Nb) б -СВ.БР.	(Mo) Ж СВ.Ж.	(Ma) ?	(Ru) —	(Rh) —	(Pd) КР.БУР.	Ag б	(Cd) Ж	In -(?)	(Sn) СВ.БУР. -Ж.б	(Sb) б -Ж	(Tl) СВ.Ж. -СВ.Ж.	(J) СВ.Ж. -СВ.Ж.	Xe —
P	Cs б	Ba б	(TR) (ж)б	(Hf) б.КР. -Р.БУР.	(Ta) б -СВ.БУР.	(W) Ж -СВ.БУР.	(Re) СВ.Ж. б	(Os) —	(Ir) —	(Pt) —	(Au) —	(Hg) КРАСН. ЧЕРН.	Tl КР.	(Pb) б.Ж ЧЕРН.	(Bi) ЖЕЛТ. (ОРАНЖ)	Po —	N85 ?	Rd —
Q	N87 ?	Ra б	Ac —	(Th) БУР.	Pa —	(U) ЗЕЛ.Ж. -БУР. ЧЕРН.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Главные хромофоры отмечены в зависимости от их значения двойным, простым или половинным кружком.

Характеристика цвета со стоящим перед ней знаком —, относится к соответственным кислородным кислотам.

Порядок расположения окрасок хромофоров отвечает повышению валентности.

В рамку взято поле атомов с заполнением внутренних оболочек.

Сокращения: б — белый или бесцветный; ж — желтый; кр — красный; р — розовый; з — зеленый; син — синий и голубой; чер — черный; бр — коричневый, бурый; мет — металлический.

Фиг. 2. Окраска окислов и кислородных кислот в минералогии (по периодической таблице Д. И. Менделеева),

группа, очерченная на ней рамочкой, — это ионы промежуточные, особенно характерные потому, что их электронные облака построены с пропуском некоторых оболочек; в этих рядах — облаках — наблюдаются как бы дырки, которые заполняются, но лишь частично при образовании нейтрального атома, и которые углубляются при образовании иона — при ионизации.

Понятно, что такие электрические системы должны отличаться особыми чертами: с одной стороны, элементы с такими ионами оказываются между собою очень близкими, с другой, ионы являются несимметричными, неустойчивыми и всякое внешнее раздражение, вроде, например, упавшей на них световой волны, встретит в них своеобразную среду неоднородного электрического поля. Мы уже догадываемся, что в постройках из этих ионов со световой волной произойдет что-то новое, а сами электроны смогут как бы «тащиться» в свободном пространстве дырок», как сказали бы мы на основе модели Бора, или «электропные облака смогут свободно испытывать колебательные движения», как говорит волновая механика.

### Радиусы ионов и атомов

Теперь начнем строить из ионов кристалл.

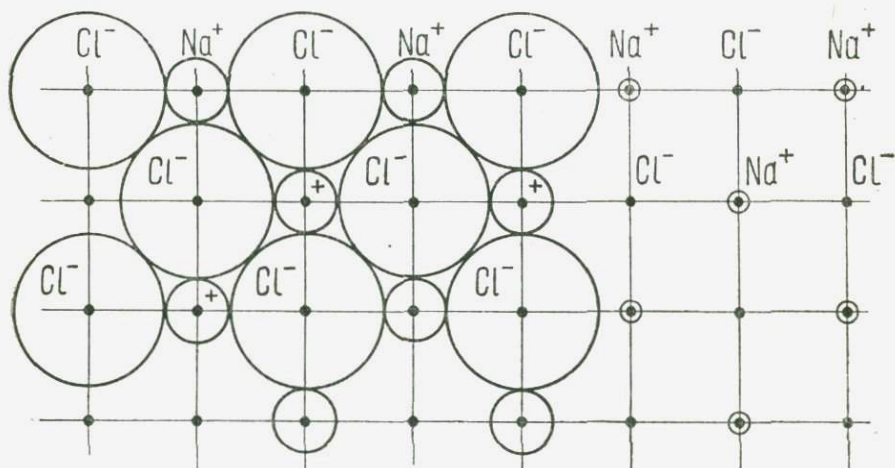
У нас где-то в бесконечности <sup>1</sup> находятся свободные ионы натрия и хлора. Первый из них — катион — заряжен положительно, так как потерял один электрон, другой — хлор — отрицательный, несет в себе один лишний отрицательный заряд (фиг. 3).

Сближим эти два иона между собой; так как оба иона заряжены противоположным знаком, то это произойдет само по себе: по законам электростатики и знаменитому закону Кулона они будут притягиваться и должны упасть один на другой, если бы не были окружены электропными облаками: эти облака у обоих заряжены отрицательно и должны отталкивать друг друга. Значит, взаимное притяжение встретится со взаимным отталкиванием; так как силы этих двух процессов не одинаковы и они подчинены разным законам, то на каком-то расстоянии оба иона остановятся и займут устойчивое, определенное друг по отношению друга положение. При этом выделится определенное количество энергии, а оба иона окажутся в состоянии равновесия —

<sup>1</sup> Уже сантиметр для электростатических сил является практически бесконечностью.

мы получаем первый зачаток молекулы-кристалла, а выделившаяся энергия является энергией кристаллизации из свободных ионов — энергией решетки. Расстояние между обоими ионами мы назовем расстоянием узлов, а каждый ион сможем теперь представить себе как некоторый шарик, который столкнули с другим шариком другого знака и прижали к нему.

Мы получаем модель иона в кристалле и представляем его себе в виде несжимаемого шарика определенной величины, т. е. определенного радиуса. Классические работы норвежского геохимика и кристаллохимика В. М. Гольдшмидта показали,



Фиг. 3. Решетка кристалла соли (хлористого натрия).

Уменьшено, примерно, вдвое по сравнению с фиг. 4. Увеличение в 50 миллионов раз.

что вобщем, в большинстве кристаллов определенный ион, например, ион Na (как его пишут  $\text{Na}^{+1}$  или анион  $\text{S}^{-2}$ ) обладает, примерно, одним, неизменяемым размером. Радиус иона можно считать в первом приближении постоянным, а ионы рассматривать как шарики определенной величины. Теперь перед нами открывается огромное поле чисто геометрических задач, и на сотни ладов можно начать складывать шарики разного размера, но так, чтобы всегда в результате получался нейтральный кристалл, т. е. чтобы число отрицательных и положительных зарядов было одинаково: например 1  $\text{Na}^{+1}$  и 1  $\text{Cl}^{+1}$  или  $\text{Al}^{+3}$  и 3  $\text{Cl}^{+1}$  и т. д.

Из таких закономерных сочетаний мы получаем системы шаров, которые располагаются как бы по узлам каких-то решеток,



бесконечных во всех направлениях. Наш кристалл и есть такая решетка, где шарики плотно соприкасаются друг с другом, где все  $+$  и все  $-$  уравновешены, где из заряженных ионов построена закономерная и электрическая нейтральная постройка. Радиусы ионов определяют ее законы и ее геометрию.

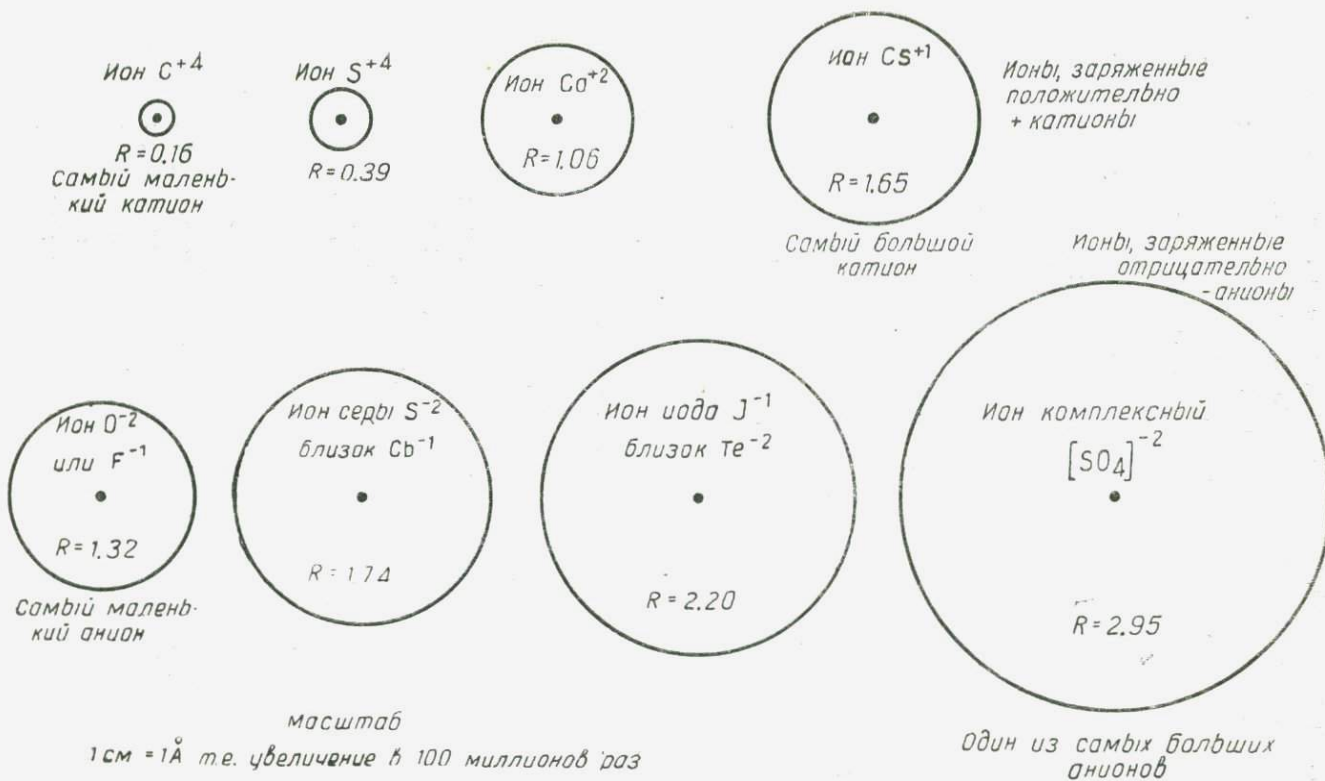
Так обстоит дело с кристаллами, когда мы их начинаем изучать; но мы прекрасно знаем из истории науки, что всякий закон природы имеет свои границы точности, что углубление в каждое явление заставляет нас или уточнять или даже изменять законы: так знаменитые законы механики Ньютона в уравнениях Эйнштейна получили свои добавочные члены, свое увеличение точности; так и в мире ионов и атомов они потребовали отказаться от ряда классических законов физики, как и в мире звездных космических тел, в положениях Эддингтона и Джипса.

Так обстоит и с нашей схемой кристалла из несжимаемых шариков — ионов.

На фиг. 4 мы показали, что размеры катионов и анионов весьма различны и колеблются для разных ионов в довольно больших пределах. Мы измеряем сейчас эти размеры онгстремами, т. е. стомиллионными долями сантиметра, причем видим, что катионы ( $+$  ионы) обладают вообще значительно меньшими радиусами, чем анионы. Так, размер катионов (исключая голое ядро водорода) колеблется между 0.16 онгстрема (для углерода) до 1.65 (у иона цезия), но в большинстве случаев радиус близок к единице (Na, Ca, Ag и др.); размер анионов иной — от 1.32 у кислорода до 2.20 у иода. Иначе говоря, если сравнивать катионы с кислородом, а таковы именно главнейшие соединения природы, то почти всегда положительный ион оказывается меньше, а нередко и много меньше иона отрицательного.

Сложение этих радиусов аддитивно приводит нас к тем расстояниям между узлами решеток, о которых мы говорили выше и которые весьма точно определяются при помощи рентгеновских лучей. Закон аддитивности радиусов является величайшим законом кристаллохимии<sup>1</sup>... но имеет свои пределы точности.

<sup>1</sup> Сейчас мы знаем, что аддитивным свойством в таких же пределах точности можно считать и энергию ионов в решетке, названную мною условно экон.



Фиг. 4. Размеры ионов (крайние величины). Увеличение ровно в 100 миллионов раз (100.000.000). Большинство комплексных анионов близки по величине к нарисованному иону серной кислоты  $[SO_4]$ ; некоторые еще немного больше (до  $3.5 \text{ \AA}$ )

Возьмем снова ряд катионов и ряд анионов. Если катион и анион примерно одинаковой величины, то их можно расположить в определенных количественных взаимоотношениях; если катион очень мал, а анион велик, то число последних вокруг катиона оказывается ограниченным, мы говорим — координационное число уменьшается, вокруг катиона оказывается в среднем меньше отрицательных ионов и он сам может немного стянуться и уменьшиться в своих размерах; но что же произойдет с анионами? Так как они больше, а связующие их катионы маленькие, то при известных количественных соотношениях и анионы столкнутся друг с другом, но так как они заряжены одинаково — отрицательно — значит, должны начать отталкиваться друг от друга: анионы как бы разойдутся, расстояние между ними немного увеличится, общая энергия решетки уменьшится (т. е. отклонится в сторону понижения от аддитивности).

В первом приближении мы наши расчеты основывали на простой аддитивности, сложении, с у м м е р а д и у с о в. Сейчас мы начинаем наблюдать влияние о т н о ш е н и я р а д и у с о в: если мы возьмем отношение радиусов калия и кислорода, то оно равно единице, если возьмем ту же величину для натрия — кислорода, получим 0.74; далее, отношение радиусов алюминия к тому же кислороду окажется только 0.43, а отношение углерода к нему будет меньше 0.13. Вот это отношение радиусов или величина  $\rho^1$  приобретает сейчас огромное значение в кристаллохимии и геохимии; мы уже видели, как она непосредственно влияет на величину радиуса, как она расталкивает анионы и понижает аддитивность энергии ионов, но о главном влиянии  $\rho$  мы еще не говорили — его мы будем называть поляризацией ионов, объясняя ее взаимной деформацией электронных облаков.

### Поляризация ионов

Теперь рассмотрим, как будет влиять соседство двух ионов, из которых один — положительный — очень маленький, а другой — отрицательный — очень большой. Катион с малым радиусом окажется гораздо ближе к электронной оболочке аниона, чем ядро последнего; очевидно, что благодаря этому электронное

<sup>1</sup> Греческая буква «ро».



облако аниона несколько перетянется в сторону катиона и оба облака обоих ионов как бы сольются или наложатся друг на друга. И чем больше разница между размерами нашей пары, тем сильнее будет перекрытие облаков, тем резче будет поляризация.

Маленький катион активно поляризует большой анион; последний поляризуется, но в свою очередь (много слабее) поляризует катион. В результате этого, точки приложения зарядов нашей системы смещаются, центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают и образуется то, что мы называем в электростатике диполем. Диполь создает в кристалле несимметричность поля и поэтому особенно характерен для отдельной пары ионов (например в газе); если мы имеем очень симметричную решетку и катион с нескольких сторон окружен анионами, то симметричное расположение полей ослабляет возможность возникновения электрических диполей и ослабляет силу поляризации. Значит величина поляризации зависит не только от основной причины —  $r$  — соотношения радиусов ионов, но еще от геометрической структуры кристалла. Но конечно, можно наметить еще третью причину, влияющую на поляризацию: это вообще большая или меньшая способность самих электронных облаков к деформации. Мы уже видели, что одни ионы, которые мы называли ионами типа благородных газов, в этом отношении устойчивы и труднее поддаются поляризации, но и среди них анионы гораздо легче деформируются, так как их объемы велики, их облака отстоят далеко от ядра, да к тому же в них отрицательный заряд самого иона расположен в облаке.<sup>1</sup> В других ионах способность к активной и пассивной поляризации гораздо больше (например, у ионов побочных групп).

Таким образом, оказывается, что ионы лишь в первом приближении являются несжимаемыми шариками; в действительности они сплющиваются, растягиваются, сжимаются, деформируются, расстояние между узлами не равняется сумме радиусов, а нередко уменьшается, симметричность постройки, симметричность электростатических полей нарушается... а за этим вслед изменяются закономерно и свойства кристаллов.

<sup>1</sup> У катиона — в центре.

Мы не будем касаться проблемы влияния поляризации на все свойства соединения во всей сложности и многообразии этих взаимоотношений.

Отметим только, что усиление поляризации ведет к сокращению расстояния, следовательно, к увеличению энергии решетки, ведет к уменьшению координационного числа. Но вместе с тем, создавая неоднородность и несимметричность внутренних связей, оно ведет к понижению температуры плавления и кипения, к заметному понижению твердости и механической прочности кристалла. Прочные диполи труднее разрушаются молекулами воды и потому поляризованные решетки гораздо труднее растворимы, легче осаждаются и раньше выпадают на дно из растворов.

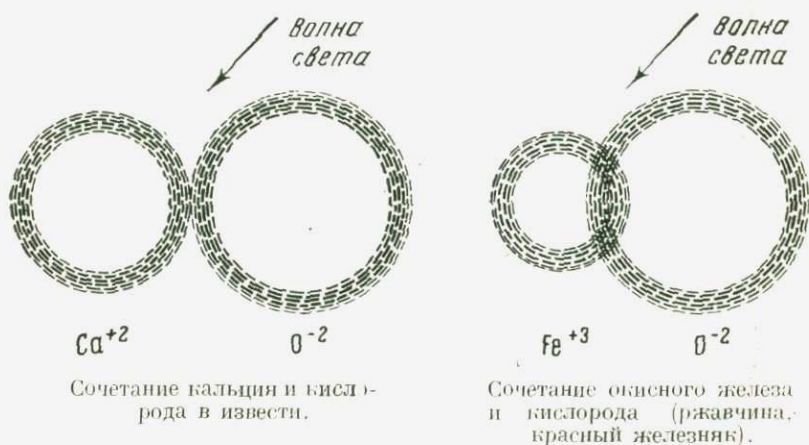
Увеличение поляризации заставляет соединения влиять очень сильно на выпадение коллоидов из растворов и в несколько сот раз сильнее их осаждают, чем неполяризованная система (например  $\text{AgNO}_3$  по сравнению с  $\text{NaNO}_3$ ). Соединения сильной поляризации таким образом не только сами легче осаждаются, не только влияют на осаждение других веществ из растворов, но и особенно сильно поглощаются этими осадками — явление абсорбции находится в тесной зависимости от величины ионов и от величины поляризации и в то время, как соли натрия, например, легко вымываются водой из коллоидального (как почва) осадка, соли калия, цезия, серебра или меди оказываются очень прочно связанными в почвенной системе.

Все это, как мы видим, явления огромного геохимического значения, и о них нам еще придется говорить ниже, когда мы снова вернемся к геохимическим процессам земной коры и будем их рассматривать в связи с цветом минералов и пород.

Но что же общего между поляризацией ионов и окраской соединений? Вот мы и подошли к самой цели нашего длинного описания кристаллов.

Световая волна, как мы видим, является не чем иным, как перемещенным электромагнитным полем, и, следовательно, характер ее колебаний и судьба тех разнообразных волн, из которых состоит белый пучок света, неизбежно будет определяться теми электростатическими полями, которые им встречаются на пути. Световая волна для своего прохождения через кристалл должна заставить иные электроны и

ядро молекулы испытывать те самые колебательные движения, которые совершаются непрерывно в эфире, наполняющем все пространство. Белый свет пройдет белым и останется белым только в том случае, если все колебания видимого спектра (длиной от 3800 до 7600 ангстрема) смогут гармонично «звучать» в сложном поле кристалла. Но если это поле состоит из диполей, расположенных различно в разных направлениях, если несимметрическое строение не позволит некоторым колебаниям возникать в кристалле и последние не будут им созвучны, тогда соответственная волна исчезнет, она погасится, превратится в тепловое колебание, уйдет на повышение заряда, на возбуждение



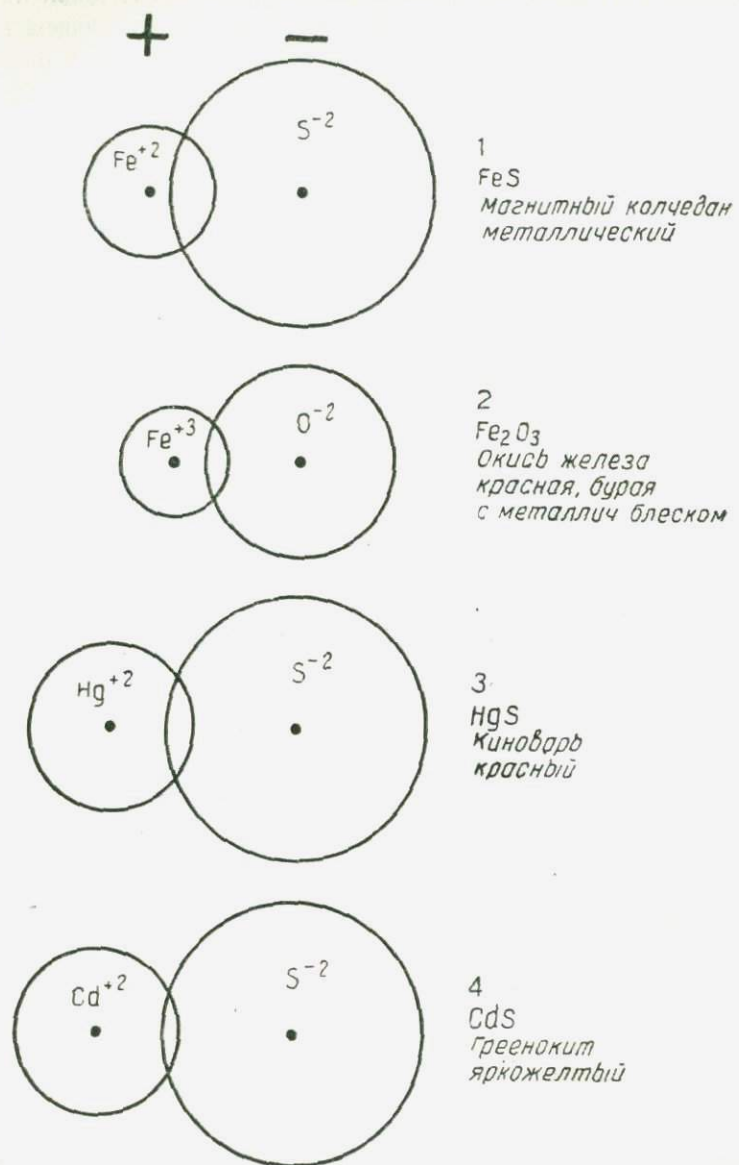
Фиг. 5. Сочетание электронных облаков без поляризации (слева —  $\text{CaO}$ ) и с поляризацией (справа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

(Увеличение ровно в 100 миллионов раз).

понов, вызовет тот или иной энергетический эффект в кристалле, но не пройдет через него, как световая волна. А это значит, что эта волна будет погашена, исчезнет из видимого спектра, а вместе с ней белый свет заменится чем-то иным! Но обычно исчезает при этом не одна определенная волна, а целая п о л о с а волн, то очень резкая, то более размытая; погашение полосы приведет к закономерному появлению дополнительных цветов окраски! Кристалл будет окрашенным! (Фиг. 5).

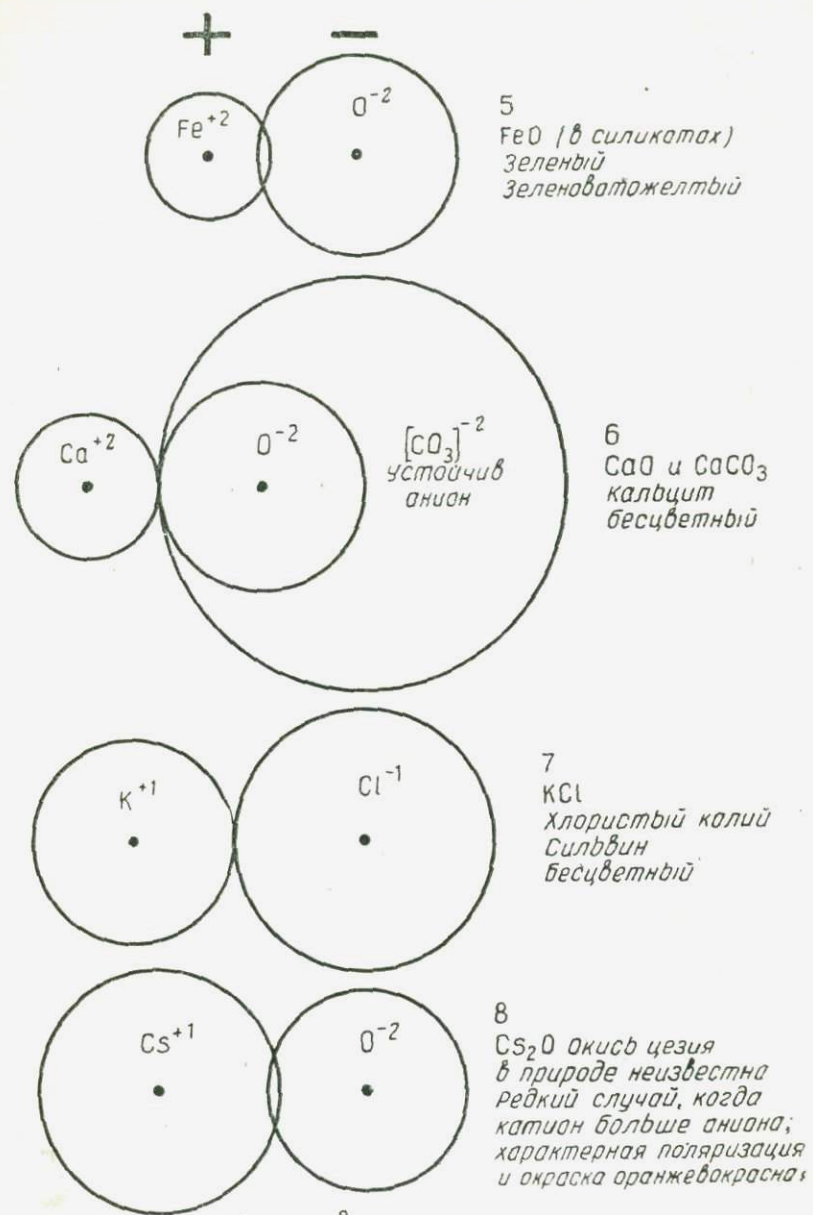
Как показали выводы Нильса Бора, в первую очередь диполями и связанной с ними несимметричностью строения будут погашаться в о л н ы к о р о т к и е, большого числа колебаний,





Масштаб -  $1 \text{ см.} = 1 \text{ \AA}$   
 Величина внедрения ионов отмечена  
 лишь качественно

Фиг. 6. Сочетание ионов  
 (Увеличение в 100



Масштаб -  $1 \text{ см.} = 1 \text{ \AA}$   
 Величина внедрения ионов отмечена  
 лишь качественно

в разных соединениях.  
 миллионов раз).

большой энергии волны, большой химической активности, лежащие в фиолетовом конце спектра.

Чем сильнее асимметрия поля кристалла, чем сильнее поляризация, тем шире захватывать будет полоса поглощения и синие и зеленые волны — дополнительный спектр будет темнеть, общее количество проходящего света уменьшаться, дополнительные цвета будут перемещаться вниз, окраска понижаться, углубляться, краснеть, темнеть и чернеть! И как крайний предел поглощения вместо прозрачного кристалла появится металлическое тело, где часть лучей будет отражена, а часть безвозвратно погибнет в сложном электронном хаосе металла.

И чем сильнее деформация, чем сильнее непорядок, беспорядок, хаос в кристаллической решетке, чем на большее число миллион-миллионных долей сантиметра окажутся смещенными и совмещенными облака, тем гуще будет окраска, тем ниже и глубже будут тона! (фиг. 6).

Мы видели, что поляризация как бы перетягивает облако аниона к катиону, но что это значит? Катион, следовательно, постепенно возвращает себе тот электрон, который он потерял в момент ионизации; в сущности, отбирая электрон, катион этим превращается в нейтральный атом, и анион — тоже. Появляются новые решетки: в их узлах сидят уже не ионы, а настоящие нейтральные атомы; поляризация сделала свое дело: в одних случаях это будут разные атомы, как например  $\text{Fe} + \text{S}$ , в других оба атома будут одинаковыми, например  $\text{Pb} + \text{Pb}$  (фиг. 7).

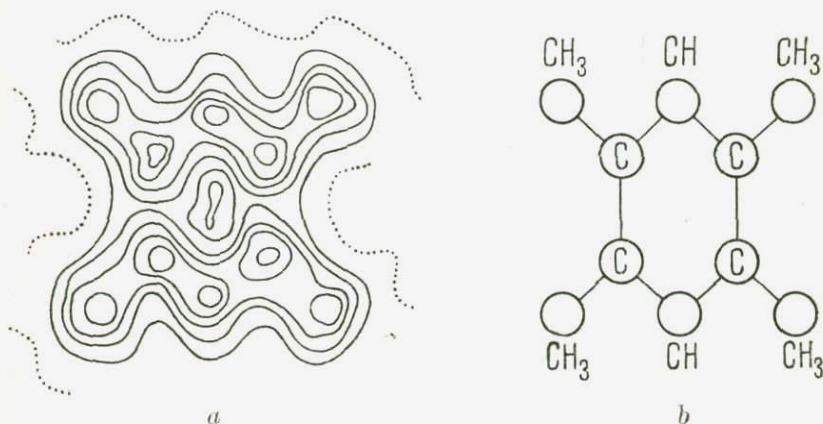
Читатель уже догадался — сначала мы перешли к полуметаллической постройке, а потом — и к настоящему металлу. Часть электронов еще связывают атомы между собою в переплетенных облаках, другие вырываются на свободу и образуют электронный газ, в котором электрон поочередно принадлежит всем атомам вообще и никому в частности.

Здесь, в этом хаосе отрицательно заряженных газовых туч, солнечному лучу нет места и нет пути!

Но вот на смену нашим представлениям, нашим опытам и восприятиям встает полуфилософская, полумистическая мысль современных теоретиков волновой механики.

Все это не так, никаких шариков, никаких деформаций, никаких окрасок!

У греческого философа Демокрита атомы не имели своих качеств, цвета, вкуса; они только заполняли пространство — это были законы чистой геометрии и только; современная физика пошла дальше: атомы потеряли в ней и свою геометрию. Атом есть только символ, дифференциальное уравнение и только!.. Эксперимент незаконно приписывает ему и цвет, и место, и тепло. Вещества нет, есть только его математическое выражение. Так рисует современный теоретик-физик В. Гейзенберг свои представления об атоме, — а это одни из интереснейших и талантливейших физиков наших дней!



Фиг. 7. Современные представления о кристаллическом строении соединений (дюрен). (По Брэггу, 1935).

*a* — Расположение электронных облаков, показывающее гораздо меньшую симметрию, чем схема *b*. Анализ Фурье плотности электронного облака — каждая линия (горизонталь) соединяет положение одинаковой плотности электрона на 1 кв. ангстрем (или 0.0000000000000001 квадр. сантиметра).

*b* = схема строения соединения.

Но не будем идти по этому пути; отказ от физической реальности вещества заводит самого Гейзенберга в целый ряд противоречий. Для нас все-таки существует атом, для нас электрон есть, может быть, не точка, но все же определенное облако, для нас энергия неотделима от материи, как материя от энергии, и объем шариков, цвет, вкус есть объективно воспринимаемые явления, которые мы, может быть, представляем себе весьма грубо, схематично, может быть, даже неверно, но за которыми стоит конкретный реальный мир, а не просто отвлеченное математическое уравнение... и больше ничего!



## Аллохроматизм

В свете приведенных идей мы должны последовательно рассмотреть, что испытывают световые волны при их проникновении в кристаллические решетки. Конечно, этот основной вопрос будет ребром поставлен только ниже, когда мы углубимся в проблему собственной окраски соединений и попытаемся объяснить идиохроматизм. Но пока осветим вкратце природу других, гораздо менее важных случаев окрасок. Как мы увидим в дальнейшем, в сущности границы между идиохроматизмом и аллохроматизмом ступеваются, и к последним мы можем относить лишь, примерно, 3—5% известных нам в природе минеральных видов.<sup>1</sup>

Предположим, что мы имеем решетку из ионов  $Al^{+3}$  и  $O^{-2}$ , часть атомов (или ионов) алюминия заменим полуторным железом  $Fe^{+3}$  — получим соединение, которое пишется так:  $(Al, Fe)_2O_3$ . Если железо постоянно присутствует в приведенном нами примере, то оно всегда будет обуславливать некоторую окраску минерала — буровато-красную, которая будет меняться в зависимости от того, насколько много атомов алюминия замещено железом. Но все же окраску этого соединения мы должны назвать идиохроматической. Но если эта примесь непостоянна и не играет количественно большой роли, то мы ее отнесем

<sup>1</sup> Такое представление, конечно, условно, так как, если говорить об оттенках ионов, обычно вызываемых примесями, то, в сущности, почти всякое соединение с этой точки зрения испытывает влияние аллохроматизма.

к аллохроматизму. Действительно, если число атомов железа не меньше единицы на 100 атомов алюминия, то мы, пожалуй, сможем говорить об идиохроматическом наждаке грязно-черного цвета, но если один атом железа приходится всего на 1000—2000 атомов алюминия, то мы будем говорить об окраске чужим хромофором.

Очень точные работы американских исследователей и Оптического института в Ленинграде показали, что некоторые хромофоры настолько сильны, что достаточно заменить только один атом из 1000 или даже 10000 атомов, чтобы сохранить свое влияние на волну белого света. Так, всего 0.1% окиси хрома уже окрашивает корунд ( $Al_2O_3$ ) в яркокрасный цвет, а 0.1% (и меньше) железа придает ему буроватый оттенок. Так, в светлых изумрудах влияние хрома можно подметить при содержании его около 0.01% (т. е. 1 атом на 10000 атомов алюминия).

Мы не знаем, как расположены в решетке эти одинокие атомы примешанного элемента. Ведь даже при содержании 0.1% расстояние между двумя ближайшими частицами хромофор будет порядка 20 онгстрем. И тем не менее такие рассеянные ионы будут сохранять свою красящую силу и влиять на ход световой волны. Весьма возможно, что они не будут очень гладко и спокойно сидеть на месте атомов алюминия, хотя радиусы отвечающих им ионов довольно сходны (0.57 у Al и 0.64 у Cr); однако конфигурация электронных облаков у них настолько различна, что, вероятно, ионы Cr создают вокруг себя нарушение в симметрии электрического поля; раздвигая немного рамки решетки, ионы, очевидно, влияют на весь свой аптураж и вся решетка несколько перетягивается возникшими около ионов хрома диполями.

Таким образом, рассеянный хромофор не только сохраняет свойственные ему черты красителя в соединении с другими ионами, но и заражает своих «бесцветных» соседей.<sup>1</sup>

Проблема аллохроматической окраски, особенно важная для яркоокрашенных самоцветов, поднимает целый ряд глубоких теоретических вопросов, но, очевидно, только точные эксперименты искусственного окрашивания смогут пролить свет на нее.

<sup>1</sup> Список основных хромофоров, в их соединении с кислородом, серой и галоидами приведен в приложении, стр. 123.

Совсем особую группу окрасок составляют такие соединения, где окраска вызвана не наличием каких-либо красящих групп, образующих диполи и нарушающих электростатическую однородность кристалла, а где она появляется как результат особого распределения ионов, атомов и их групп в кристаллической решетке. Академик В. И. Вернадский первый подчеркнул значение этой окраски и связал ее с особенностью химических формул силикатов, у которых помимо основного алюмокремневого ядра имеются как бы «в боковой цепи» дополнительные химические группы:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и др.

Таких соединений нам известно немало (см. список на стр. 126), но к ним относятся такие важные искусственные красители, как ультрамарин. Исследование решеток этих соединений показали, что эти побочные группы располагаются внутри пустых промежутков решетки, где они удерживаются, однако, в строго определенных количествах в особом электростатическом равновесии, частично страдая и гуляя по «широким» проулкам между ионами «вязи»; сами по себе эти добавки не являются хромофорами, но их геометрическое положение вызывает ряд особенностей прохождения световой волны; немцы их называют «вагабундирующими ионами».

Своеобразие этого явления вызывает и особенности в расположении полос поглощения, которые в противоположность 95% минералов протягиваются не с фиолетового конца спектра, а покрывают собою желто-оранжевую часть, благодаря чему вызывают синие, фиолетовые, голубые, зеленовато-голубые дополнительные цвета окраски (согласно серии *B*). Полосы поглощения резки: поэтому тона отчетливы и чисты, и резко выделяются среди мягких цветов обычного хромохроматического типа.

Теоретическое объяснение этого явления не легко, и лишь схематически можно говорить о причинах стереохроматизма.

Включения указанных групп несомненно укрепляют решетку, играя роль как бы дополнительных балок в общей ее постройке; это укрепление ведет к уменьшению способности решетки и отдельных атомов к свободным колебаниям вокруг точек равновесия, и целый ряд тепловых, инфракрасных и красных колебаний оказывается невозможным в виду наличия указанных групп. Таким образом, создаются совершенно естественные пропуски



в красном конце спектра, а дополнительные цвета окрашивают кристаллы в тона, отвечающие сочетаниям цветов фиолетового конца.

Такое, чисто формальное объяснение, однако, неприемлемо для желтых и желто-оранжевых тонов капкрипита или минералов группы гуммита.

Область этих окрасок очень важна в технике и промышленности, ибо они поражают своей замечательной стойкостью. Недаром природный ультрамарин — лазурит обратил на себя внимание еще за несколько тысячелетий до нашей эры, когда были известны не только его замечательная окраска, но и ее стойкость в огне, где он иногда приобретает еще более густой синий тон.

### Интерференционный хроматизм

Мы уже говорили (см. стр. 48) об изменчивых цветах интерференции световых волн; не будем долго останавливать наше внимание на этом вопросе, ибо в минералогии это явление в общем имеет весьма ограниченное значение, хотя обойти его все же нельзя. Эта окраска в своей основе связана с пьютоновыми цветами тонких пленок и с так называемыми цветами дифракции. Мы восторгаемся замечательной игрой цветов в поляризационном микроскопе, любуемся переливами тонов на крыльях бабочки или в пере павлина, следим за пестрой изменчивой иризацией мыльного пузыря или нефтяной пленки на спокойной глади Бакинской бухты и лишь редко имеем случай восхищаться этим явлением на самих минералах. Тонкие пленки окислов и гидратов железа или марганца на железных рудах или валунах пустынного загара, пестрая побегалость некоторых медных руд или цветистые пленки на донецком антраците, изредка иризация нефти на воде источников — вот небольшой список главнейших примеров. И тем не менее иногда они могут быть редкой красоты и своеобразия! Всем, кто знает пестрые переливы на лавовых потоках вулканов, невольно должны вспоминаться слова Шатобриана, когда он в 1804 г. с опасностью для жизни спустился в кратер Везувия<sup>1</sup> где пестрые

<sup>1</sup> «La couleur générale du gouffre est celle d'un charbon éteint. Mais la nature sait repandre des grâces jusqu'à sur les objets les plus horribles: la lave, en quelques endroits, est peinte d'azur, d'outre-mer, de jaune et d'orange». Chateaubrian, 1804.

выцветы солей сочетаются с яркими красками ньютоновых колец.<sup>1</sup> Но самые замечательные переливы цветов мы знаем в железных рудниках; так прекрасны они, сверкая на гранях железного блеска в рудниках острова Эльбы, под яркими лучами южного солнца! Замечательны они в некоторых рудниках Юж. Урала, где осенью 1935 г. мы встретили совершенно исключительные по красоте образования пленок на натечных массах бурого железняка — лимонита. Еще сейчас помню то впечатление, которое охватило нас, когда мы рано утром приехали на Семеновский рудник около Баймака и в оцепенении сели перед сверкающей пестротой открывшейся картины. Мы бережно, не без труда, спустили в рудник легковую машину и погрузили на нее огромные образцы, которыми сейчас гордится Минералогический музей имени А. П. Карпинского в Москве!

Для натуралиста такое сильное впечатление и «переживание» не есть просто мимолетная радость, это, как говорит знаменитый физик и философ Планк, обычно источник мысли, навязчивой идеи, иногда — источник научного открытия и успеха! Без таких переживаний и без вдумчивого отношения к ним, натуралист-ученый превращается в простого ремесленника!

<sup>1</sup> «Общий цвет пропасти напоминает потухший уголь: но природа умеет рассыпать свои красоты даже на вещи самые ужасные: лава в некоторых местах окрашена синью, цветом моря, желтой и оранжевой краской. Ш а т о б р и а н, 1804.)

## IX. ИДИОХРОМАТИЗМ

(собственная окраска)

«Если проблема логически не уточнена, то она не может быть решена на опыте».

Г. ЛЬЮИС. 1923.

Глава шестая нас ввела в понимание светового луча, света и цвета, глава седьмая нас познакомила с миром замечательной точности, миром кристаллов. Теперь перед нами открыты широкие возможности разобраться не только в общей причине окраски, но и в вопросах появления отдельных цветов.

Итак, перечислим сначала наши основные положения:

1. Окраска связана с поглощением части светового спектра и может быть сведена к серии дополнительных цветов, получаемых путем постепенного перемещения или расширения полос поглощения от фиолетового конца по направлению к красному.

2. Появление полос поглощения связано с асимметричностью<sup>1</sup> электрических полей кристаллов, с увеличением беспорядка в расположении  $+$  или  $-$ , в несимметрии и перекрытии тех электронных облаков, которые образуют атомы — узлы в решетке.

3. Как правило, усиление означенных причин ведет к появлению цветов окраски в таком порядке:

серый, зеленовато-желтый, желтый, оранжевый (буроватый), красный (коричневый), темно-коричневый, черный металлический.

Лишь в редких случаях вместо конечной части ряда появляются дополнительные цвета — синий, голубой и зеленый.

<sup>1</sup> Не забудем, что греческая приставка — а ( $\alpha$ ) — значит отрицание асимметрия = несимметрия.



4. Поскольку неизвестна точная причина возникновения отдельных полос видимого спектра, постольку можно говорить лишь об эмпирических законах соотношения увеличения хаоса и понижения окраски. Но, как всякий эмпирический закон, явление много сложнее схемы: полосы повторяются, смещаются и иногда дают совершенно неожиданные тона окрасок, хотя вообще основная закономерность сохраняется.

5. Очень резкие и характерные полосы поглощения говорят о возникновении какого-то более или менее определенного типа колебаний — это отвечает определенности и в тех энергетических свойствах, которые мы должны приписать частям ионов и особенно электронным облакам. Всякая нерезкая полоса поглощения говорит о нерезкости и самого явления, и такому поглощению отвечает как бы и «размазывание» самого облака, вместо той определенности, которая его характеризует в типичных шаровых ионах. Темные буро-красные кристаллы, таким образом, нам говорят об усилившемся беспорядке размазывания облаков, а металлический отблеск в самой определенной форме ведет нас к общему единому облаку — газу — туману, не связанному с отдельными ионами или атомами.

Попытаемся теперь на основании большой имеющейся литературы (Бильц, Мейзенгеймер, Фаянс, Вейгель, Кольбе, Выховский и др.) точнее выяснить зависимость того или иного цвета нашего ряда от свойств и от состояния кристалла, и для точности расположим наши положения по отдельным пунктам.

Таких пунктов имеется целых 9:

1. Понижение цвета с усилением поляризации (т. е. влияние величины  $\rho$ )
2. » » с усилением асимметрии электронных облаков.
3. » » с увеличением заряда иона, т. е. с потерей электронов катионом,
4. » » с увеличением неоднородности решетки,
5. » » с увеличением неопределенности электростатического состояния ионов,
6. » » с повышением температуры как наблюдения, так и образования,
7. » » с ослаблением электронейтральности соединения,
8. » » с ослаблением электрополярности решетки,
9. » » с увеличением величины частиц.

Все эти правила можно выразить одним кратким положением—десятым: «понижение окраски растет с увеличением беспорядка в электрическом хозяйстве кристалла».

Поэтому не будем бояться этих 9 пунктов, ибо они только звучат очень страшно и трудно, а в действительности отвечают очень простым вещам! <sup>1</sup>

1. Окраска понижается (углубляется) с усилением поляризации ионов, т. е. прежде всего с уменьшением величины  $\rho$ .

Это замечательное правило может быть выражено еще иначе и в сущности обратило на себя внимание еще 60 лет тому назад, когда никто еще ничего не знал о ионах, ионных решетках и диполях в них. В 1879 г. немецкий химик Ницкий (Nitzki) подметил, что увеличение молекулярного и атомного веса красителя ведет к понижению окраски, как раз в том направлении, о котором мы говорим. Интересно, что это первое теоретическое наблюдение вытекало из чисто практических задач окраски тканей и было напечатано в изданиях Научного общества поощрения кустарной промышленности!

Действительно, при данном катионе понижение окраски идет с увеличением атомного веса анионов:  $O - S - Se - Te$  или  $F - Cl - Br - I$ , или  $P - As - Sb$ . Это отвечает одновременно увеличению радиуса аниона и уменьшению  $\rho$  и, следовательно, связывает понижение с вертикальными группами Менделеевской системы.<sup>2</sup> Это правило влияния атомного или молекулярного веса хромофора особенно проявляется в органических красителях, при вхождении радикалов углеводородов (метил, этил, фенил...). Обратно, присоединение H переводит соединение в бесцветное.

Однако, это правило, очень характерное и понятное для анионов, сохраняется и для катионов, что, очевидно, связано с более слабой связью наружных электронов у элементов левых рядов Менделеевской таблицы.

Приведем ряд примеров этой очень интересной зависимости в чистых химических препаратах.

ZnS	CdS	HgS		P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
белый	желтый	красный		белый	желтый	красный	черно-бурый

<sup>1</sup> Изложение этих девяти положений доступно лишь химикам и минералагам.

<sup>2</sup> В 1896 г. В. Агафонов подметил, что поглощение фиолетового конца тем сильнее, чем сложнее молекула и чем меньшей способностью к кристаллизации она обладает.

Таковы примеры влияния атомного веса (и радиуса) аниона:

$\text{CCl}_4$	$\text{CBr}_4$	$\text{CJ}_4$				$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{J}_2$
бесцв.	бесцв.	красный				зелено-желтый	буро-красный	фиолетово-красный (полуметаллическ.)
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{S}_5$	$\text{P}_2\text{Se}_5$				$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgJ}$
белый	желтый	красный				бесцветный	светло-желтый	желтый
$\text{NiCl}_2$	$\text{NiBr}_2$	$\text{NiJ}_2$				$[\text{PbCl}_2]$	$\text{PbBr}_2$	$\text{PbJ}_2$
буровато-желтый	бурый	черный				бесцветный	бесцветный	желтый

## 2. ОКРАСКА ЗАВИСИТ ОТ ТИПА ИОНА, ОТ УСТОЙЧИВОСТИ И ПРОЧНОСТИ ЕГО ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ.

Мы уже много говорили об этом выше (см. стр. 66), и потому остановимся только на одном — на исключительной роли в качестве красителей тех элементов, которые мы называли промежуточными и которые характеризуются «дырками» — незаполненными внутренними частями облаков.<sup>1</sup> Нет никакого сомнения, что основные хромофоры принадлежат к группе таких ионов, как это отмечено рамочкой на приложенной таблице Менделеева (см. фиг. 2). Очень интересно отметить, что сила этих хромофоров немного растет с увеличением атомного веса и, следовательно, радиуса ионов, так что в каждом вертикальном ряду можно подметить такие различия, как например, для окислов:

СКАНДИЯ	ИТТРИЯ	РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ
Sc	Y	TR
бесцветный	слабо-желтый	разные скраски (для Се—буро-красные).

Однако, если общее поглощение увеличивается с атомным весом, то чистота тонов, резкость и определенность полос поглощения несомненно ослабевает книзу таблицы. Поэтому самыми

<sup>1</sup> К. Фаянс (1925) очень хорошо говорит:

«Цвет вообще не является специфическим свойством катиона, а зависит от его сочетания с анионом. Но нельзя отрицать, что в общем у солей и в особенности у гидратов и других комплексов, образуемых катионами с незаполненными (внутренними) электронными оболочками, окраска появляется чаще, чем у соединений, заключающих только ионы с устойчивыми электронными группами. Грубо можно представить дело таким образом, что электроны анионов и нейтральных молекул, окружающих катион и деформированных им, особенно легко под действием видимого света совершают квантовые скачки в «дырках» катионов, с незаполненными (внутренними) электронными группами».



сильными и самыми замечательными в минералогии хромофорами, конечно, являются металлы — ионы семейства железа — их цвета и их изменения мною детально разобраны в приложении (см. стр. 135). Здесь же приведу лишь основные тона, сообщаемые ими в разных степенях окисления в природных соединениях:

Ti титан	V ванадий	Cr хром	Mn мар- ганец	Fe железо	Co кобальт	Ni никель
желтый красный фиолетовый черный синий полу- металлический	желто- зеленый желтый бурый красный черный синий серо-ме- талличе- ский серо-зе- леный	зеленый красный желтый бурый	зеленый розовый бурый коричне- вый красный черный полуме- талличе- ский	желто-зеле- ный красный бурый яркожелтый синий сине-зеле- ный черный полуметал- лический металличе- ский	розовый красный бурый (синий)	светло- зеленый темно-зеле- ный бурый коричневый полуметал- лический

Уже приведенный список показывает огромное значение этих элементов в окраске минералов: но, если бы мы не ограничились природными соединениями, а взяли бы соединения этих элементов, получаемые в лабораториях, то наш список еще значительно увеличился бы!

Если бы к этим 7 чудесам цветности мы еще присоединили бы в некоторых случаях молибден, уран и медь, а в сложных комплексах еще платиновые металлы, то мы получили бы весь список ярких хромофоров неорганической природы — вне их оставались бы только желтые, бурые, коричневые, красные и черные тона, грязные, темные, с расплывчатыми полосами поглощения.

Но далеко не всегда показывают себя эти хромофоры во всей пышности их цветов, и если бы мы хотели распределить их окраски по определенным геохимическим зонам, то получили бы картину, данную на стр. 80.

В глубинах серые, зеленоватые, буроватожелтоватые краски, на поверхности — яркие желтые, зеленые, красные тона, но и здесь в крайних пределах окисления эти тона переходят в темнокрасные, черно-красные и красно-бурые цвета.

ГЛУБИННЫЕ МАГМАТИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

$Ti_2O_3$	$V_2O_3$	$Cr_2O_3$	$MnO$	$FeO$	$CoO$	$NiO$
фиолетово- черн.	серо-зеле- ный	зеленова- тый	розовый, оч. светлый	светлозеле- но-желтый	светлоро- зовый	светлозе- леный

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПОРОДЫ

$TiO_2$	$V_2O_5$	$CrO_3$	$Mn_2O_3$ $MnO_2$	$Fe_2O_3$	$Co_3O_4$	$NiO + H_2O$
красно- черный	красный	ярко- желтый	бурый черный	красно- бурый	красно- черный	ярко- зеленый

Наши замечательные хромофоры не только несут с собой окраску, они несут еще одно замечательное свойство, связанное также с их строением из туманных дырок — облаков: это их магнитность.

Интересно, что магнитность растет с понижением окраски. Так,  $Fe^{+2} + Fe^{+3}$  дают черный магнетит сильных магнитных свойств. Также магнитны все редкие земли, которые окрашены; из двух немагнитных окислов или сульфидов образуется магнитное соединение, напр.  $CrS + Cr_2S_3$ . Все светлые, белые, белоснежные осадки окислов немагнитны, но магнетизмом обладают черные ферриты меди, кобальта или железа. Нам это в сущности совершенно понятно, так как сама световая волна есть электромагнитное колебание и всякое изменение в ее свойствах есть изменение в напряжении и характере ее электромагнитных полей. Поэтому светлоокрашенные соединения обычно не являются проводниками, в то время как сильноокрашенные темные, красные, бурые и черные в ряде случаев проводят электричество и таким образом представляют как бы переход к металлам.

3. ОКРАСКА ЗАВИСИТ ОТ ВАЛЕНТНОСТИ (СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ИОНА).

Мы видим, что окраска связана с несимметричностью и неустойчивостью электронных облаков; поэтому совершенно понятно, что она должна быть совершенно закономерно связана с их характером, с тем, сколько электронов, сколько облачных оболочек мы сняли с нашего атома, когда его превращали в катион.

Действительно, окраска зависит, как мы говорим, от валентности, от степени окисления иона, и чем больше мы отняли

электронов, чем больше анионов кислорода или галоида наш ион себе потребует для нейтрализации, тем более понижается окраска. Правда, иногда намечается более сложная зависимость, но все же в общем, как правило, с окислением идет понижение окраски и усиление поглощения. Это геохимическое правило в общем для нашего анализа имеет большое значение.

Приведем примеры из области минералогии:

$\text{Fe}^{+2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{+3} \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$		$\text{Mn}^{+3}$	$\text{Mn}^{+3}$	$\text{Mn}^{+4}$
зеленовато-желтый	буро-красный	ярко-желтый		светло-розовый	буро-красноватый	черный
$\text{V}^{+3}$	$\text{V}^{+3}$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$		$\text{TiO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{PbO}_2$
зеленовато-серый	желтый (красный)	фиолетово-серый		красно-бурый	оранжевый, желтый	буро-красный, черный
$\text{Co}^{+2}$	$\text{Co}^{+3}$			$\text{Cu}_2+\text{O}$	$\text{CuO}$	
розовый	буро-черный			красный	черный	

Надо сказать, что если взять примеры из препаративной химии, то мы увидим гораздо более сложную зависимость и нередко встретим даже повышение окраски при окислении, но для анализа природных соединений наше эмпирическое правило достаточно.

#### 4. ОКРАСКА ЗАВИСИТ ОТ ОДНОРОДНОСТИ РЕШЕТКИ

Огромное значение играет однородность, симметричность и чистота решетки кристалла. Всякая неоднородность природных соединений играет совершенно исключительную роль и ничтожные примеси, обычные для них, иногда серьезно изменяют их окраску и их электрические свойства (в многие тысячи и даже миллионы раз). Опыты лаборатории А. Ф. Иоффе показали, что все процессы движения ионов в кристаллах, их перенос и, следовательно, электропроводность зависят в первую очередь от ничтожных количеств примесей — последние служат как бы центрами, нарушающими правильность решетки, и тем самым ослабляют в некоторых местах прочность связи ионов и электронов, чем мешают закономерности колебаний электронных облаков. Это явление и лежит в основе резкого различия между природными и чистыми искусственными однородными монокристаллами, и нам делается теперь понятным, что почти все окрашенные минералы ниже по цвету, чем их химически чистые аналоги — крайний



фиолетовый конец спектра погашен в первых в результате неоднородности строения.

Совершенно очевидно, что такое изменение окраски должно прежде всего вести к желтовато-серым, дымчатым или буроватым тонам. Поэтому, когда мы видим в природе окрашенный кристалл  $\text{TiO}_2$ , который в лаборатории получается как белоснежная пудра, то мы не должны обязательно думать, что наш минерал содержит в себе примеси какого-либо темного хромофора — нет, его собственный беспорядок электрического хозяйства нередко является причиной дымчатых тонов, а нередко — и те лучи, которые, его пронизывая извне, и вызвали этот «беспорядок».

Не забудем, что геометрическая решетка не есть еще физическое тело, но и физическое тело не есть еще природный минерал. Химическое соединение природы тысячами нитей связано в своем составе, строении, истории с окружающей его природой — оно неотъемлемая часть ее, и рассматривать его при помощи одних лишь математических уравнений, применимых полностью лишь к «идеальному» телу, нельзя. Естественник не должен этого забывать!

#### 5. ОКРАСКА ЗАВИСИТ ОТ СОСТОЯНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ И ИОНОВ

Уже в предыдущем положении мы видели, что ошибочно всегда приписывать какому-либо окрашенному минералу присутствие в нем хромофор; если минерал всегда окрашен в какой-либо тон, например, уральский красно-оранжевый крокоит, тогда мы спокойно говорим об идиохроматизме, и хромофорами являются сами составляющие это химическое соединение. Если минерал вообще бесцветен и лишь в определенных условиях несет на себе окраску, мы стараемся обязательно найти в нем примесь какого-либо хромофора, исследуем эти примеси химически, спектроскопически и всегда пытаемся открыть хотя бы ничтожные следы какого-либо красящего пигмента. И хотя очень часто это не удается (например, по отношению к аметисту, дымчатому кварцу, зеленому кунцититу), все-таки исследователям обязательно хочется найти посторонний хромофор. А между тем это неправильно: минерал может быть окрашен в разные тона и без изменения химического его состава — очень часто его окраска связана с электростатическим состоянием ионов и их энергией возбуждения: в одном состоянии ионов, например, они могут давать проход

всем лучам солнечного спектра, в другом, превратившись в атомы или в возбужденные ионы и изменив запас своей энергии, они смогут не отвечать на все колебания световой волны.

Так, мы знаем, что самая каменная соль совсем не обязана своим красивым цветом каким-либо хромофорам, а тому, что часть ее ионов — натрия — превратилась в нейтральные атомы, отобрав лишние электроны от хлора. Такой процесс можно вызвать искусственно, пропитав соль парами металлического натрия или пропизав кристалл катодными лучами, которые приносят с собою энергичные свободные электроны. Но если катодные лучи и лучи  $\beta$ -радиа несут с собою электроны и превращают ионы в нейтральные атомы или вообще уменьшают их свободную энергию, то лучи  $\alpha$ -радиа, самые основные и характерные лучи радиевого распада, наоборот, отнимают электроны и ионизируют атомы. Этим и проявляется огромное действие лучей  $\alpha$  на минералы, в которых отчасти нейтрализованные ионы в решетке вновь получают свою активность, и вокруг соединений с ураном и радием образуется, таким образом, «дворик» разрушения однородности, своего рода система диполей; и совершенно понятно, что дворик окрашивает минерал в буроватые и черные тона, т. е. понижает окраску.

Это впрочем наблюдается особенно в минералах, содержащих  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Fe}^{+2}$ , так что, очевидно, окраска связана преимущественно с воздействием на ионы железа.

Количество радия равное  $10^{-16}$  г (т. е. одной биллионной части миллиграмма), достаточно, чтобы в течение нескольких сот миллионов лет образовать такие окрашенные дворики, а между тем процесс распада радия в данном случае идет так, что каждые сутки выделяется только два  $\alpha$ -излучения и образуется только два иона газа гелия.

Совершенно ясно, что такими методами воздействия на цвет минерала может пользоваться и техника, на чем основан целый ряд экспериментов, о которых мы скажем ниже (см. стр. 114).

#### 6. ОКРАСКА ЗАВИСИТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗОВАНИЯ (В ПЕРИОДЕ) И ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НАБЛЮДЕНИЯ

Все, кто работал с паяльной трубкой, хорошо знают, что цвета палетов на угле изменяются нередко в зависимости от того, смотришь ли на них в холодном или горячем состоянии, благодаря чему можно отличить цинк от молибдена и т. д.

Действительно, очень часто при нагревании окраска понижается, так как благодаря сильным тепловым движениям наступают нарушения в однородности кристалликов, так например:

	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	SnO <sub>2</sub>
Холодный:	бесцв.	красный	светло-желтый	желтый	почти бесцв.
Горячий:	желтый	черный	буро-красный	буро-красный	желтый

Это очень характерное правило, которое совершенно закономерно связано с общими законами окраски.

Но еще гораздо важнее и гораздо сложнее второй вопрос, который имеет для геохимии огромное значение, но который требует дальнейшего исследования.

Дело в том, что когда мы изучаем типоморфные минералы, т. е. такие, которые образуются в большом интервале температур, мы убеждаемся, что они несут на себе специфические признаки этих условий образования. Почти как правило в минералогии цвет минерала по мере приближения к более холодным образованиям слабеет (см. стр. 8), светлеет, повышается по нашей шкале цветов. Обычно мы приписываем это явление тому, что при высоких температурах минералы благодаря тепловым движениям своих частиц гораздо легче включают атомы, ионы или целые группы чужих веществ, сходных с веществом хозяина. Минерал оказывается менее однородным и менее чистым — по мере охлаждения соединение как бы перекристаллизовывается или очищается или непосредственно выпадает более чистым, без примесей. Отсюда нам понятно, что минералы высоких температур обладают столь часто темными, бурыми, красными и черными оттенками, а при низких — появляются в виде светлоокрашенных или даже бесцветных. Вспомним темнобурый титанит, кристаллизующийся конвертиками в сиенитовой магме при температурах порядка 1000—1200°, и светлозеленовато-желтый титанит, который мы обычно даже называем другим именем — сфен, образующийся при температурах порядка 300°, не выше. Вспомним черные эгирины в виде больших кристаллов в нефелиновых магмах Хибин (при 800°) и светлые зеленовато-желтые иголки этого же минерала с цеолитами, ниже 400°; и замечательно, что в первых примесь бесцветного хромофора кальция ведет к темной, почти черной окраске.



Конечно, такой процесс просветления связан не только с исключениями посторонних ионов или атомов. Образованные при высоких температурах кристаллы теряют свою бесцветность нередко только при охлаждении, так как при этом нарушается равновесие тех построек, которые образовались при гораздо более свободных условиях подвижных систем высоких температур.

## 7. ОКРАСКА СВЯЗАНА С НАСЫЩЕННОСТЬЮ СВЯЗЕЙ АТОМОВ И ИОНОВ

Немецкой школой В. Бильтца особенно подчеркивалась одна особенность химических соединений, которая, пожалуй, в минералогии не имеет большого значения, но теоретически и особенно в минеральной химии заслуживает особого внимания. Действительно, предположив, что мы имеем совершенно закономерно построенное соединение, напр.  $\text{Fe}^{+3} + 3 \text{Cl}^{-1}$  или  $\text{FeCl}_3$ , мы можем при известных условиях вместо этого соединения получить  $\text{FeCl}_2$  или  $\text{FeCl}_4$  (пример нами вымышлен), т. е. оставить часть связей между катионом и анионом не насыщенными; + и — не будут взаимно усреднять и давать нейтральное соединение, и уже заранее можно ожидать, что такие вещества должны обладать окраской или от избытка или недостатка минус ионов; в этом случае можно заранее сказать, что чем больше несимметрия (ненасыщенность) нашего образования, тем ниже окраска.

Приведем несколько примеров из неорганической химии:

$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}$		$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{BiO}$
бесцветный	красный		светложелтый	черный
$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{RbO}_2$		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$
светложелтый	темнобурый		светлоголубой	голубой

Как я говорил, в земной коре такие ненасыщенные соединения очень мало вероятны и нам почти неизвестны, но вместе с тем надо сознаться, что мы на них в минералогии очень мало обращали внимания и может быть иногда они и образуются в качестве промежуточных членов каких-либо сложных процессов окисления или восстановления, что еще не учтено.

Надо в общем отметить, что вообще соединения в минералогии много проще, чем в минеральной химии.

Природные процессы земной коры идут и шли в очень определенных пределах температур и давлений, так, от  $-75$  до  $+2000^\circ \text{C}$ , от давлений в 0.1 атмосфер до 20 000—30 000 атмосфер;

к тому же и сочетания элементов в земной коре в общем закономерны, следуют определенным повторяющимся законам: так, ванадию и хрому трудно попасть в гранитный остаточный расплав, а цезию нет места в рудной гидротермальной жиле. Если же такое «запрещенное», выражаясь словами физиков, явление где-либо произойдет, то в таком единичном месторождении появится целый ряд новых минералов.

Понятно, что в лаборатории химика запрещения разных положений, смесей, условий сжимаются, пределы внешних условий, сочетание элементов, количественных соотношений, их энергетических состояний — все в руках ученого, и недаром минеральная химия создала целый длинный ряд таких соединений, о которых и не мечтает минералог в своем «узеньком» мире законных реакций. Правда, в некоторых областях силикатов химик еще не научился работать, но прекрасные работы Л. Григорьева в Ленинграде по синтезу (образованию) сложнейших соединений показывают, как широка и плодотворна для техника эта дорога.

#### 8. ОКРАСКА Понижается с ослаблением гетерополярных связей кристалла

Мы не будем останавливаться долго на этом сложном и теоретически очень важном вопросе: суть его заключается в следующем: катионы заряжены положительно, анионы отрицательно, но по мере роста заряда металлические, основные черты катионов ослабевают, равным образом ослабевают и кислотные металлоидные свойства анионов. По мере увеличения зарядов и энергии ионов их специфические черты металла — металлоиды исчезают, и мы в сущности теряем постепенно границу, между металлом и металлоидом, между ионом щелочным, основным или кислотным. Таковы, например, сурьма и висмут.

Действительно, чем резче различие в электролитическом знаке  $+$  или  $-$  обоих ионов, тем, при прочих равных условиях, меньше и слабее окраска: так, обычные соли галоидов в общем бесцветны, так как они состоят из очень сильных щелочей и сильных кислот — Na, K, Li с одной стороны, и F, Cl, Br — с другой. Но по мере того, как энергия связи усиливается, ослабляется противоположность между анионом и катионом, облака электронов оказываются сближенными, т. е. чем более будем мы переходить к такому состоянию ионов, когда их энергетиче-

ческая характеристика мало отличима от нейтрального иона, — тогда окраска усиливается и понижается, так как растет поляризация и падает  $\rho$  (см. стр. 64). Мы знаем, что этот переход от типичных и резко гетерополярных состояний ионов в кристалле к атомному определяется постепенным увеличением той величины, которую я назвал экон и которая является мерой энергии, вносимым ионом в решетку. При увеличении экон катионов при одном и том же анионе, или, наоборот, при уменьшении экон аниона при том же катионе окраска понижается; но так как наравне с увеличением экон катиона падает сродство металла к кислороду или сере, то мы получаем очень интересную зависимость; так идут одновременно:

увеличение экон катиона и энергии решетки,  
уменьшение теплот образования,  
переход к атомным металлическим решеткам,  
усиление проводимости тока,  
понижение окраски.

Вот и примеры этих замечательных соотношений:

Сульфиды		Теплота образования б. кал.	
Ca, Sr, Ba, Mg . . . . .	бесцветны	. . . . .	40—100
Mn, Cd . . . . .	окрашены	. . . . .	45—35
Fe, Ni, Pb, Hg . . . . .	черные	. . . . .	24—3

И наконец, как крайний случай соединений очень больших анионов с маленькими катионами мы приведем карбиды и нитриды тяжелых металлов — черные, полуметаллические, твердые тела — наши твердые сплавы для промышленности.

#### 9. ОКРАСКА ЗАВИСИТ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ (ВЕЛИЧИНЫ ЧАСТИЦ) ВЕЩЕСТВА И ХРОМОФОРА И ОТ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИХ СООТНОШЕНИЙ

Очень большое значение имеет характер распределения красителя — хромофора, которое может быть весьма различно: в крайнем случае вещество пигмента может быть изоморфно подмешано, т. е. статистически отдельные узлы решетки могут быть заняты в известных расстояниях другими ионами — получаются как бы «твердые растворы». В других случаях вещество красителя может быть подмешано в виде мельчайших частичек величиной в миллионные доли сантиметра, но и в этих пытожных хлопьях чуждого вещества будут миллионы атомов и ионов — мы назы-



ваем такое дисперсное вещество коллоидом.<sup>1</sup> Наконец, могут быть различные в микроскопе или даже невооруженным глазом посторонние включения, например листочки окиси железа.

Во всех случаях краситель имеет свое специфическое влияние на окраску хозяина, в которой он сидит; однако законы этих соотношений еще неясны. В одних случаях (последних) примесь сама обладает окраской и приносит ее с собой, в других она является лишь возбудителем определенных колебаний при вхождении в хозяина. Во всяком случае, как правило:

Увеличение размеров частиц хромофора понижает окраску, а уменьшение — повышает и ведет к появлению серых и фиолетовых тонов дисперсного вещества.

Отсюда появляется и второе правило, которое, однако, не всегда имеет место: увеличение в содержании хромофора ведет или к сгущению окраски, усилению общей абсорбции, или к понижению ее.

Хороший пример последней зависимости дает хром, который в малых количествах окрашивает минерал в красный цвет, а в больших — в зеленый.

Вот эти правила, на первый взгляд, не имеют большого значения, а между тем, оказывается, с ними связан один из важнейших методов в определении минералов — цвет черты. Когда минерал темно окрашен, то мы постоянно пользуемся чертой, т. е. царапаем ножичком минерал, чтобы получить порошок, или трем минерал о матовую фарфоровую пластинку, а когда ее нет, берем блюдечко или тарелку, опрокидываем и царапаем там, где нет глазури. Черта необычайно характерный признак соединения, она вообще всегда менее густо окрашена, чем плотный минерал, но она нередко вместе с тем и не отвечает полностью цвету кристалла, а повышает его. Таковы, например:

	ГЕМАТИТ	ИЛЬМЕНИТ	РУТИЛ	КАССИТЕРИТ
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeTiO}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}_2$
Минерал:	полуметалл. черный	полуметалл. черный	красно-бурый	темнобурый
Черта:	красная	черная или буро-красная	светлобурая	светлобурая желтоватая

<sup>1</sup> Мы знаем, действительно, широкое изменение окраски коллоидальных растворов (например золота, серебра, железа).

Последнее правило вместе с тем является и одним из самых важных, оно само как бы аддитивно суммирует все предыдущие 9 правил.

Дело в том, что поглощение, как мы видели, связано с деформацией оболочки, а последняя, как и связанная с ней рефракция световых лучей, аддитивна, т. е. при образовании соединения из нескольких окислов или ангидридов, окраска складывается или, вернее говоря, налагается. Но задумаемся в этот процесс: например, соединение *A* дает желтые тона, соединение *B* — тоже; какой цвет мы должны ожидать для соединения *AB*? Очевидно, не желтый, а усиление желтого, понижение окраски, т. е. еще дальнейшее углубление в оранжевый или бурый. Таким образом, мы получаем интересное правило: дальнейшее понижение окраски при соединении уже окрашенных групп. Таких примеров очень много как в препаративной химии, так и в минералогии, причем мы можем наблюдать два случая: когда сочетаются разные элементы или когда сочетаются одни и те же, но в разных степенях окисления (валентности).

#### Примеры искусственных соединений

$\text{Tl}(\text{OH})$  — светложелтый +  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  — бурый = черный.

$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — бесцвет. +  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  бесцв. = бурый.

$\text{UO}_2$  — красноватый +  $\text{UO}_3$  — желтый = черный.

$\text{CoO}$  — красный +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — бесцв. =  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  = синий.

$\text{ZnO}$  — белый желтоватый +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — бесцв. = фиолетовый (шпинель).

#### Примеры минералов

$\text{Fe} + 2$  — светлозеленый +  $\text{Fe} + 3$  — буро-красный =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  темносиний, черный, полуметаллический.

$\text{Mn} + 2$  — розовый +  $\text{Mn} + 3$  — бурый =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  темнокоричневый.

$\text{Pb} + 2$  — бесцв. желт. +  $[\text{CrO}_4]^{-2}$  — желтый = крокоит оранжево-красный.

Приведенный пример железа имеет огромное значение в геохимии.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Таковы замечательные тона вивианита в наших подмосковных болотах или синие колечки в солях окиси железа при их восстановлении в пробирке. Об этом замечательном синем цвете для чернил писал знаменитый шведский химик Берцелиус еще в 1847 г.

Как мы увидим в дальнейшем, мы можем довольно широко пользоваться этим правилом в минералогии, чтобы предсказывать цвет соединений по цвету окислов. При этом, однако, не будем злоупотреблять ни точностью этого метода, ни ожиданием большого понижения окраски — обычно лишь на 1, редко 2 единицы нашей условной шкалы.

### Основные ряды хромофоров

Итак, мы разобрали целых 10 правил окраски минералов, но их все можно свести в одно (см. стр. 89):

Окраска не принадлежит самому иону, а его сочетанию с другими ионами обратного знака; цвет есть результат сочетания электронных облаков ионов и, потому, особенно характерен для сложных комплексов.

Окраска зависит и изменяется закономерно в сторону понижения от всех тех причин, которые ослабляют симметричность и правильность решетки, ее полей, электронных облаков, и усиливают поляризацию, деформацию и пр. Поэтому можно построить закономерные ряды окрасок при сочетании катионов с анионами, причем при этом будем исходить из правил, что окраска усиливается постепенно в ряде



Какое же место в этом ряду займут очень важные в геохимии комплексные анионы, как  $[\text{SO}_4]^{-2}$ ,  $[\text{CO}_3]^{-2}$  и т. д., то-есть кислотные кислоты? Оказывается, что в общем их строение обычно настолько симметрично и прочно, что в сущности воздействие на их псевдосферную симметрию почти невозможно, и поэтому они поляризации подвергаются относительно мало. Следовательно, в нашем ряду мы их должны написать в самом начале слева, и здесь поместить:



то-есть самые важные кислоты минеральной химии.

Известны, однако, в минералогии и такие комплексы, которые несколько деформируются и ведут к окраске даже с бесцветными катионами, таковы: желто-зеленый  $[\text{FeO}_4]^{-5}$ , светлый буро-розовый  $[\text{ZrO}_4]^{-4}$ , желтый  $[\text{CrO}_4]^{-2}$ .



**Окраска природных соединений**  
(в скобках — химические препараты)

Анионы Катионы	[SC <sub>4</sub> ]	[CO <sub>3</sub> ]	F	Cl	J	O	S	Te	Примечание
Na . . . . .	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	(бесцв.)	(бесцв. или светло-жел- тый)	(бесцв. или кра- снов.)	Сокраще- ния: бесцв.—бес- цветный или белый  оч.—очень
Ag . . . . .	бесцв.	бесцв.	желтый	слабо- серо- бурый	желто- бурый	буро- черный	черный металл.	черный металл.	
Ca . . . . .	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	(бесцв.)	(бесцв.- бур.)	—	
Mn <sup>+2</sup> . . . . .	оч. светло- розовый	светло- розовый	—	—	—	зеленый светло-зел.	черный металл.	—	
Fe <sup>+2</sup> . . . . .	+ H <sub>2</sub> O зел.-жел.	желтоватый серый	бесцв.	бесцв.	желтый	желтый	металл. блест.	—	
Fe <sup>+3</sup> . . . . .	буро- красный	—	—	бурый	буро- красный	красно- черный	металл.	—	
Cr <sup>+3</sup> . . . . .	зел.- красный	(грязно- зеленый)	—	—	—	(красный)	(черный)	—	

Теперь соединим в общую картину несколько типичных анионов и катионов, собрав в таблицу только природные минералы: (см. стр. 91).

Мы видим закономерное углубление окраски по направлению направо и вниз



Итак, мы можем говорить условно о существовании как бы двух больших областей окрасок: одна занимает все поле Менделеевской таблицы (см. стр. 57) без очерченной рамочкой группы промежуточных элементов — их окраски идут согласно основным законам поляризации — от желтых, бурых, красно-бурых к черным, их тона грязны — нечисты, и лишь в своих крайних точках — в белых, бесцветных или в темных металлических — мы видим характерные и весьма определенные «неразмазанные» черты. Эти окраски владеют в сущности 85% всего окружающего нас минерального мира, и о них мы будем говорить ниже.

Вторая группа — это настоящие действительные хромофоры, прежде всего ионы Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, в меньшей степени W, Mo, U и TR, очень резкие в комплексах и замечательных сложных Вернаровских соединениях Pt, Co, Mo. Это и есть красители мира — основа ярких и чистых тонов, красота драгоценного и цветного камня, яркость и ценность искусственных стекол.

В приложении к настоящей книжке (см. стр. 123) я поместил детальный анализ всех хромофор. Здесь, чтобы кончить нашу главу об идиохроematизме, я хочу очень кратко рассказать от трех важнейших хромофорах минералов — марганце, железе и хrome.

#### МАРГАНЕЦ

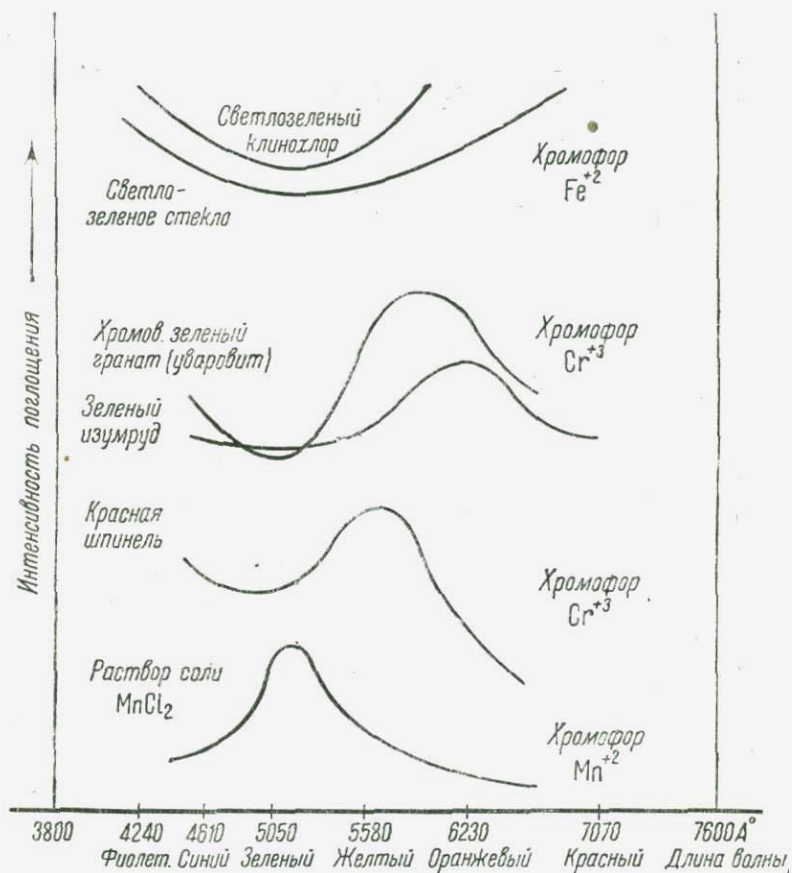
Относительно просты окраски марганцем; в минералах они нам известны так:

MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
Светлорозовые <sup>1</sup> тона (оч. редко зеленый)	Буровато-красный, ярко-розовый (иногда с фиолетовым)	Металлический, черный, блестящий или очень темнoбурый

<sup>1</sup> Окраска настолько слаба, что в изоморфных смесях почти незаметна и типична лишь для идиохроematических минералов с большим содержанием марганца (MnSiO<sub>3</sub>).

См. на фиг. 8 кривую поглощения  $Mn^{+2}$  (по работе Э. Кольбе, 1935).

Примеры в минералогии и технике очень многочисленны; так, для двухвалентного марганца характерны редкой красоты вишнево-розовые минералы — родонит и спессартин, для со-



Фиг. 8. Кривые поглощения волн разной длины.

единений с  $Mn_2O_3$ <sup>1</sup> красивые красные, буро-красные яркие и густые тона, вероятно, сюда относятся темные вишнево-красные турмалины (рубеллиты) и часть красных гранатов — альмандинов. Но особенное распространение имеют соединения

<sup>1</sup> Это очень важное для техники соединение, так как дает возможность обесцвечивать зеленые железистые стекла, сообщая им дополнительные к белому цвета.



$MnO_2$  и все промежуточные соединения как  $MnO + Mn_2O_3 = Mn_3O_4$  или  $MnO + MnO_2 = Mn_2O_3$  — все они почти черные, темные, красноватые, бурые. Они имеют огромное геохимическое значение, покрывая черными пленками продукты выветривания, вытягиваясь в ветвистые черные дендриты на подобие веток, мха, водорослей; они скопляются в огромных количествах на дне водоемов, давая начало крупнейшим месторождениям марганцевых руд, как наши Чиатуры на Кавказе и Никополь на Украине.

### ЖЕЛЕЗО

Нет никакого сомнения, что по своей распространенности в земной коре железо является самым важным хромофором, тем более, что легкое изменение его валентности позволяет его наблюдать в природе в разнообразных состояниях электронных облаков. От почти бесцветных светлозеленых и яркожелтых тонов до бурых, красно-коричневых и черных металлических — такова амплитуда колебания цветов, вызываемых этим хромофором:

$Fe^{+2}$	$Fe^{+3}$	$Fe^{+2} + Fe^{+3}$ <sup>1</sup>	$FeO_4^{2-}$
за- кись	о- кись	магн. о-кись	комплексный ион окиси
очень светлозеле- ный желтоватый ( $H_2O$ усиливает)	красно-бурый до красного и корич- невого (или темно- желтого)	синий темный до черного почти металлического	яркожелто-зеле- ный до желто-зе- леного

Окраски очень характерны: примерами первой приведем зеленоватые хлориты, актинолит или зеленый турмалин, примером второй — ржавчина, потеки железистых гидратов, лимонит, гематит, гетит. Очень интересный случай намечается при соединении окиси и закиси (т. е. при начале, например, окисления закисных минералов) — особенно в присутствии воды<sup>2</sup> получаются густосиние окраски, переходящие в черные — магнетит; такой синий цвет нам известен в вивианите — синей земле наших болот и торфяников, когда почти бесцветный фосфат закиси железа начинает окисляться в бурый — бераунит.

Замечателен последний комплекс  $[FeO_4]$ . Он дает, например, яркожелтые стекла (при полном отсутствии закиси железа),

<sup>1</sup> Кристаллохимически невыяснено строение этого хромофора; характерен пик поглощения в коротковолновой части.

<sup>2</sup> M. Carthy. Amer. Journ. Sc. 1926 (5). 12. Стр. 16—36.

обуславливает яркие зелено-желтые тона понтронита, хлоропала, демантоида, эгирина, тогда как его примесь в калиевом полевопшпате делает последний драгоценным камнем с золотисто-желтым цветом (Мадагаскар). Надо отметить, что имеющиеся до сих пор исследования в литературе недостаточно внимательно отнеслись к последнему иону, а между тем этот комплексный хромофор дает очень прочную и красивую окраску в силикатных стеклах.

## Хром

Само название этого элемента от греческого слова *χρῶμα* — цвет — говорит о том, что мы имеем в нем самый сильный и самый разнообразный по тону хромофор. Это несомненно верно и, если бы распространение его было в земной коре еще шире,<sup>1</sup> то мы имели бы в природе гораздо большее разнообразие ярких окрасок. Изучен этот элемент в направлении окрасок очень детально; и тем не менее во многих случаях еще неясно его влияние.

В сущности, по типу ионов мы имеем в минералогии только два случая:

$[\text{CrO}_4]^{-2}$ , содержащий  $\text{Cr}^{+6}$ , который дает желтые окраски и в соединении сильно поляризующими катионами понижает их до красных (крокоит).

$\text{Cr}^{+3}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  — красный — пироп, рубин, александрит, хромовые слюды.

» — зеленый — уваровит, изумруд, фуксит, зеленый циркон, саранит.

« — фиолетовый — родохром, кеммерерит.

« — синий — дистен (?)

Легкий взаимный переход красных и зеленых тонов связан с тем, что это изменение зависит от небольшого перемещения максимума поглощения; поэтому не надо думать, что мы имеем в этом случае принципиально разные причины окраски; подтверждением этому служат в общем сходные кривые поглощения зеленых и красных минералов, окрашенных хромом (см. фиг. 8).<sup>2</sup> И тем не менее мы можем подметить некоторую закономерность в этих изменениях, отвечающих по н и ж е н и ю цвета:

красный фиолетовый синий зеленый

<sup>1</sup> И особенно, если бы он на поверхности земли не окислялся в слабо-желтый комплекс  $[\text{CrO}_4]$ .

<sup>2</sup> В красных минералах полоса поглощения расположена немного левее (в сторону коротких волн), чем в зеленых.

Две причины несомненно влияют на понижение цвета: симметрия решетки и количество хрома. В сущности можно было заранее предсказать, что обе эти причины будут влиять именно в таком направлении: первая увеличивает симметричность постройки и, следовательно, должна перемещать поглощение в сторону коротких волн, что мы видим обычно одновременно с усилением серого тона общего поглощения (серый, синий корунд, серо-сине-зеленый кианит).<sup>1</sup> С другой стороны, небольшое количество изоморфной примеси к соединению  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  может не очень нарушать внутреннее равновесие в решетке, но очень большое замещение неизбежно должно вести к серьезной внутренней перегруппировке. И, действительно, мы легко можем убедиться из списка минералов с этим хромофором, что там, где хром является лишь частичным заместителем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как бы гостем, окраска — красная, красно-фиолетовая, а там, где мы имеем дело с настоящим хромовым соединением, он всегда зеленый и даже черный. Опыты окрашивания шпинелей хромом показали, что до 45% примеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дают шпинели красный цвет, а выше — зеленый.

Вот замечательный пример зависимости окраски от количественного содержания хромофора!

<sup>1</sup> Если только окраска кианита зависит именно от хрома.



## Х. ПРИРОДНЫЕ ЦВЕТА И ЭВОЛЮЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

«В мире [минералов самым прекрасным является самое простое, в мире органическом — самое сложное».

В. ГЕТЕ. 1831.

Наш путь в мире природных красок кончается, он был не легким; он требовал от нас понимания таких сложных явлений, как строение электронных облаков, он говорил о «дырках» в этих облаках, о каких-то сверхправильных решеточках, в которых отклонение на одну миллион-миллионную долю сантиметра уже вызывало хаос и погашало лучи света. Теперь, только теперь, после этого тяжелого и утомительного пути, мы можем вернуться к тем картинам, которые мы рисовали себе в начале книги и которые сейчас должны снова воскреснуть перед нами в новом свете наших новых идей (см. стр. 11—25).

Вы помните, что в основу наших природных явлений мы положили, прежде всего, охлаждение расплавленных глубинных очагов магмы и длинную серию горных пород, начиная с темных базальтов и кончая белыми пегматитами — это была наша первая серия геохимических образований. Но одновременно с ней в горячих парах и растворах, вынесенных очагами из расплавов, рождались рудные жилы с их полезными металлами — это была вторая серия процессов (фиг. 9).

На земной поверхности под влиянием кислорода и угольной кислоты воздуха, воды и механических деятелей идет преобразование пород магмы в две следующих серии: с одной стороны, в скопления растворимых солей, с другой — в образования осадков и почв и глубин водоемов.

Итак, от темных пород глубин — к светлым остаточным магмам и солям поверхности; и в этом грандиозном эволюционном

процессе геохимических явлений мы видим строго определенную закономерность окраски:

1. Сульфиды и самородные металлы	Силикаты Fe, Ni, Mg	Силикаты Ca, Na	Силикаты Na, K, Li, Cs—
2. Сульфиды	Mo, Cu, Zn, Pb металлические	Сульфосоли темнокрасные или металличе- ские	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , HgS <sub>3</sub> S, Sb <sub>2</sub> красные, желтые металлические рудные жилы
3. Силикаты,	карбонаты, сульфаты галоидные соединения Na, K Pb, Cs — с усилением солей Br и J.		

В этих рядах последовательность кристаллизации идет одно-  
временно:

- с повышением радиуса катиона, частично догоняющего раз-  
меры анионов,
- с понижением энергии решетки и повышением растворимости  
соединения,
- с изменением  $\rho$  в сторону сближения размеров катиона и  
аниона,
- с уменьшением поляризации ионов

и следовательно:

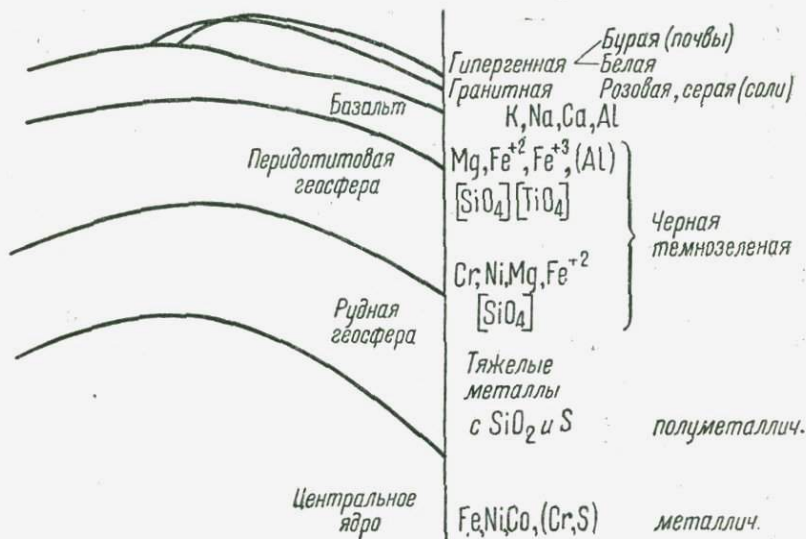
с повышением окраски и переходом от  
металлических решеток к черным, бурым,  
красным и желтым тонам, кончаясь бес-  
цветными с белыми солями озер, изве-  
стняками, гипсами...

Замечательно, что новые исследования над связью  
структуры органических соединений и окраски приводят  
к тем же законам — повышение  $t$  плавления идет одно-  
временно с понижением окраски и уменьшением молярной  
рефракции.

Таким образом ход окраски старого правила Розенбуша  
получает свое расширительное и энергетическое толкование  
и величина  $\rho$ , определяющая прочность и тип кристалли-  
ческой постройки, играет и здесь особую роль.

От высоких температур магмы до осадков соляных озер  
идет как бы оттягивание полосы поглощения в сторону к ультра-  
фиолетовым лучам — симметричность ионов восстанавливается,

исчезают индуцированные диполи, растут объемы ионов и молекулярные объемы соединений, слабеет энергия решетки и белые прозрачные соли с легко вырывающимися электронами со слабыми электростатическими связями и малой механической прочностью завладевают химическим процессом земной коры. От них только еще один шаг через богатые водой соединения к растворам безбрежного океана Земли с его подвижными и почти независимыми ионами. И как остаток от этих подвижных систем остаются неподвижные физико-химические сочетания почв, осадков болот,



Фиг. 9. Схема геосфер с их типичными чертами.

озер, или океанов — черные, бурые, красные краски: самые сильные активные поляризаторы накапливаются в почвенном покрове: здесь поглощаются тяжелые металлы сильной поляризации, здесь собирается подавляющая часть железа<sup>+3</sup>, марганца<sup>+4</sup>, цинка, свинца, серебра. Коричневый тон поверхности — землистый, серо-бурый тон грязи — говорит нам об этих системах высоковалентных ионов с сильными абсорбционными полосами, захватывающими всю фиолетовую половину спектра и оставляющую нам лишь грязные бурые остатки более слабых электромагнитных колебаний.

И совершенно особый мир соединений с резкими полосами поглощения создают самоцветы, не подчиняющиеся общим законам цветов мертвой природы.



Отделите редкие самоцветы с их чистыми тонами, отделите еще более редкие лазорево-синие стереохроматические соединения, выбросьте несколько красочных соединений ионов меди в их сочетании с водой и посмотрите, что остается от пестрого наряда минералогии, какие тона будут лежать перед вами на полочках Минералогического музея? Белые, желтые, бурые, красные, коричневые, черные и металлические постройки, — как «исчадие мрака и тяжести», по словам академика В. В. Севергина.<sup>1</sup>

Но наравне с этими мрачными картинами мы рисовали и другие, и по мере перемещения к югу, к солнцу, к тропикам, к пустыням наши серые краски сменялись другим, более пестрым нарядом.

Появление этих ярких окрасок не нуждается в особом пояснении: окисление, как мы знаем, ведет вообще к изъятию электронов, переводу атома в высшую валентность и, следовательно, к уменьшению радиуса иона, усилению поляризации и понижению окраски. Мы можем совершенно определенно сказать, что вся красочность южного ландшафта, вся игра цветов в желтых пляпах рудных месторождений пустынь есть не что иное как влияние величины  $\rho$ , т. е. отношения радиуса катиона к радиусу аниона. Мы можем говорить об этом как о замечательном торжестве теории радиусов ионов Гольдшмидта, замечательного норвежского геохимика нашего времени. Законы этих окрасок нам сейчас ясны, как ясна их связь со строением кристалла, с его электростатическими силами и с общим ходом эволюции природных процессов.

Тем более должны мы дорожить, интересоваться и вникать в природу тех изменчивых окрасок, которые составляют гордость наших уральских самоцветов, всю яркость красок камней Цейлона, Бурмы. В них очень многое неясно: изменчивость

<sup>1</sup> Однако, наши музеи минералов нам совершенно не дают правильного впечатления об окраске камня, о тех серых, бурых, однообразных тонах, которыми наделены скалы, горы, каменоломни, забои, отвалы или штабеля руды. Минералог по старой привычке выбирает не типичное, а то редкое, выделяющееся, совершенно необычайное, что обращает его внимание и в чем он справедливо ищет более ярких и резких проявлений тех законов, которые управляют миром камня — его образование и превращение, его свойства, и качества, его «природа» — состав. Но он не должен забывать в увлечении нарядным кристаллом о средняке — о том, из чего состоит 99% минерального царства, ибо именно в нем нередко таятся самые любопытные и «скрытые от глаз» ископаемые.

полос поглощения и их обилие как раз в красных частях спектра, появление тех серий, которые мы называли на нашей таблице рядом А, их зависимость от примесей, условий образования.

Здесь предстоит еще огромнейшая научная работа.

Итак, окраска минералов, пород, почв, ландшафта строго закономерно связана со всей историей геохимических процессов земной коры: и среди сложного мира желтых, красных, бурых и черных тонов как две крайности природы вырисовываются металлическое состояние, с одной стороны, и прозрачные соли — с другой.

С одной стороны — металл и металлическое состояние со всеми его характерными чертами — сплошным барьером для световых лучей видимого спектра, плотных, тяжелых, твердых, темных, нерастворимых, неизменчивых веществ с атомами, плавающими в сплошном электронном тумане без настоящих электростатических связей отрицательных и положительных ионов, атомных решеток большой энергии.

С другой стороны — соли, мягкие, прозрачные, светлые, бесцветные или белые, легко растворимые постройки из резко положительных и отрицательных ионов, чистенькие, аккуратные, точные и симметричные. Никаких перемещений или колебаний электронных облаков, никаких местных сгущений, никакой размазанности и неопределенности в состоянии электронов — ясная кубическая решетка соли — хлористого натрия — может служить нам эмблемой почти самого предела в этом огромном эволюционном процессе химических реакций Земли. Вместо маленьких ничтожных ионов решеток тяжелых металлов, большие катионы (1А), еще большие — простые анионы (до 2А), еще большие — комплексные анионы (до 3—4А) и еще большие молекулы и радикалы сложных цепей и колец органических соединений — до 20—30 онгстрём!

И между этими крайностями — вся гамма взаимоотношений в их последовательной эволюции природных процессов, где химическое сродство не является мерой устойчивости и направления реакций, где законы энергии кристаллических решеток, законы стремления к порядку геометрии и точности управляют течением кристаллизации из подвижных ионов.

Все несимметричное, все беспорядочное — неустойчиво именно потому, что в нем нет порядка, и лишь в чистом прекрасном кристалле вещество находит свое полное равновесие, свою смерть.

Правило Розенбуша — лишь часть, маленькая часть общих законов цветов природы, схема серии Боуэна с его рядом магния, кальция, натрия и калия только кусочек эволюции процессов растущих радиусов металлов, растущих свойств щелочности, ослабляющихся электростатических связей, только одно из частных проявлений великих законов геохимии.<sup>1</sup>

Но выйдите на минуту за пределы нашей Земли.

Я вспоминаю блестящие картины, нарисованные нашими геохимиками, норвежским ученым Виктор-Морицем Гольдшмидтом, немецким исследователем Г. Таманном и развиваемых и углубляемых советским физико-химиком А. Ф. Капустинским.

Из перегретого клубка атомов и ионов космической материи образуются первые химические соединения — сначала устойчивой молекулы газов азота, циана [CN], окиси углерода, потом углеводородов и недоокисей металлов. Температура падает и атомы металлов начинают отвоевывать себе те летучие анионы, которые вместе с ними находятся в клубке, но которых много меньше, чем металлических.

И в зависимости от законов химического сродства при этих температурах, еще более низких, чем самые холодные пятна солнца с их 3000—4000 градусов, разделяются на границе газообразного и жидкого состояния металлы; одни, как окалина плаков в металлургических печах, захватывают кислород, ибо с ним они выделяют, образуя молекулы, больше всего тепла, их свободная энергия при этом уменьшается, а мы знаем, что чем меньше в системе энергии, тем более устойчива система, труднее изменяема и более постоянна.

Так образуются первые окислы щелочей, кальция, магния, титана, кремния и алюминия, так рождается та расплавленная масса, которую мы на земле называли магмой.

Другие металлы имеют большее сродство в этих условиях к сере, они захватывают серу — это серебро, медь, кадмий, кобальт, марганец — и рождаются сульфиды, те полуметаллические постройки, которые состоят из атомов. Но не все элементы находят себе достаточное количество анионов, остаются железо, никель, часть кобальта, которые сохраняются в чистом

<sup>1</sup> Крупнейший геохимик нашего времени П. Ниггли в Цюрихе особенно подчеркивает роль цветности для характеристики природных процессов и особенно для классификации горных пород (1935).



металлическом виде; из них образуются железные метеориты и может быть им отвечает ядро Земли и больших планет.

Вспомним представления М. Ломоносова:

«Свирепая стихия огня, проникнув в недра земные и встретив противоборствующую себе влагу, ярься, мучила, трясла, валила и мешала все, что ей упорствовать тщилось своим противодействием. Спустив и смешав разнородные, знойным своим дохновением возбудила в первобытностях металлов силу притяжательную и их соединила».

(А. Н. РАДИЦЕВ, 1790. «Слово о Ломоносове»).

Так образовались наши первые геохимические системы — непрозрачный, мрачный, тяжелый, черный металл в центральных частях, далее — более подвижные системы соединений с серой — халькофилы, которые, мы знаем, пронизывают рудными жилами земную кору и глубины, образуя то настоящие металлические, то черные полуметаллические, то кроваво-красные и желтые минералы. И как самая легкая поверхностная пленка твердых кристаллических тел возникает силикатная кора из магмы, во всем ее разнообразии от темных мрачных пород, богатых запасами железа, магнием, титаном, никелем, хромом и серой, вплоть до светлых образований кварцевых и пегматитовых жил.

И как самая крайняя начальная точка в этом ряде процессов стоят мрачные, серые, серовато-черные, серовато-зеленые каменные метеориты — осколки неведомых нам космических тел, лишенные летучих веществ, всех чисто сферических шаровых больших ионов; здесь почти нет ни цезия, ни рубидия, мало бария и радия, чужды им большие анионы галоидов и благородных газов, в каждой группе Менделеевской таблицы преобладают более легкие атомы — Na, Mg, Fe, Co, Ni, законы четности соединений, законы больших величин энергий решеток говорят нам об этих породах.<sup>1</sup>

А другая крайняя точка в эволюции горных пород — наши гранитные пегматиты, последние выжимки расплавленных масс, более богатые щелочами и кремнеземом — светлые белые минералы наполняют тело жил, и среди них впервые сверкают яркие самоцветы всеми цветами радуги (см. стр. 12).

<sup>1</sup> В Венском национальном музее летом 1936 года я произвел подсчеты окрасок разных зал, причем особенно резко бросились в глаза тона зала метеоритов — черные, серые, редко синеватые или зеленоватые, изредка желтые (вторичные); иногда характерны белые (непрозрачные) тона некоторых метеоритов с резко черной корой.

Здесь сама природа рассеяла снова свои краски, но как отличны они от тех серых и мрачных тонов, которые бросаются нам в глаза при осмотре коллекции метеоритов! Но и самоцветы не кончают всей гаммы цветов негматитов: снова ниже  $300^\circ$  идут светлые бесцветные минералы, пока земная поверхность с ее кислородом не внесет свои яркие цвета. Так меняются серии цветов в геохимической истории Земли.

Здесь на поверхности земли, однако, появляются новые красочные реакции и в мире сложных соединений, в мире огромных молекул-комплексов, там, где запутанные картины распределения диполей и электронных облаков разрешаются лишь применением математического анализа рядов Фурье, где определенные дипольные группы в строгом соответствии с их строением гибко меняются при небольшом изменении температур и ничтожных изменениях в электрическом поле, там, где не суммарная энергия решетки с ее сотнями и тысячами больших калорий энергии, а всего лишь отдельные калории и вольты решают устойчивость химического соединения, — там снова рождаются краски, но в новых, еще неразгаданных законах цветов органических соединений: ничтожные по размерам ионы углерода и азота, практически бесконечно малый, как точка, ион водорода и все те же огромные шары атомов кислорода, серы, галогенов — как не родиться из этих контрастов яркому цвету!

Так слагаются на поверхности земли новые хромофоры: это не отдельные ионы, как ион марганца или простенькие комплексы как  $[\text{CrO}_4]$ , это целые сложные молекулы, где  $+$  и  $-$  чередуются в сложной последовательности центрального ядра и ряда наружных оболочек из атомов и ионов.

Пестрый наряд зеленой листвы с ее хлорофиллом, яркие, чистые, то мягкие, то кричащие тона цветов, весь спектр столь мало известных нам в минералогии фиолетовых, синих, ярко-зеленых, розовых тонов рождается в мире этих сложных органических комплексов, и бесконечно тонко и трудно уловимы переходы тонов, оттенки и их сочетания.

Пойдите в сады роз, этой повстине доминанты в мире цветов — сколько замечательных сочетаний, сколько тончайших нюансов, неподражаемых и неповторяемых; я никогда не забуду один такой сад в окрестностях Ходжента, где несколько тысяч цветков сливались в сказочную гармоническую картину. И не знаешь, чему больше дивиться — одуряющему ли, тонкому, пряному

занаху сложных эфиров, или этой чарующей красоте чего-то неуловимого словом, невыражаемого фотографией и непередаваемого даже живописью!

Сколько таких замечательных картин хромофоров живой клетки дает нам природа — в буйных цветах выше всадника предгорий и альпийских лугов Алтая, в пестром низком ковре цветущих Забайкальских степей, в ярких зарослях Средней Азии, Киргизии, Казахстана.

«Осенью фон киргизских пейзажей соломенно-желтый. Лишь кое-где разнообразят его голубовато-сиреневые корзинки даурской астры, да свежая зелень с цветом эстрагона.

Зато весной, всюду куда ни глянешь, изумрудный, сочный ковер, расшитый самыми причудливыми красками. Каких цветов только здесь нет. Фиолетовая герань, синие колокольчики горчовки, бело-розовые скабиозы, выше в горы, — золотисто нежные кисти подмаринника, сиренево-розовые султаны зонника; еще выше — эдельвейсы... в этом пиршестве красок и ароматов затаенной жизнью живет один цветок... он фиолетовый, но в фиолетовой окраске его колокольчиков есть что-то зловещее»...

(П. ШИРЯЕВ. Высокая земля. 1935)

Кто не восторгался цветочными полями Голландии, где около Гаарлема уже в марте покрывается бурая земля ковром крокусов, которые своими ярко-синими, фиолетовыми, пурпуровыми, желтыми и белыми тонами выделяются среди еще мертвой природы. Им следуют предвестники весны нарциссы, воспетые Шекспиром. Сплошным золотисто-желтым ковром покрывают они поля, а за ними расцветают гиацинты, наполняющие воздух своим тонким ароматом. Затем тюльпаны в их ярком наряде, сливающим резкость тона с мягкостью переливов цвета... Море красок, тонов, сочетаний, ароматов...

И этому красочному миру живой природы стал подражать человек. В своей химической технике он оставил природные красители — охры, мумии, черные бархатистые тона сульфатов железа с танином, растительные краски — их он оставил кустарю-одиночке; сам вооружился сложнейшими формулами и уравнениями и создал из погонов угля, смолы, бензинов, нефти свои искусственные краски. Во всей яркости и чистоте новых химических препаратов, то подражая в индиго цвету растений, то идя своими, новыми путями, он создал целую область искусственных хромофоров и внес ее в ткани, бумагу, шерсть, кожу, дерево. Искусственные анилиновые краски стали владеть техникой, владеть окраской быта и жизни.



Забылись, отошли в прошлое краски земли; законы природы и ландшафта перестали руководить художником, ткачем ковра, декоратором дома — дешевые яркие анилиновые краски победили старую минералогию.

Но окончательно ли? Разве выцветающие, выгорающие, неустойчивые краски химических заводов постоянны и неизменяемы? Разве они не столь же непрочны, как окраска цветов, как тона листвы или цвет морковной луковицы? Разве окраска химических соединений минеральных тел не устойчивее, прочнее их во много раз? Разве новая техника не сумеет пойти дальше в получении искусственных хромофоров — красителей так, как она создала в древнем Египте и Иране лазоревые, голубые и синие неизменяемые тона кобальта или лапис-лазури? Разве искусственный ультрамарин во всей сложности своих оттенков не служит нам примером таких «вечных» неизменяемых тонов? Разве сверкающий хрусталь, окрашенный в переливающие зеленовато-желтые тона ураном, в гранатové, золотистокрасные или желтые цвета с редкими землями не служит нам доказательством правильности этих новых технических путей в окраске стекла?

Разве пурпуровые оттенки золотых соединений, глубокие тона «кобальтов», синие или нежноголубые оттенки сочетаний глинозема и окиси цинка не говорят нам об этих красителях для фарфора, фаянса, каменного товара?

Необъятное поле инициативы, новых путей, новых идей, новых экспериментов и новой техники родится в области минеральных красителей: из больших и сложных теоретических законов окраски создаются практические завоевания техники. Из эмпирических скучных, мелочных наблюдений возникают идеи, теории, эмпирические законы. Так сплетаются вместе в великий и прочный треугольник — наблюдение, теория и опыт, а из них рождаются техника и ее прогресс.

На одном конце — атом с его законами волновой механики, на другом — яркоокрашенный огонь светофора,<sup>1</sup> открывающий или закрывающий путь вперед.

<sup>1</sup> Вопрос об окраске стекла светофоров для особой видимости в тумане, при солнце, при электрическом прожекторе является большой и теоретической и практической задачей; он несомненно связан с вопросами абсорбции лучей, особенно фиолетового конца спектра. Равным образом создание безопасных очков для защиты глаз от излучений в металлургии или керамике связано с изучением законов поглощения красных и инфракрасных колебаний. (В. АНРИ).

## XI. НАРУШЕНИЕ ЗАКОНОВ ОКРАСКИ

«Все законы природы — законы вероятности».

М. БОРН. 1935.

### Щелочной магматический процесс

Как ни закономерны наши соотношения между ходом геохимических процессов и окраской, тем не менее самыми интересными являются в нашем исследовании исключения из правила. Пусть эти страницы покажут, как постепенно отдельные исключения не только получают свое разрешение, но и делаются настоящими доказательствами правильности основных идей.

Таким исключением в минералогии прежде всего являются нарушения правила Розенбуша, которые не только огорчали, но и сердили строгого, пытливого эмпирика, каким был нетерпимый гейдельбергский профессор Г. Розенбуш; я помню, как на его лекциях, которые я слушал ровно 30 лет тому назад, он упорно настаивал на значении своего закона и упрямо не соглашался с теми, кто не хотел признавать «правила Розенбуша».

Но тем не менее мы имеем довольно большое число случаев, когда это правило не осуществляется, когда яркоокрашенные темные минералы кристаллизуются последними, после бесцветных или белых, или когда черные руды цементируют бесцветные зерна. Сначала мне приходилось считать эти случаи исключениями из общего правила, против которых нельзя было возражать, поскольку всякий природный закон или особенно эмпирическое правило являются законом статистическим и определенный процент исключений из генеральной линии не может не быть.

Но потом для меня выяснилось, что эти исключения имеют большой энергетический смысл и строго закономерны.<sup>1</sup>

Действительно, возьмем нормальный гранитный пегматит или пегматит миасситовый в Ильменах на Южном Урале; в них со всей определенностью окрашенные ионные сочетания  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  образуют минералы ранней кристаллизации и выпадают до белых полевых шпатов, кварца и нефелина. Но в пегматитах Хибинских Тундр мы видим как раз обратный порядок: нефелин и полевые шпаты выпадают вначале, а в конце процесса, в самых остаточных расплавах, накапливаются хромофоры железа, титана, циркония и образуется ряд красочных эвдиалитов, золотистых и темных титаносиликатов, черно-зеленых эгиринов. Также выпадают последними титаномagnetиты в ряде габброидных пород или обогащается остаточное стекло базальтов окисью железа.

Однако, энергетический анализ помогает разобраться в этом явлении: в щелочных магмах амфотерные окислы (а именно к ним надо отнести упомянутые Fe, Zr, Ti) из катионов, в виде которых они образуют ранние минералы, как циркон или титанит, превращаются, согласно закону действующих масс в химии, в комплексные анионы:  $\text{Fe}^{+3}$  дает  $[\text{FeO}_2]^{-1}$  или  $[\text{FeO}_4]^{-5}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$  превращается в  $[\text{ZrO}_4]^{-4}$  и т. д. Вместо очень малых радиусов в первом случае, возникают анионы с очень большими объемами, их растворимость увеличивается, энергия решетки падает и они сохраняются до конца в расплаве магмы. Они ярко окрашены, ибо снова резко отлучно от единицы, снова появляются полосы поглощения, с дополнительными цветами — красными, коричневыми, черными. И вместо белых или розовых пегматитов Ильменских гор перед нами черные и вишнево-красные выделения остаточной магмы во всей красоте и во всем богатстве тонов и элементов, создающие красочность и полезность хибинских массивов!<sup>2</sup>

Мы видим на приведенном примере, как неожиданны могут быть выводы, приносимые анализом красок минералов и как много еще заложено в них данных огромного практического и теоретического значения.

Ведь в общей химии окраска реактива определяет основной ход анализа; весь объемный анализ, все соотношения кислот и щелочей, определение pH и других физико-химических констант ведется преимущественно на основе красочных реакций. Таким же орудием анализа обладает минералог и петрограф, если он сумеет утончить свои наблюдения цвета и связать их со строением кристалла и процессами его образования.

<sup>1</sup> См. А. Ферсман. К геохимии щелочных магм. Изв. Акад. Наук. 1935. Отд. мат. ест. наук. Стр. 1419—1424.

<sup>2</sup> Не забудем, что такое превращение катионов в комплексные анионы очень широко распространено особенно тогда, когда расплавленная магма поглощает известняки, растворяет CaO и неизбежно, согласно хими-



И сейчас, когда спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной части сделались замечательным оружием в руках физика и химика для выяснения природы и формы молекулы и ее внутренних движений, настало время использования этих спектров и в области геохимических проблем.

### Роль воды и гидроокислов в окраске минералов

Долгое время мы не могли разобраться, какую же роль играет вода в появлении и изменении окрасок. Надо сказать, что еще сейчас мы не можем ответить на этот вопрос, так как действие молекул воды на соединения и многообразно и противоречиво.

С одной стороны, мы знаем, что многоводные соли в большинстве металлов бесцветны, как и их растворы, и скорее как правило такие соединения очень слабо окрашены, много светлее, чем безводные. С другой — мы это еще лучше знаем — всякий мокрый предмет, например, земля, всегда кажется более темным, и достаточно высушить его, чтобы понизить очень резко интенсивность окраски!

Однако, есть замечательное исключение из этого правила — это окраска соединений меди.<sup>1</sup> В соединении с молекулами воды или в водных растворах соли двухвалентной меди — все они окрашены в синий, голубой или зеленый тона. Это настолько характерное и закономерное правило, что дает возможность судить безошибочно по цвету о наличии меди. Но... если только высушить синие кристаллы такой соли или просто дать синим кристаллам медного купороса выветриться, такие минералы рассыпятся в белый порошок.

Я не могу не рассказать о замечательном случае, который произошел с нами на медном руднике Блявы осенью 1935 г. Мы рылись в грязных пыльных отвалах боковых пород и по обыкновению разбивали молотком глыбы камней. Вдруг один из них разбился в моих руках на несколько ярких прозрачных синих осколков; радуясь этой находке, я бросил образцы сидевшему недалеко на куче камней нашему лучшему в Союзе знатоку

ческому закону действующих масс, должна превратить свои катионы в комплексные анионы. В этом разгадка процессов образования руд магнитного железняка в контактных месторождениях.

<sup>1</sup> Отчасти к этой группе относится и окись Ni, соли которого с молекулами воды гуще окрашены в зеленый цвет, чем безводные.

минералов В. И. Крыжановскому, он посмотрел на них мельком и отложил в сторону. «Правда, замечательно яркие купоросы?» — успел я только сказать Владимиру Ильичу, но уже не было больше ни ярких синних красок, ни плотных кристаллов — в сухом воздухе Южного Урала было достаточно нескольких минут, чтобы лишить кристалл молекул воды, нарушить возникшие между ними и ионами меди диполи и вернуть медной соли ее устойчивое, симметричное строение белого бесцветного вещества!

Такие факты незабываемы — они нас учат вникать в тайну их возникновения: «настойчиво ищите законы, управляющие фактами», — говорит академик И. П. Павлов в своей посмертной статье к молодежи, посвятившей себя науке (1936). «Не оставайтесь у поверхности фактов, не превращайтесь в архивариусов фактов, но без них ваши теории — пустые потуги!»

Должны сознаться, что фактами в области окраски минералов мы овладели, но до настоящего, глубокого их объяснения еще далеко.

## ХII. НЕПОСТОЯНСТВО ОКРАСКИ И ЕЕ ИСКУССТВЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ

Мы говорили выше об окраске минералов и соединений и подчеркивали, что цвет камня — очень надежный, постоянный признак и что для минералога и разведчика нет ничего вернее, как следить за цветом камня.

Но оказывается, что это далеко не всегда так, что цвета минералов меняются и меняются иногда очень решительно и быстро.

Снова, сначала факты.

Я не говорю о том изменении окраски, которая зависит от соотношения лучей отраженных и преломленных, которые заставляют играть камень разным цветом при разном положении глаза: таковы красно-зеленые александрит и саранит, таковы желто-зеленые соединения урана.<sup>1</sup> Нет, речь идет здесь о действительном изменении цветов. Одним из самых замечательных минералов в этом отношении является содалит, гакмапит и близкие к нему соединения: красивая фиолетово-синяя окраска «живет» иногда еще много короче, чем окраска медно-железного купороса рудника Блявы, — не несколько минут, а только 5—10 секунд.

<sup>1</sup> Сюда относится и так называемый плеохроизм минералов, окраска которых меняется в зависимости от направления прохождения луча. Мы, минералоги, знаем, что при наблюдении в микроскопе это очень обычное явление, но макроскопически оно очень резко проявляется лишь у некоторых минералов: так, в одном направлении к и а н и т — сине-васильковый, а в другом — почти бесцветный, слабо зеленоватый, а к о р д и е р и т — в одном — голубой, в другом — желтый, а в третьем — сине-фиолетовый, густой.



И прекрасный мираж исчезает, заменяясь скучным серым цветом. Более устойчивы темные винно-желто-красные фенакиты Изумрудных копей на Урале — они живут в своем южном винножелтом наряде несколько месяцев, но прямые лучи солнца еще скорее их убивают и превращают в холодные, блестящие, совершенно бесцветные камни.

Эта потеря яркой окраски на солнце весьма обычна для многих самоцветов — розовые кварцы Бразилии и пегматитовых жил Алтая очень скоро бледнеют на солнце, в то время как розовые с нежнофиолетовым оттенком камни Мадагаскара более прочно сохраняют свой цвет. Слабеют в яркости тона изумруды, темные бериллы, содержащий никель хризопраз; даже о сапфирах Кашмира говорят, что местное население продает только камень, еще не видевший света: он сочнее и гуще, и за него больше дают; выцветают на солнце красные цирконы.

Но особенно хорошо знают об изменении окрасок минералог, хранители музеев, коллекционеры — любители камня; как быстро сгорает на солнце красный реальгар в золотистый аурипигмент, кровавые серебряные руды превращаются в металлические черные кристаллы, теряет свою окраску нежноголубой и одновременно нежновинный топаз, — сереют, бледнеют, темнеют краски камней (например красный ванадинит).<sup>1</sup> Солнечные лучи своей энергией свершают внутри кристаллических решеток какую-то работу — это даже чаще всего не простые химические реакции, как в случае реальгара, где выделяется мышьяк (по уравнению  $3 \text{As}_2\text{S}_2 = 2 \text{As}_2\text{S}_3 + \text{As}_2$ ),<sup>2</sup> — это не сгорание частиц углерода, как мы подозреваем в некоторых углистых минералах, — это настоящее изменение состояния ионов и распределения энергии внутри самих кристаллических решеток.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Однако, есть указание, что некоторые минералы на свету усиливают свою окраску (так, будто бы, амазонит в иных образцах делается густым зеленым).

<sup>2</sup> Эти реакции носят название фотохимических, и из них особенно характерно разрушение  $\text{AgBr}$  при фотографическом процессе.

<sup>3</sup> К этой же группе изменения окраски в зависимости от внутренних причин относятся различия, носящие название п о л и м о р ф и з м а; так, мы знаем для углерода черный графит и прозрачный алмаз, который при нагревании без доступа воздуха чернеет и превращается в графит; таков белый и красный фосфор, причем белый краснеет при нагревании (т. е. понижает окраску) и одновременно слабеет его химическая активность. Еще характернее желтый мышьяк, и его бурые и черные разновидности.

Правда, что мы еще далеко не понимаем причины описанных изменений, но они нам только говорят, что окраска вряд ли всегда зависит от примесей химических веществ и что очень часто мы имеем дело с особым состоянием вещества самого минерала или примесей, которое меняется в зависимости от окружающих условий, — так, лед при нагревании превращается в воду или прозрачный алмаз при накаливании без воздуха превращается в черный графит.

Но все же все эти факты не могут не навести нас на размышление: ведь если в самой природе цвет минерала меняется, то почему нам не научиться изменять его по своему желанию? Эта мысль не нова, она была известна древним, когда они прокаливали бурый агат, чтобы сделать его красным; она инстинктивно руководила уральским горщиком, когда он упорно сохранял в сырости и в темноте свои камни, чтобы они не потеряли «света» или когда он в золе или в хлебе запекал свой дымчатый топаз. Эта идея руководила многими химическими лабораториями, начиная с попыток изменить окраску камней в старом немецком кустарном каменном центре — Идаре-Оберштейна, или в замечательной лаборатории фабрики синтетических камней в Биттерфельде, где так долго, но безуспешно бились немцы, чтобы получить искусственный алмаз. Она с успехом применялась известным австрийским минералогом К. Дёльтером, когда он, пользуясь сильными кварцевыми лампами, электрическими прожекторами и трубочками с радием, упорно и не без успеха красил драгоценные камни.

С интересными результатами работают над этим вопросом и у нас, в Союзе, в Ленинграде и в Москве.

Но успех этого дела будет зависеть не от удачи того или иного опыта, не от широты их постановки, а только от изучения и понимания природы окраски. Только когда физик и химик вместе с минералогом полностью разгадают причины окраски, в точности свяжут полосы поглощения света с теми электрическими клубками, из которых построен кристалл, когда тончайшие законы энергии световых колебаний сольются в стройную

переходящие в серый металлический самородный мышьяк. И снова самым активным является та разность, цвет которой выше, которая меньше поглощает фиолетово-синих лучей; переход из желтого мышьяка в металлический не требует даже нагревания, достаточно только его осветить солнечным светом.

Физическую теорию цвета кристаллической решетки, только тогда минералог-экспериментатор в своей лаборатории решит эту задачу, — он не только окрасит в яркие цвета драгоценные камни, сделает прозрачными темные морионы, но он постепенно подойдет к разгадке тех замечательных кристаллов, в которых такие же решетки, как те, которые мы рисовали, но в узлах которых сидят тяжелые атомы металла в сплошной туче носящихся и крутящихся вокруг отрицательных электронов; эти кристаллы мы называем в общежитии металлами, на них строится техника, промышленность, культура. И от законов строения прозрачных белых кристаллов, через красные и черные мы придем к великим законам металлического вещества, от ярких линий излучения, от полей поглощения с их красными и бурыми дополнительными цветами — к сверкающим кристаллам металла, не допускающим проникновения луча. А тот, кто поймет природу металла, овладеет техникой мира.

Окраска минерала — это электростатическое состояние поля его кристалла и его электронных облаков, это внешнее выражение состояния всего его электрического хозяйства.<sup>1</sup>

### Результаты опытов окрашивания

Но чего же добились лаборатории в их стремлении изменить или окрасить искусственно минералы и драгоценные камни?

Мы лишь очень кратко отметим самые главные достижения в этом вопросе. Больше всего работы касались хлористого натрия и его иногда резко синей окраски среди прозрачного, как лед, кристалла соли.

Опыты показали, что окраску можно вызвать искусственно. Лучи приносят с собою заряженные электроны (или отнимают их у анионов), нейтрализуют ионы натрия и собирают получившиеся атомы в хлопья. Нагревание разрушает эту систему и возвращает электроны обратно по принадлежности. Действительно, рентгенизация каменной соли ведет к появлению желтых тонов, связанных с появлением внутри кристаллической решетки нейтральных, незаряженных атомов натрия, это атомное желтое окрашивание в дальнейшем может измениться в красное, фиоле-

<sup>1</sup> Такое толкование для минералога очень важно, так как позволяет не прибегать к ряду догадок о примесях, когда перед ним лежит окрашенный минерал.



товое и синее, причем окраска определяется размерами частиц, соединением атомов в более крупные скопления (от тысяч до миллионов атомов металла), размерами в  $10^{-6}$  см (С. Рождественский, 1935). В сущности, в таком процессе заключается вся основа современной фотографии, так как при действии света на частицы бромистых солей серебра выделяется атомное серебро, собирающееся в коллоидальные хлопья и понижающее окраску соли из желтой в зеленый цвет. Эти частицы серебра можно даже рассматривать в ультрамикроскоп. Однако, во всех этих случаях чистые вещества не реагируют; так, идеальные по чистоте соли серебра вообще не дают фотохимического эффекта, чистая цинковая обманка (без железа или марганца) не светится в лучах радия,<sup>1</sup> кальциты разной чистоты и разных окрасок очень различно реагируют на электропные лучи, пичтожные, неуловимые примеси нарушают однородность электростатических полей, а световой луч их как бы проявляет, дает нам знать о таких беспорядках, о которых мы по данным кристаллохимии не догадываемся. И что именно такие пичтожные количества могут влиять на ход окраски, мы видим из цветов так называемых гидрозолей — растворов мельчайших частиц коллоидов золота, серебра и т. д.; например, гидрозоль трехсернистого мышьяка окрашивает растворы — достаточно примерно одной частицы на 1 миллион частиц воды; коллоидальный гидрат окиси железа окрашивает в яркокрасный цвет еще гораздо большие количества воды. Все это показывает, что дисперсное вещество оказывает на цвет огромное влияние. При этом постепенное увеличение размеров частиц ведет обычно к понижению окраски (ср. стр. 88); значит, все те лучи, которые собирают разрозненные атомы или ионы в хлопья, будут влиять в сторону образования окрасок:

желтой, бурой, темнокрасной, синей или зеленой.

Таков основной закон.

Перечислим главнейшие методы окрашивания:

1. Х и м и ч е с к о е д е й с т в и е, вызываемое красочной реакцией внутри минерала. Например, пропитывание солями железа и их фиксация в виде зеленой берлинской лазури и т. д.

<sup>1</sup> С. Doelter. Das Radium und die Farben. 1910. — В. Н. Андреев. Искусственная окраска драгоценных и полудрагоценных камней. «Природа», № 9, стр. 45—51, 1935. — Michel. Die künstlichen Edelsteine. Ber., p. 268—269.

2. Термическое изменение—прокаливание.

Обычно цвет ослабляется или даже совершенно исчезает (дымчатый у кварца при  $400^{\circ}$ , голубой у волинских топазов при  $700^{\circ}$ ). Очень редко тон усиливается (агаты с окисью железа, лазуриты Слюдянки и Быстрой на Байкале).

3. Действие рентгеновских или катодных лучей—т. е. быстрыми, отрицательно заряженными электронами. Действие слабое, обычно желтобурая окраска.

4. Облучение лучами солей радия обычно приводит к желтым и буродымчатым тонам—(сапфир делается темнобурым, кварц—бурым, горный хрусталь—дымчатым).<sup>1</sup>

К тем же тонам приводит и окраска в атмосфере emanации радия.

Окраска лучами радия (преимущественно  $\beta$ -и  $\gamma$ -лучами) изучалась очень детально, однако никакого точного физического объяснения происходящих в решетке явлений не было дано. Все-таки наиболее вероятно, что действие этих лучей заключается в переводе электронных облаков в неустойчивое (возбужденное) состояние, с большими запасами энергии.

Обычно окраска, вызванная лучами радия, пропадает или при нагревании, или при облучении ультрафиолетовыми волнами.

5. Действие ультрафиолетовыми лучами обычно характеризуется обесцвечиванием, что мы и наблюдаем при действии прямых лучей солнечного света (аметист, сирий сапфир, гиацитт, циркон, золотистые кварцы—светлеют). Дёльтер и некоторые другие исследователи связывали действие с окислением, что вряд ли правильно.

Уже из этих немногих данных мы видим, что действие активными деятелями на соединения в общем обычно приводит к некоторому понижению тона окраски, отвечая

<sup>1</sup> Прекрасные исследования безвременно погибшего во время научной экспедиции американца Гольдена (Holden) показали неоспоримо, что дымчатая окраска кварца (называемого в общежитии дымчатым топазом) связана с действием излучения радия, которое переводит электроны в неустойчивое (возбужденное) состояние. Но достаточно нагреть минерал до  $350-400^{\circ}$ , чтобы электроны вернулись к прежнему состоянию, а кристалл обесцветился.

осложнению в состоянии электрических полей атомов и молекул. Как нагревание, т. е. длинные волны спектра, так и самые короткие и ультрафиолетовые, вообще действуют в обратную сторону, чем облучение радием. Однако, научного энергетического анализа этих явлений, исключительно важных и с теоретической и практической точки зрения, не имеется.

Таблица примеров искусственных окрасок  
(по Дельтеру, 1910)

Минерал	Первоначальный цвет	Действие рентгеновских лучей	Действие лучей радия	Действие ультрафиол. лучей после радия	Действие нагревания в струе кислорода
Алмаз	желтый	без изм.	немного желтее	немного желтее	до 600° без изм.
Алмаз	бурый	слабо-фиолет.	слабо фиол. бурый	слабо фиол. бурый	до 600° без изм.
Сапфир	синий	желтовато-зеленый	желто-бурый	светло-синий	бесцв.
Рубин	крово-красный	без изм.	чисто-красный	немного фиол. оттенка	без изм.
Гиацинт	бурый	без изм.	бурый	светлее	светлее
Циркон	желтов.-зеленый	—	серее	немного светлее	серо-зеленый
Дымч. кварц	светло-бурый	немного темнее	черно-бурый	немного светлее	бесцв.
Розов. кварц	нежно-розовый	слабо-желто-бурый	бурый	светлее	бесцв.
Топаз	винно-желтый	оранжево-желтый	темно-оранжевый	фиолетовый	розовый
Аквамарин	светлый голубой зелен.	светлее	светлее	без изм.	бесцв.
Изумруд	ярко-зеленый	без изм.	немного ярче, зеленый	без изм.	светлее (мало изм.)



### ХІІІ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

«Я умоляю вас, уделяйте больше внимания священным убежищам, именуемым лабораториями. Настаивайте, чтобы их было больше и чтобы они были лучше оборудованы. Ведь это храмы нашего будущего, нашего богатства и благосостояния».

Л. ПАСТЕР, 1860.

Мы заканчиваем на этих данных наше изложение. Мы прекрасно понимаем, что далеко не решили поставленной нами задачи и не ответили на очень многие вопросы, но все-таки в ряде отдельных положений мы несомненно наметили пути для дальнейших научных исследований. Эмпирические факты и наблюдения цветов минералов имеются, имеются и основные теоретические предпосылки, но не хватает экспериментальных данных. Анализ цвета может быть точно сделан только при трех условиях: знании кристаллической решетки и распределения в ней не только ионов или атомов, но и плотности электронных облаков, точном знании химического состава минерала, причем не только путем точного количественного анализа, но и путем спектроскопических определений всех примесей и их сочетания и наконец, при точном определении окраски минералов путем изучения полос поглощения.

Первая задача с успехом выполняется в последнее время кристаллохимиками и особенно школой Брэггов в Англии, вторая начинает выясняться в точных анализах школы В. М. Гольдшмидта (в Осло, Норвегия) и в прекрасных спектроскопических исследованиях Оптического института в Ленинграде с А. Н. Филипповым во главе, и, наконец, по отношению

к третьей задаче мы уже имеем хорошие работы Э. Кольбе, О. Вейгеля, С. Рёша и других.

Только точный эксперимент, только углубленное изучение самого явления всеми тончайшими методами анализа сможет пролить свет на замечательную проблему цвета минеральных соединений. Если в органической химии она за последнее время сумела подняться на большую практическую и теоретическую высоту, и большие химические концерны Германии даже получили название I. G. Farbengesellschaft, то настало время углубленного изучения окраски минеральных тел и неорганических соединений лаборатории.

Мы глубоко убеждены в огромном теоретическом и практическом значении этой проблемы. Акад. Вернадский с блестящей интуицией подсказывал роль этих исследований в создании прочных неизменяемых «вечных» силикатных красок.<sup>1</sup> В. М. Гольдшмидт со свойственным ему талантом подсказывал, как надо изменить формулу, чем заменить отдельные атомы, чтобы получить подвижные, растворимые соединения. Мы можем или, вернее говоря, сможем поставить такую же задачу по отношению к цвету и научиться получать соединения любого тона, любой интенсивности и любой прочности цвета. В ряде случаев мы можем уже сейчас менять электростатическое состояние ионов в решетке, и, может быть, не так фантастична идея, что можно будет получить хлористый натрий не в виде прозрачного кубика, а полуметаллического соединения, а металлические решетки некоторых веществ сделать прозрачными.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Мы не должны забывать о большом практическом значении окрасок, например, стекла, употребляемого для светофоров, сигнализации и т. д. Такие работы с большим успехом в последние годы были поставлены в Институте силикатов Kaiser-Wilhelm Gesellschaft в Берлине-Далеме (например яркожелтые стекла с CdS, красные стекла с редкими землями и т. д.). Законы окрашивания стекол очень интересны, но еще мало изучены (ср. P. Gilard, 1936, Льеж).

<sup>2</sup> Мы знаем ряд соединений с металлами сильной поляризации, которые с прозрачностью соли сочетают свойства металла; достаточно вспомнить AgCl — роговое серебро, светлое, иногда буроватое в природе, полупрозрачное соединение — оно несомненно напоминает металлы, издает металлический звон при ударе, пластично и упруго даже при очень низких температурах (А. Степанов, 1934). И здесь высокая активная поляризация ионов дает о себе знать.

Вспоминаются мне слова:

«То, что мы теперь слышим в говоре спектральных линий, есть настоящая музыка сфер, звучащая в атоме, созвучия целых отношений, порядок и гармония, все более увеличивающиеся, несмотря на все разнообразие... Все законы целых чисел для спектральных линий и атомистики проистекают в конце концов из теории квант; она есть тот таинственный орган, на котором природа играет спектральную музыку и ритм которой управляет строением атома и ядра».

Так писал в 1919 г. А. Зоммерфельд, мюнхенский физик, один из создателей современной науки о спектрах и нет никакого сомнения в том, что другой мюнхенский исследователь К. Фаянс обязан именно его влиянию теми замечательными словами, которые мы поставили в виде эпиграфа к настоящему очерку, правда, посвященному не отдельным спектральным линиям, а целым полосам поглощения света.

Но до этой замечательной стройности и математической точности спектроскопии линий нам еще очень далеко в неясных, иногда расплывчатых полосах поглощения. Но все же мы видим, как постепенно перебрасывается мост между тончайшими теориями кристаллофизики и кристаллохимии и нашими обычными представлениями об окраске камня.

Подумаем глубже, поработаем интенсивнее над этой проблемой большого и геохимического, минералогического, кристаллохимического и, несомненно, практического значения. Мой очерк — только вехи к такой работе, только призыв объяснять факты нашей описательной минералогии, объяснять и, значит, научиться ими управлять.

Яркая окраска — не роскошь пересыщенности, не праздная фантазия или мишура экзотики Востока, яркий цвет есть кусочек окружающей природы, тысячами нитей влияющий на человека, его психологию, думы и творчество. Яркие краски в их гармоническом сочетании природных процессов есть не только внешнее выражение закономерностей вещества и энергии — это неотъемлемая часть самой природы, среди которой живет, работает и создает мыслящий человек. И если я заканчиваю этими словами, как сказал бы поэт — гимном цвету, то этим я зову к красочной, яркой, веселой и бодрой творческой жизни!



## ПРИЛОЖЕНИЯ

«Гений — это способность к бесконечному труду».

ГЕКСЛИ

Я хочу приложить некоторый фактический материал для анализа окраски минералов. В нижеследующих списках я исключаю окраски случайные, мало характерные, для которых мы не имеем достаточных данных, и остановлюсь по преимуществу на *идиохроматической окраске*. Как я говорит, она обычно на 1—2 единицы нашей шкалы глубже, чем окраска чистых химических соединений, что нам еще не вполне понятно, но связано, очевидно, с большей химической и физической неоднородностью природных кристаллов и связанной с этим возникновением слабой индуцированной поляризации<sup>1</sup> (см. стр. 81).

Напомним также, что цвета черты или порошка, как правило, на единицу нашей шкалы менее глубоки, что связано с общим характером дисперсии света. В нижеследующей сводке мы сопоставим тона (простых и комплексных ионов) согласно наблюдениям в природе, причем соединения, окраска которых заимствована из данных препаративной химии, взяты в скобки.<sup>2</sup>

Поскольку явления рефракции и поляризации в общем могут рассматриваться как свойства аддитивного характера, то совершенно очевидно, что можно складывать окраску или вернее эффекты поляризации и этим путем предсказывать с довольно большой точностью цвет результирующего соединения (см. стр. 89).

<sup>1</sup> На эту мысль меня наводит окраска дымчатого кварца, которая совершенно закономерно возникает под влиянием воздействий заряженных частиц разного типа; так, в Южной Норвегии я наблюдал в кварце замечательную дымчатую окраску в месте соприкосновения кварца и калиевого полевого шпата, причем эта же окраска отсутствовала на контакте с плагиоклазом. Эта связь с радиоактивными излучениями калия весьма вероятна (см. стр. 116).

<sup>2</sup> В дальнейшем я условно говорю о цвете иона, тогда как понятие цвета возникает лишь при вхождении иона в определенное кристаллическое соединение. Практически речь идет в геохимии главным образом о соединениях металлов с кислородом, серой и в меньшей степени с галоидами.

Этим методом можно с известной долей приближения пользоваться для определения окраски очень сложных минеральных соединений, как это будет показано ниже.

### Характерная окраска минералов

Точные подсчеты распространения определенных цветов среди минералов могут быть произведены, только если мы примем во внимание распространение каждого из них. Однако такой метод нам пока недоступен, и нам приходится чисто формально подсчитать просто соотношение числа минеральных видов разной окраски.

Таким образом мною систематизированы главнейшие или самые интересные по красочности природные соединения — минералы.<sup>1</sup>

Если для данного минерала известно несколько типичных окрасок, то они подсчитаны несколько раз в соответственном месте. Окраски случайные или более редкие не приняты во внимание.

Интересна статистика приведенных данных (в процентах):

Бесцветных (серых)	— 25%	
Металлических	— 15	
Идиохроматических (включая бесцветные и метал- лические)	— всего 94%	Желтовато-зеле- ных — 5% Желтых — 15 Бурых — 10 Красных — 7 Черных — 7 Синих и голубых — 5 Ярко-зеленых — 4 Фиолетовых — 0.5
Аллохроматических	— всего 35% (условно)	
Стереохроматических	— только 1% (преимущественно в синих тонах).	
Псевдохроматических	— только 0.5%.	
Соединения, причина окраски которых неясна,	— 2%. <sup>2</sup>	

Итак, как вывод: на окраски желтых, бурых, красных и черных тонов приходится почти половина — 45%, далее — 25% на бесцветные, белые и серые и 15% — на металлические, а всего 85%. Из остальных (после вычитания окрасок иного происхождения) остается только 10% на все синие, зеленые и фиолетовые. Да и в этой группе синих и зеленых минералов подавляющую роль играют водные соединения меди и никеля. Поэтому мы безошибочно можем сказать, что на чисто

<sup>1</sup> Должен отметить, что в списке помещены лишь типичные окраски минералов, а более редкие опущены (например фиолетовая окраска некоторых кальцитов из Joplin County в Сев. Америке, голубые тона баритов и целестинов некоторых месторождений).

<sup>2</sup> Конечно, эта цифра очень значительно возрастет, если мы будем считать не только типичные окраски.



зеленые (помимо зеленовато-желтых) и синие минералы приходится (без соединений  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$ ) меньше 5%, а самым редким цветом является фиолетовый (0.5%) — аметист, топаз лиловый, флюорит лиловый, кунцит очень редок фиолетовый турмалин, кальцит с  $\text{Co}$ , аксинит, и некоторые стереохроматические соединения. Наши подсчеты полностью подтвердили основную идею об исключительном значении серии  $A$ , что видно из приведенного выше сопоставления.

Однако, если бы мы приняли во внимание относительное распространение минералов, то для самой земной поверхности нам пришлось бы еще увеличить бурые, коричневые и желто-грязные тона; равным образом для областей, например, глубин океанов, должны были бы усилить красные, буро-красные, черные и черно-зеленые тона базальтов, туфов и красного глубоководного ила.

В Венском национальном музее я произвел летом 1936 г. ряд подсчетов по группам и убедился в преобладании следующих окрасок:

сульфиды	— черные или металлические
галлоидные	— очень светлые или белые
окислы	— весьма пестрые и яркие
карбонаты, сульфаты, бораты	— в общем светлые
фосфаты	— весьма пестрые
силикаты	— пестрые
соединения углерода	— яркожелтые, бурые, черные.

Наши подсчеты при всей их грубости тем не менее говорят об исключительной закономерности окрасок минералов, связанных в своей основе с полосами поглощения, расширяющимися и углубляющимися от фиолетового конца спектра, одновременно с усилением общего поглощения и как бы размазыванием полос поглощения, превращающихся в целые области — поля. Этот характер поглощения, как мы видим, ведет к нечистым, смешанным мягким тонам; он говорит о неопределенности энергетического состояния самих ионов в решетках, так как «размазанности» полос поглощения отвечают «размазанности» в состоянии и распределении самих наружных электронных облаков.

## Примеры окрасок минералов

### Окраска неизвестного происхождения

Вообще говоря, в слабых оттенках окраски очень многочисленны и не поддаются анализу, но имеется и ряд минералов совершенно определенных типичных окрасок загадочного происхождения, таковы например:

Виллиомит	— $\text{NaF}$ — красновато-фиолетовый.
Аметист	— $\text{SiO}_2$ — фиолетовый ( $\text{Fe}$ , $\text{Cr}$ , $\text{Ti}$ , $\text{Mn}$ ?).
Анализ	— $\text{TiO}_2$ — синий и черный.
Виола	— синие-фиолетовый диоксид.
Щелочные роговые обманки	— синие тона — (кроссит, крокидолит, рибекит и др.) — как будто красящий комплекс $[\text{NaFe}+3]$ (см. стр. 136).
Эвклаз	— синева-зеленый.

Лазулит — синий фосфат с Mg и Fe.  
 Бацит — силикат Sc, Na и Fe — яркосиний.  
 Сапфирин —  $Mg_3Al_2Si_3O_{27}$  — синий.  
 Амазонит — полевой шпат K, Na — голубовато-зеленый.  
 Целестин и барит — иногда нежно синего цвета.

Как видно, эти окраски большей частью касаются синих и зеленых тонов.

### Псевдохроматизм

Пестрая побежалость или пестрая игра цветов известна на немногих минералах:

Ковеллин (синий, красный), гематит, лимонит, гётит.

Опал с внутренней призацей.

Лабрадорит — благодаря включениям (?) — синие и зеленые цвета интерференции.

Пленки нефти на воде.

### Стереохроматизм (см. стр. 72)

Группа стереохроматических минералов очень невелика, причем для нее характерны синие и фиолетовые цвета.

Минерал	Красящая группа	Цвет
Содалит . . . . .	NaCl . . . . .	синий, голубой (фиолетовый)
Лазурит . . . . .	$Na_2S$ . . . . .	синий
Новеан (гаюин) . .	$CaSO_4, Na_2SO_4$ . .	синий
Канкринит . . . .	$CaCO_3$ . . . . .	желтый, розовый
Вишневит . . . . .	$Na_2SO_4 \cdot H_2O$ . . . .	синий
Уссингит . . . . .	NaOH . . . . .	розово-фиолетовый
Гакманит . . . . .	$NaCl + Na_2S$ . . . .	фиолетово-красный

Частично можно сюда же отнести группу гуммита с красящим комплексом  $Mg(OH, F)_2$  — желтого до буро-красного цветов. Под вопросом окраска группы эпидота с боковым членом  $Ca(OH)_2$ .

### Аллохроматизм

При детальном анализе окрасок минералов оказывается очень трудным провести границу между идиохроматизмом и аллохроматизмом, так как последний обязан своим происхождением по преимуществу содержанию изоморфных подмесей, которые по существу должны входить в формулу соединения. Более определенный характер носят такие минералы, окраска которых связана с включением других окрашенных химических соединений — минералов.

Как пример в т о р о г о типа можно назвать: ряд минералов, обязанных своим цветом включением красных листочков гематита или его гидратов: красный агат, полигалит, карналлит, гейландит, красные полевые шпаты, солнечный камень и многие другие. З е л е н а я окраска связана обычно с включением хлоритов, лептохлоритов, актинолита (плазма,

гелиотроп, яшмы и др.). Черный тон связан с включением углистых веществ, нефти или окисленных углеводородов (лидийский камень, хиа-столит, углистый кварц, битуминозный кальцит и др.).

Примером первого типа служат многочисленные минералы, особенно драгоценные и цветные камни:

- |                      |  |
|----------------------|--|
| Синие и голубые      | — сапфир (благодаря примеси, $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ).                    |
| Красные              | — рубин, шпинель (благодаря примеси $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).             |
| Зеленые              | — благодаря примеси Ni или Cu, например, хризопраз, шеелит (с медью) и др. |
| Бурые и буро-красные | — корунд ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).                                      |
| Фиолетовые           | — аметист ( $\text{Mn}$ ? скорее Fe).                                      |
| Розовые              | — розовый кварц (вероятно $\text{Mn}^{+3}$ ?).                             |

### Идиохроматизм

#### Бесцветные минералы

Сюда относятся бесцветные, белые, молочные, серые минералы. Обычно наблюдаются слабые оттенки розовых цветов, природа которых не всегда ясна. Самыми характерными минералами являются:

- |                        |  |
|------------------------|--|
| Самородные             | — только алмаз.  |
| Галоидные              | — очень многочисленные соединения F, Cl (отчасти и Br с Na, K, $\text{NH}_4$ , Ca, Mg, Al, Ag.) Интересно, что безводное соединение $\text{CuCl}$ (нантоит) тоже белого цвета.   |
| Окислы и гидраты       | — кварц, периклаз, цинкит (чистый), диаспор, боксит, брусит, сассолин, арсенолит, сенармонит, валентинит.  |
| Карбонаты              | — все карбонаты водные и безводные: Ca, Mg, Ba, Sr, Pb, Na, K.   |
| Силикаты               | — очень многие группы без хромофоров: полевые шпаты (без примесей), лейцит, полукит, волластонит, нефелин, скаполит, фенакит, датолит, монтчеллит, вериерит, силлиманит, каламин, топаз. Все цеолиты (без примесей $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Каолиновые минералы (без $\text{Fe}^{+3}$ ). |
| Сульфаты               | — Ca, Ba, Sr, Na, K, Mg водные и безводные. Квасцы Al с K, Na, $\text{NH}_4$ .   |
| Нитраты                | — бесцветные соли Na, K, Ca, Mg, Ba, Ag.   |
| Бораты                 | — то же.   |
| Фосфаты и арсенаты     | — Ca, Al, Li, Zn, Mg (без хромофоров).   |
| Соли щавелевой кислоты | — Ca.  |

Интересно отметить, что серыми — стальными, но прозрачными являются кислородные соединения  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$  и  $\text{As}^{+3}$ , что особенно типично для многочисленных соединений свинца.

Как видно из приведенного списка, все группы минералов имеют своих представителей; только для самородных известен лишь один алмаз и для огромной группы сернистых — тоже только один минерал и то обычно светлоокрашенный — ольдгамит (в метеоритах).



## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В противоположность бесцветным металлические соединения известны только среди самородных и сернистых и лишь с полуметаллическим блеском к ним могут быть отнесены некоторые другие соединения:

Самородные: As, Te, Sb, Bi, Au, Ag, Cu, Hg, Pb, Ag, Pt, Os, Ir, Fe и др.

Сернистые соединения: Ni, Fe, Co, Ge, Pb, Ag, Cu, Au, Ru, Rh, Pd — соединения с S, Se, Te, As и Sb.

Сюда же относятся все сульфосоли  $[As_n S_m]$   $[Sb_n S_m]$  в их соединениях с Ag, Cu, Pb, Ti, Fe, Ge.

Иногда в сульфосолях наблюдается красная просвечиваемость (особенно у соединений Ag).

Исключение из этого составляют ZnS, CdS, HgS, AsS<sub>2</sub> и As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

К полуметаллическим можно отнести:

Окислы — гематит, ильменит, магнетит, хромит, рутил, (пирролюзит).

Ниобаты и вольфраматы — ниобаты Fe и Mn, вольфраматы (Fe и Mn)

Соединения углерода — антрацит, некоторые смолы. Сюда же отнесем и графит.

## ИДНОХРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### *Желтого цвета*

Желтые минералы не образуют замкнутой группы, а связаны рядом переходов, с одной стороны, с бесцветными, с другой — с зеленоватыми и с третьей — с оранжевыми и бурыми. При этом обычно в одном и том же минерале весьма широкий предел колебаний оттенков и тонов.

Желтые минералы очень обычны и список их огромный; если же вообще составить список соединений, которые вообще могут быть желтого или желто-бурого цвета, то он будет охватывать несколько сот видов и, вероятно, составит не менее 25% всех известных природных соединений.

Самородные — сера.  
Сульфиды — сфалерит, гринокит, аурипигмент.  
Галоидные — весьма обычна желтая окраска у иодистых, редко бромистых соединений сильно поляризующих катионов (Ag, Pb, Hg).

Окислы — весьма обычная окраска благодаря сильной поляризации кислорода: висмут (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), теллурид (TeO<sub>2</sub>), вунгстит (WO<sub>3</sub>), сервантит (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), массивот (PbO), хризоберилл (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Окислы Сюда относятся как раз рудные охры (соед. W, Fe, Mo, Ni, Sb), столь характерные для «железных шляп».

Карбонаты — сидерит (Fe<sup>+2</sup>), карбонаты редких земель (Ce, La).

Силикаты	— чисто желтые не очень многочисленны: пираурит ( $\text{Fe}^{+3}$ ), ферриортотоклаз ( $[\text{FeO}_4]^{-5}$ ), грессуляр, хризолит, фаялит ( $\text{Fe}^{+2}$ ), карфолит ( $\text{Mn}^{+2}$ ), берилл (?), мелинофан (?). Многочисленные комплексные соли $[\text{ZrO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$ —розенбушит, вёлерит, ловенит и др. Силикаты с $[\text{TiO}_4]$ —лессингит, титанит, астрофиллит, лампрофиллит, мозандрит, ринкит.
Ниобаты	— весьма многочисленные соединения с Ca (без Fe)—семирезит, эльзвортит, микролит, пиррит и др.
Фосфаты	— с редкими землями (ксенотим, монацит); комплексные соли с $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3$ (отенит, карнотит, тюамунит). Некоторые фосфаты с $\text{Fe}^{+2}$ (чильдренит).
Антимонаты и хроматы	— как правило, желтоватых оттенков.
Молибдаты и вольфраматы	— вульфенит ( $\text{MoO}_3\text{—Pb}$ ), ферромолибдит ( $\text{Fe}^{+3}$ ), ферротунгстит ( $\text{Fe}^{+3}$ ).
Сульфаты	— очень многочисленные сульфаты с $\text{Fe}^{+3}$ .
Соединения углерода	— меллит, озокерит, слабо окисл. углеводороды, янтарь, частично нефть.

### *Бурого цвета*

В переходах в желтый, оранжевый или коричневый. Весьма многочисленные соединения:

Самородные	— селенистая сера.
Сульфиды	— сфалерит, ольдгамит (в метеоритах), вюрцит.
Галоидные соединения	— маршит ( $\text{CuI}$ ), соединения TR (Ca, La), молизит ( $\text{FeCl}_2$ ), оксигалоидные соединения Hg (эггестонит).
Окислы и гидраты	— дымчатый кварц ( $\text{SiO}_2$ ), браунит ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), касситерит ( $\text{SnO}_2$ ), бадделейт ( $\text{ZrO}_2$ ), гетит и лимонит ( $\text{Fe}^{+3}$ ).
Карбонаты	— содержат TR (паризит, бастнезит).
Силикаты	— гельвин ( $\text{Mn}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+2}$ ), фенакит, шаллерит (Mn), везувиян ( $\text{Fe}^{+3}$ ), циркон ( $\text{Zr}^{+4}$ ), тортвейтит (Ce, Y), церит (Ce), гелландит (Ce), турмалин ( $\text{Fe}^{+2}$ ), ряд водных силикатов с $\text{Mn}^{+2} + \text{Mn}^{+3}$ , титанит $[\text{TiO}_4]$ , ферсманит $[\text{TiO}_4][\text{NbO}_3]$ , рамазит $[\text{TiO}_4]$ .
Фосфаты	— редких земель (Th, Ce)—монацит; пироморфит (Pb), ванадинит ( $\text{V}^{+5} + \text{Pb}^{+2}$ ), верванит ( $\text{V}^{+3}$ и $\text{Fe}^{+3}$ ).
Антимонаты	— в переходах в желтые тона.
Сульфаты	— многочисленные соединения $\text{Fe}^{+3}$ , шеелит $[\text{WO}_4]$
Соединения С	— озокерит, нефть, торф, бурый уголь, гуминовые кислоты, нефть.

### Красного цвета

Число минералов несколько ограниченнее; в этот список включены и розовые минералы (светлые), буро-красные и темнокрасные. Необходимо иметь в виду, что целый ряд металлических или полуметаллических минералов просвечивают красным или красно-бурым тоном (серебряные Суды, ильменит, хромит и др.).

рульфи́ды — реальгар, киноварь, арсеноферрит ( $\text{FeAs}_2$ ).

Окислы — куприт, цинкит ( $\text{ZnO}$  с примесью  $\text{MnO}$ ), монтроидит ( $\text{HgO}$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), сурик ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), рутил ( $\text{TiO}_2$ ), хромит ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ )<sub>2</sub> [ $\text{Fe}$ ,  $\text{MgO}_4$ ], алаит ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Карбонаты — родохрозит ( $\text{MnCO}_3$ ), сферокобальтин ( $\text{CoCO}_3$ ).

Силикаты — родонит ( $\text{MnSiO}_3$ ), шизолит ( $\text{Mn}^{+2}$ ), воровьевит ( $\text{Cs?}$ ), эвдиалит ( $\text{ZrO}_4$ ), пироп ( $\text{Cr}$ ), алмадин ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ), спессартин ( $\text{Mn}^{+2}$ ), тефроит ( $\text{Mn}$ ), андалузит ( $\text{Mn}$ ), таленит ( $\text{Y}$ ), турмалин ( $\text{Mn}$ ), ставролит ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}$ ), мусковит (?), нептунит ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ).

Сульфаты —  $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2$  — редингтонит (пурпуровый), биеберит ( $\text{Co}^{+2}$ ), манганолангбейнит ( $\text{Mn}$ ).

Хроматы — ( $\text{PbCrO}_4$ ) крокоит.

Фосфаты и

арсенаты — соединения  $\text{Co}^{+2}$  и  $\text{Mn}^{+2}$  (розелит, эритрин), стренгит ( $\text{Fe}^{+3}$ ), гюеттит и ряд ванадатов ( $\text{V}^{+5}$ ).

Соединения

углерода — янтарь (частично).

### Черного цвета

С переходами, в одну сторону, в бурые и шоколадные тона, в другую — в красный цвет и в третью — в металлические решетки.

Самородные — карбонадо, графит.

Сернистые — тунгстениит, патронит, жеромит, метацинабарит, алабандит, некоторые сульфосоли полумет.

Окислы —  $\text{CdO}$ , тенорит ( $\text{SnO}$ ), хромит ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ), магнетит ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ), гаусманнит ( $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ), полианит ( $\text{MnO}_2$ ), манганит ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — красно-бурая черта).

Силикаты — авгит ( $\text{Fe}^{+2}[\text{TiO}_4]$ ), особенно титаноавгит (с  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), бабингтонит ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ), энigmatит ( $\text{Fe}$ ,  $[\text{TiO}_4]$ ), гадолинит ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Y}$ ), ильваит ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ), шерл ( $\text{Fe}^{+3}$ ), биотит ( $\text{Fe}^{+3}$ ), некоторые хлориды, гизингерит ( $\text{Fe}^{+3}$ ).

Ураниаты — уранинит ( $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$ ).

Титанаты и  
ниобаты

— чевкинит ( $\text{Ce}[\text{TiO}_4]$ ), перовскит [ $\text{TiO}_3$ ], дисаналит, лопарит ( $\text{Ce}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ).

Многочисленные ниобо-танталаты ( $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta} + \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ).

Фосфаты — триплит ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ), дюффренит ( $\text{Fe}^{+3}$ ).

Бораты — людвижит ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $+\text{Fe}^{+3}$ ).

Вольфраматы — вольфрамит ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ).

Соединения

углерода — окисленные углеводороды, асфальты, нефть, уголь, черный, сажа.



### *Зеленого цвета*

К этой группе относятся соединения весьма разного характера — с одной стороны, светлосизеноватые и желтоватые минералы (обычно с  $\text{Fe}^{+2}$ ),<sup>1</sup> которые отвечают поглощению фиолетовых волн, и яркозеленые, обязанные преимущественному поглощению другого конца спектра — красного. Непосредственное отличие затруднительно и требует изучения самих полос поглощения. Часто одновременно поглощены оба конца (см. фиг. 8).

Галоидные	— атакамит ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), кемпит ( $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).
Окислы	— бузениит ( $\text{NiO}$ ), мангановит ( $\text{MnO}$ ), герцинит ( $\text{Fe}^{+2}$ ).
Карбонаты	— малахит ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), заратит ( $\text{Ni}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ).
Силикаты	— пироксены и роговые обманки ( $\text{Fe}^{+2}$ ), эгирин [ $\text{FeO}_2$ ]- <sup>3</sup> , лавровит ( $\text{Cr}^{+3}$ ), жадеит ( $\text{Cr}$ ), актинолит ( $\text{Fe}^{+2}$ ), изумруд ( $\text{Cr}$ ), уваровит ( $\text{Cr}$ ), хризолит ( $\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Cr}$ ), диоптаз ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), везувиан ( $\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ ), циркон (?), андалузит ( $\text{Mn}^{+2}$ ), манганандазузит ( $\text{Mn}$ ), эпидот ( $\text{Fe}^{+2}$ ): хромэпидот ( $\text{Cr}$ ), турмалин (?), хлориты ( $\text{Fe}^{+2}$ ), тальк ( $\text{Fe}^{+2}$ ), серпентин ( $\text{Fe}^{+2}$ ), нонтронит, хлоропал [ $\text{FeO}_2$ ]- <sup>3</sup> . Обычно с $\text{Fe}^{+2}$ содержится равное (небольшое) количество $\text{Fe}^{+3}$ .
Фосфаты и арсенаты	— трифилин, литиофиллит ( $\text{Fe}^{+2}$ ), пироморфит (?), марганц. апатит; многочисленные водные фосфаты и арсенаты меди ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), аннабергит ( $\text{Ni}$ ), коловратит ( $\text{Ni}$ , $\text{V}^{+5}$ ), скородит ( $\text{Fe}^{+2}$ ).
Сульфаты	— меди многочисленные ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), моренвит ( $\text{NiSO}_4$ ), мелантерит ( $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$ ).

### *Синего или голубого цвета*

Очень немногочисленны:

Галоидные	— соед. меди с водой (талингит, куменгсит, болеит и др.).
Карбонаты	— соедин. меди с водой (азурит, аурихальцит, лозениит).
Силикаты	— метасиликаты с $\text{Na} + \text{Fe}^{+3}$ — рибекит, глаукофан, кроссит и др.; берилл (?), кордиерит (?), кианит ( $\text{Cr}^{+3}$ ), бацит (?), турмалин (?), бенитоит (? $\text{TiO}_2$ ), медные силикаты с водой. <sup>2</sup>
Нитраты	— юлиенит (нитрат $\text{Co}$ ).
Фосфаты и арсенаты	— вивианит ( $\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$ ), амблигонит (?), лазулит (?), церулеолантит (вероятно $\text{Cu}$ ). Многочисленные водные соли меди ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), бирюза и др.
Сульфаты	— водные соли меди ( $\text{Cu}$ , $\text{H}_2\text{O}$ ), целестин (?), барит иногда (?).
Ванадаты	— минасрагрит ( $\text{V}_2\text{O}_4$ ).

<sup>1</sup> Несомненно, что некоторую роль играет и  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

<sup>2</sup> Очень редок синий щелочной берилл.

### *Фиолетового цвета*

Галоидные	— флюорит (?). <sup>1</sup>
Окислы	— аметист (?), александрит (красно-зел.-фиол.).
Силикаты	— лепидолит (Mn ?), родохром и кеммерерит (хлориты с Cr), мурманит [TiO <sub>4</sub> ], топаз фиолетовый (?), светлофиолетовый кунцит (может быть Mn <sup>+3</sup> ).
Карбонаты	— очень редкие фиолетово-розовые кальциты Конго с 1—2 % окиси кобальта.

## **Анализ хромофоров**

### *Бесцветные хромофоры*

Бесцветными являются ионы шаровые, трудно поддающиеся сами поляризации и не обладающие способностью к активной поляризации.

**Простые ионы;** — Li, Na, K, Rb, Cs—последний, может быть, частично обуславливает розоватые тона (воробьевит), что связано с очень большим его радиусом (?).  
 B, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc  
 B, C, Al, Si, P, { — в окислах и гидратах.  
 N, O, (S), As, Sb {  
 Ga, In, Tl, Ge, Pb (слабожелтые обычно).  
 F, Cl, Br (последний часто буро-желтый).

**Комплексные ионы**

— [BeO<sub>4</sub>], [MgO<sub>4</sub>], [AlO<sub>4</sub>], [BO<sub>3</sub>],<sup>2</sup> [CO<sub>3</sub>], [PO<sub>4</sub>], [NO<sub>3</sub>], [SO<sub>4</sub>], [SeO<sub>4</sub>] — последний частично желтоватый: [AsO<sub>4</sub>] [SbO<sub>4</sub>].<sup>3</sup>

Серые тона получаются весьма часто у соединений Pb<sup>+2</sup> (иногда с желтобурым оттенком), Bi, Sb, As, что отвечает общей абсорбции (таковы, например, фосгенит, сенармонтит, церуссит); это придает немного стальной холодный тон минералу. Ср. кераргирит (AgCl)

### *Желтые хромофоры*

Желтые хромофоры очень многочисленны, причем их очень трудно отделить от желто-зеленых тонов, с одной стороны, и желто-оранжево-бурых—с другой.

**Из ионов типа благородных газов**

— только Cs (partim), особенно J, частично Br (Se),

**Из ионов типа купро**

— иногда в слабой степени Zn, сильнее Cd, Pb<sup>+2</sup>.  
 Bi<sup>+3</sup>, Sb<sup>+5</sup>.

**Из промежуточных**

— Fe<sup>+3</sup>, W<sup>+6</sup>, Mo<sup>+6</sup>, Te<sup>+4</sup>, TR и Y (чаще бурый хромат). Частично очень слабо Fe<sup>+2</sup>. Особенно характерен катион [UO<sub>2</sub>]<sup>+2</sup>—уранил, который дает зеленовато-желтые тона с флюоресценцией.

<sup>1</sup> Алимариин связывает различие окрасок флюорита с дисперсией металлических частиц Са (аналогично окрашенной соли NaCl).

<sup>2</sup> Иногда светложелтоватый в солях, и вообще очень легко с хромофорами дает изменение окраски (турмалин, датолит, дюмортьерит).

<sup>3</sup> Также щавелевая кислота.

Из комплексных  
ионов

—  $[\text{CrO}_4]^{-2}$ ,  $[\text{MoO}_4]^{-2}$ ,  $[\text{WO}_4]^{-2}$ ,  $[\text{UO}_3]$ —зел.-желтые, в общем светлые  $[\text{SeO}_4]$ ,  $[\text{FeO}_4]$ ,  $[\text{SbO}_4]$ —от светложелтого до бурого,  $[\text{JO}_3]$ —очень светло-желтый,  $[\text{BO}_3]$ —часто светло-желтоватый.

В общем все выше перечисленные комплексные ионы дают нормально очень слабую окраску; из них сильнее всех  $[\text{CrO}_4]^{-2}$  и частично  $[\text{UO}_3]$  с его специфическими тонами от желтых до бурых. С этой группой обливается и очень интересный комплексный ион  $[\text{Fe}^{+3} \text{O}_4]^{-5}$  (см. ниже), который обычно дает зеленовато-желтую окраску.

Иногда желтовато-розоватый тон вызывают комплексные кислоты  $[\text{SiO}_4]$  —  $[\text{ZrO}_4]$  и очень часто с уклоном в бурый и буро-черный  $[\text{TiO}_4]$ .

Также комплексы  $(\text{PO}_4) + [\text{V}_2\text{O}_5]$ .

Совершенно особенно типичный хромофор — углеводороды в начальных стадиях окисления.

### *Бурые хромофоры*

Из ионов типа благородных газов — неизвестно

» типа купро: иногда  $\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$  (?),  $\text{Sn}$  (очень слабый),

» типа промежут.:  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Th}$  и  $\text{Y}$  ( $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$  особенно).<sup>1</sup> Частично  $\text{Th}$ ; сюда же условно можно отнести и металлы платиновой группы ( $\text{Pd}$ ).

Гораздо важнее и интереснее комплексные ионы: здесь очень многие играют роль бурых хромофоров, но степень их влияния колеблется от светлобурых (розоватых) до темнобурых и коричневых тонов.

Таковы:

слабые  $[\text{WO}_4]$   $[\text{SnO}_4]$   $[\text{ZrO}_4]$

сильные  $[\text{TiO}_4]$ .

Соединения типа углеводородов в сильной стадии окисления.

### *Красные хромофоры*

Все соединения, не достигшие металлических тонов, обычно красного цвета с металлическим блеском (таковы, следовательно, соединения не очень сильно поляризующих катионов как  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  — с кислородом или с серой).

Настоящими хромофорами являются:

Розовые —  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ .

Красно-бурые —  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+5}$  ( $\text{Cu}^{+1}$ ).

Ярко-красный —  $\text{Cr}^{+3}$ .

Красно-черные —  $\text{Ti}^{+1}$ .

Светлобурые —  $\text{ZrO}_4$ .

иногда в соединении с сильно поляризующими катионами  $[\text{CrO}_4]^{-2}$ .

<sup>1</sup> Этим свойством пользуются в стеклоделии, получая при внесении определенных редких земель бурые, красные (гранатовые), желтые и розовые тона.



### Черные хромофоры

Общее поглощение света, отвечающее частично металлическому, связано с очень характерными хромофорами. Все соединения слабых активных поляризацій с S или с O могут быть черными ( $\text{Cu}^{+2}$ ).

Очень важно отметить, что черные цвета появляются обычно в результате сложения нескольких сильных хромофоров. Таковы:  $\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$  или  $\text{Fe}^{+2} + [\text{FeO}_4]^{-5}$ ,  $\text{Fe}^{+2} \times [\text{TiO}_4]^{-4}$ .

Из катионов отметим:

$\text{Mn}^{+4}$  (реже  $\text{Mn}^{+3}$ )  
 $\text{Fe}^{+3}$  (в сочетаниях)  
 $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$ )  
 $\text{V}^{+3}$  (темнозеленый)

Из анионов:

$[\text{TiO}_4]$ —очень характерный  
 $[\text{NbO}_3]$ —в сочетании с  $\text{Fe}^{+3}$   
 $[\text{TaO}_3]$  \* »  
 $[\text{WO}_4]$  » » с  $\text{Fe}^{+2}$

Соединения окисленных углеводов или графит C.

### Зеленые хромофоры

Сюда относятся такие хромофоры, которые дают наименее низкие тона, желтовато-зеленые (например  $\text{Fe}^{+2}$ ) или же настоящие зеленые тона наиболее глубоких полос поглощения.

#### Зеленовато-желтые хромофоры

$\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  (без  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Очень характерный хромофор  $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]^{-5}$ , заместитель  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  и  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ .

#### Яркозеленые хромофоры

$\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{V}^{+3}$  (темный) } наиболее важные и интересные хромофоры.  
 $\text{Ni}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{Cr}^{+3}$  (яркий) }  
 $\text{Mn}^{+2}$  (очень редко).

### Синие и голубые хромофоры

Весьма немногочисленны и неясны:

$\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Ti}^{+3}$  (? например в сапфире), очень редко  $\text{V}^{+4}$   
 $\text{Co}^{+2}$  (очень редко), изредка  $\text{Cr}^{+3}$

Совершенно особую группу составляют синие роговые обманки, где хромофорами являются:  $\text{Na}^{+1} + \text{Fe}^{+3}$  или  $\text{Na}^{+1} + [\text{FeO}_4]^{-5}$ , а также  $\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$ .

### Фиолетовые хромофоры

Вообще неясны.

$\text{Mn}^{+2}$  — дает розовый цвет с переходом в лиловые тона. Изредка  $\text{Cr}^{+3}$ .

$[\text{TiO}_4]^{-5}$  — дает фиолетовые тона (в степень окисления  $\text{Ti}^{+3}$ ) в силикатах.

Наиболее характерным является Cr в его переходах между красным, зеленым и фиолетовым (силикаты хлоритовой группы), см. стр. 95.

## Металлические хромофоры

Особняком стоят сами металлы в металлическом самородном виде.

Главнейший пассивный хромофор — это S, сильнее его — Se и Te и слабее  $[As_n S_m]$   $[Sb_n S_m]$  = комплексные сульфаноанионы.

Однако, как пассивные хромофоры, S, Se и Te приобретают металлическую структуру лишь под влиянием поляризующих катионов. Сильно поляризующие катионы делают пассивным хромофором и кислород O под влиянием  $Fe^{+3}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ .

Очень важным активным хромофором черных и металлически-черных соединений является C (графит, антрацит).

### Отдельные элементы как хромофоры

Мы видим из приведенного списка, что некоторые элементы дают хромофоры разных цветов: такие элементы заслуживают особого внимания, ибо они подсказывают характер красящего иона и, подобно органической химии, в дальнейшем дадут возможность судить об электро-статическом состоянии элемента в решетке (ион, возбужденный или нейтральный атом, степень валентности, образование комплекса и т. д.).

Таковы особенно Ti, V, Cr, Mn, Fe и Co, т. е. самые сильные хромофоры аргонового периода и семейства железа:

<b>Ti</b> титан	<b>Ti<sup>+3</sup></b> синий	<b>[TiO<sub>4</sub>]<sup>-5</sup></b> фиолетовый	<b>Ti<sup>+4</sup></b> красный	<b>[TiO<sub>4</sub>]<sup>-4</sup></b> буро-черный
<b>V</b> ванадий	<b>V<sup>+3</sup></b> (черно-зеленый)	<b>V<sup>+4</sup></b> темный синий	<b>V<sup>+5</sup></b> красный	<b>[VO<sub>4</sub>]<sup>-3</sup></b> красно-бурый (желтый)
<b>Cr</b> хром	<b>Cr<sup>+3</sup></b> красный	<b>[CrO<sub>4</sub>]<sup>-2</sup></b> зелен. яркий (сине зеленый)	<b>Cr<sup>+</sup></b> (темно-красный)	<b>[CrO<sub>4</sub>]<sup>-2</sup></b> светло-желтый (с сильными акт. поляр. оранжев.)
<b>Mn</b> марганец	<b>Mn<sup>+2</sup></b> зеленый, розовый	<b>Mn<sup>+3</sup></b> бурый, красноватый		<b>Mn<sup>+4</sup></b> черный полумет.
<b>Fe</b> железо	<b>Fe<sup>+2</sup></b> зелен. желтый (светлый)	<b>Fe<sup>+3</sup></b> бурый, красный, коричневый, черный		<b>[FeO<sub>4</sub>]<sup>-5</sup></b> зеленовато-желтый яркий
<b>Co</b> кобальт	<b>Co<sup>+2</sup></b> рогов. (оливково-зелен.)	<b>Co<sup>+2</sup>+Co<sup>+3</sup></b> буроватый		<b>Co<sup>+3</sup></b> коричневый
<b>U</b> уран	<b>[UO<sub>2</sub>]<sup>+2</sup></b> уранил зелено-желтый  или яркожелтый	<b>[UO<sub>3</sub>]<sup>-2</sup></b> уранаты желтый до бурого (красный)		<b>U<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b> <b>UO<sub>2</sub>+UO<sub>3</sub></b> черный черно-зеленый

### Определение цвета по таблице хромофоров

Как видно из предыдущего, окраску можно считать в первом приближении аддитивной<sup>1</sup> и потому, исходя из соединений ионов, можно в общих чертах предсказывать окраску по данным выше таблицам.

Разберем несколько случайных примеров:

Дан минерал *дестинезит*:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — последние три окисла бесцветны, окись железа дает бурокрасный тон, который, однако, будет несколько повышен, во-первых, из-за присутствия нескольких бесцветных сочетаний и содержания воды. Ожидаем буровато-красный тон, что отвечает действительности.

*Надорит* —  $\text{PbSb}_2\text{O}_4 \cdot \text{PbCl}_2$ ; так как Pb всегда немного понижает окраску, а  $[\text{Sb}_2\text{O}_4]$  дает серые и желтые тона, то мы ожидаем грязножелтый, что отвечает его цвету (бурожелтый).

*Апатит* — с содержанием  $\text{Mn}^{+2}$ ; так как  $\text{Mn}^{+2}$  вызывает или розовое или зеленое окрашивание, то мы не можем сделать выбор между этими цветами: в природе Mn-апатит яркозеленый.

*Вагнерит* —  $(\text{MgF})\text{MgPO}_4$  — не имеем никаких оснований ждать окраски, но так как обычно часть  $\text{Mg}^{+2}$  замещена  $\text{Fe}^{+1}$ , то можно думать о светложелтоватых, серовато-зеленоватых тонах, что отвечает наблюдению.

*Датолит* —  $\text{HCaBSiO}_5$ ; по составу не ожидаем окраски, но можем отметить, что соединения  $[\text{BO}_3]$  вообще легко дают слабые тона цветов, так что ничтожные примеси могут влиять на окраску данного соединения, например, в турмалинах, аксинитах, данбурите и т. п.

Мы показали на этих примерах, что можно сделать заранее выводы о вероятном цвете, но мы предостерегаем от мысли, что мы имеем совершенно простые соотношения и что можно путем аддитивности безошибочно решать эту задачу.

<sup>1</sup> Мы должны, однако, учитывать, что суммирование поляризаций не отвечает суммированию окрасок: так, при суммировании двух желтых надо ожидать понижения окраски в сторону буро-оранжевую (см. стр. 89).



## II. ОКРАСКА И ПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА

Мы уже неоднократно отмечали, что поляризация ионов тесно связана с рефракцией — преломлением света. Мы знаем, что коэффициент преломления отвечает изменению в скорости света при переходе волны из воздуха в минерал и связан определенным уравнением Лоренца-Лорентца с уд. весом соединения (неточно). Преломление света прежде всего определяет в некоторых условиях различие между бесцветным прозрачным и белым минералом, так как чем ближе коэффициент преломления минерала и среды, тем менее минерал заметен и тем более прозрачен. Конечно, кроме того прозрачность зависит еще от однородности внутренней структуры.

Так как ход геохимических процессов идет в сторону уменьшения поляризации, то это отвечает в схеме и понижению коэффициента преломления (среднего):

	Корунд	Апатит	Тремолит	Берилл	Мусковит
Средн. коэф. преломления	1.76	1.63	1.62	1.58	1.58
	Кварц	Гипс	Флюорит	Вода	
Средн. коэф. преломления	1.55	1.52	1.43	1.33	

Нормально, все бесцветные ионы без хромофоров (или со слабым окрашиванием).

Совсем другие коэффициенты преломления у ионов большой поляризации:

	Киноварь HgS	Куприт Cu <sub>2</sub> O	Сфалерит ZnS
Коэф. преломления	2.97	2.85	2.37
Цвет . . . . .	красный	красный	буро-желтый
	Церуссит PbCO <sub>3</sub>	Малахит CuCO <sub>3</sub> · Cu (OH) <sub>2</sub>	Альмандин Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>
Коэф. преломления	1.99	1.88	1.81
Цвет . . . . .	серый	зеленый	красный

Соотношения в общем сложнее простой пропорциональности или даже параллелизма, но в общем заслуживают внимания.

Перечислим самые основные минеральные краски, подчеркивая их значение в искусстве и промышленности.<sup>1</sup>

## Белые

Баритовые, свинцовые и цинковые белила —  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$ .

Химический состав подсказывает прочность первой и третьей красок и неустойчивость второй, благодаря сильной поляризации свинцом.

## Желтые, оранжевые и коричневые

1. Сурьмянокислые соединения свинца — неаполитанская желтая, сурьмяная желтая (с  $\text{Pb Cl}_2$ ). Поляризация свинцом и легкая поляризуемость комплексного аниона.
2. Кадмиевые соединения — кадмий ( $\text{CdS}$ ) — желтый до оранжевого.
3. Соли хромовой кислоты с слабо поляризуемым анионом  $[\text{CrO}_4]^{-2}$  — очень многочисленны и носят различные названия ( $\text{Pb}$  — «хром»,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ba}$  — желтый ультрамарин и т. д.).
4. Аурипигмент —  $\text{As}_2\text{S}_3$  (orpiment).
5. Органические красители — индийская желтая, гуммигут, желтые лаки, — например, кельнская или кассельская земля, асфальт.
6. Охры — гидраты окиси железа — желтая, золотистая, темная, рудничная, марс, сиенна — железистая глина (бол, болус); умбра (с марганцем  $\text{Mn}^{+2}$ ), жженая зеленая веронская земля, жженая умбра и др.

## Красные и красно-коричневые краски

Весьма многочисленны и разнообразны:

1. Сурик —  $\text{Pb}_3\text{O}_4$
2. Киноварь (Cynabre, Vermillon) —  $\text{HgS}$
3. Скарлет —  $\text{HgJ}_2$  розового цвета.

<sup>1</sup> Знание химического состава определяет знание явлений поляризации, и позволяет судить об влиянии на краску сильно поляризуемых ионов (например, серы).

4. Сурьмяная киноварь —  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , мало прочна.
5. Кармин, кошениль, гаранс, крамплак, ализария — природные органические краски, мало устойчивы.
6. Красные охры — чистая  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с небольшим содержанием воды: красная охра, жженая темная охра, жженая итальянская, индийская красная (с фиолетовым оттенком), желтый сурик. Сюда же можно отнести: сиенна жженая, Braunrot и др.

#### *Черные краски*

Все связаны с сажей, копотью, жженой костью и т. д.

#### *Голубые и синие краски*

1. Л а з у р и т (lapis lazuli), ультрамарин (искусственное получение с 1828 г.). Цвета — синий (outremer bleu), фиолетовый, зеленый и розовый.
2. К о б а л ь т — разнообразные кобальтовые соединения, преимущественно кобальтовая шпинель ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), также фосфорнокислые и оловянокислые соли кобальта (церулеум).
3. С м а л ь т а — стекло, окрашенное кобальтом.
4. Б е р л и н с к а я л а з у р ь и связанные с ней соединения. Типичная окраска диполя:  $\text{Fe} + 4^3 [\text{Fe} + 2(\text{CN})_6]_3$ .
5. М е д н ы е с о л и — азурит (горная синь, bleu de montagne).  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Под влиянием влажности переходит в  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  — малахит, благодаря чему зеленеет.
6. И з о р г а н и ч е с к и х — наиболее известна индиго.

#### *Зеленые краски*

1. С о е д и н е н и я м е д и (частью с мышьяком). Углекислые и мышьяквокислые соли окиси меди с водой (малахитовая зелень, швейнфуртская зелень, минеральная зелень и многие другие).
2. К о б а л ь т о в ы е с о е д и н е н и я. Соединения окиси цинка и окиси кобальта (vert de Rinmann), цинковая зелень химически плохо изучена.
3. С о е д и н е н и я х р о м а. Окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с небольшим количеством воды; много разновидностей (хромовый лак, Türkisgrün и др.).
4. П р и р о д н ы е з е л е н ы е з е м л и — веронская и богемская земля. Алумосиликаты закиси железа. Довольно устойчивы.
5. П р и р о д н ы е х р о м о в ы е з е м л и — волконскоит — хромосиликат с водой.
6. О р г а н и ч е с к и е с о е д и н е н и я (зеленые лаки — разного состава и происхождения).

#### *Фиолетовые краски*

Очень мало известно неорганических красителей:

У л ь т р а м а р и н фиолетовый — редок.

К о б а л ь т о в а я фиолетовая — фосфорнокислая соль кобальта.

М а р г а н ц е в а я фиолетовая — фосфат  $\text{Mn}^{+3}$  — мало устойчива.



#### IV. ВЛИЯНИЕ ЦВЕТА

Влияние цвета, т. е. отдельных частей спектра, на химические и физические процессы, на явления жизни, роста или смерти, на психологию, нервы, раздражение, рефлексы, настолько многообразно и сложно, что можно и нужно было бы посвятить этому вопросу целую книгу. И в этой области огромное значение принадлежит минералу и минеральной краске! Мы имеем длинный список ученых, исследователей, посвятивших себя этому, начиная с К. А. Тимирязева, доказавшего роль красных лучей в ассимиляции растением угольной кислоты, проф. Ленинградского университета Ф. Петрушевского, физика и художника, очень глубоко изучавшего этот вопрос (1883—1891), и кончая социологическим анализом красок в трактате В. М. Фриче (1929)<sup>1</sup> и в интересной современной книге С. С. Алексеева, Б. М. Теплова и П. А. Шеварева о цвете в архитектуре (1934). Любопытно, что в последней книге даже обложка наметила именно те тона, которые обычны в минеральном мире: грязно-желтый, грязнокоричневый и белый!

«Свет есть такой физический деятель, в могущественном влиянии которого на психическую сторону человека трудно сомневаться. В продолжительную пасмурную, хмурую погоду и мы хмуримся; при ясной солнечной погоде и наше лицо проясняется». «Некоторые низшие животные, например ракообразные (дафнии), оказывают предпочтение одним цветам перед другими, собираясь в полосках света известных цветов наиболее многочисленными группами». «Любовь к цветам составляет также часть нашей природы, как и любовь к музыке. Она проявляется еще в детстве и обнаруживается даже там, где мы всего менее могли бы ее ожидать: самые глубокие математики<sup>1</sup> неустанно изучали цвета полярного света, и достоверно, что привлекательность цветов не мало способствовала к увеличению числа математических сочинений об этом

<sup>1</sup> В. Ф р и ч е. Социология искусства. М. Стр. 183—189 (изд. II), 1929.

предмете». «Привлекательная сила красок делает возможным ту силу впечатлений, которую мы ощущаем при расположении произведений живописи» (Ф. Петрушевский, 1883).<sup>1</sup>

О символическом значении цветов много интересных данных собрано в книге С. Алексеева, где отмечается условность психологического и физиологического влияния цвета, его ассоциативность и субъективность: «желтый — возбуждающий, оживляющий, теплый, бодрый, веселый, светлый, кокетливый, несколько дерзкий. Цвет веселия и шутки. «Символ солнечного света, тепла, счастья»...

оранжевый — возбуждающий, жаркий, бодрый, веселый, пламенный, жизнерадостный. Цвет шумный, кричащий, не интимный...

красный — возбуждающий, горячий, самый активный и энергичный, экспансивный, мужественный, страстный, кричащий, цвет доблести, силы, мощи, храбрости... огонь, пламя, жар...

зеленый — спокойный, умеренный и освежающий; создает впечатление мягкого, приятного и благотворного покоя... Символ весны, плодородия, юности, свежести, жизни, радости, надежды, воспоминания»...

Так, можно еще много рассказывать о связи цвета с психикой, ассоциациями, восприятием, но оценка цвета будет неизбежно меняться во времени и в пространстве, в зависимости от политических и социальных условий, от народной среды и классовой психики. К этой теме интересно подошел В. М. Фриче, который в «Социологии красок» на фоне исторических примеров отметил связь предпочитаемых красок с социальными проблемами отдельных классов в разные эпохи их господства или угнетения:

«Каждая эпоха, каждый художник имеют свою преимущественную красочную гамму. Указанное явление, конечно, не случайное. Разные краски разнo действуют на психику индивидуума и общества. С другой стороны, разные способы живописи (фресковая, станковая) требуют разного подбора красок, подобно тому как разное предназначение картин (для общественного здания, для частной квартиры) также предполагает разный отбор красок. А так как все указанные факты представляют собой явление социальное, то, очевидно, можно говорить о социологии красок и красочных сочетаний.

«Греческая живопись знала только две краски (кроме черной и белой) — желтую и красную. Только эти краски употреблялись творцами фресок — Полигнотом и др.

«Фресковая живопись соответствует не только общественно-монументальному искусству, но и такому общественному коллективу, который живет еще в атмосфере замкнутого местного хозяйства, мыслит мир лишь двумерным, не имеет представления о том, что мир имеет еще глубину и даль. А голубой и зеленый тона являются красками «не предметов, а

<sup>1</sup> Напомним увлечение цветами писателей и поэтов, например, В. Гете с его несомненно интересной теорией света и блестящим анализом проблемы в целом.

атмосферы». Эти краски «уничтожают телесность и вызывают впечатление шири, дали, безграничности. Для грека феодального периода и переходной к капитализму эпохи мир, замкнутый еще в значительной степени узким кругозором деревни, поместья, родного города, не имел ни шири, ни дали, ни безграничности.

«В новоевропейском искусстве голубой и зеленый тона, «краски атмосферы», вызывающие впечатление дали, появляются лишь на ступени развитой буржуазной культуры, вместе с широким развитием торговых сношений.

«В XIX в. жизнь стала светлее. Свет врывается в комнаты уже не через маленькие оконца, а через высокие стекла больших окон. Газ и электричество заменили свет свечей и ламп. Долго художники стояли робко в стороне от всех этих чудес освещения. Они работали при равномерном свете мастерской, заглушая его к тому же еще искусственными занавесками и гардинами так, чтобы он как можно более соответствовал условиям освещения, при котором когда-то работали старые художники. Марины Рибо — шедевр живописи. И, однако, корабли плывут не по голубым волнам океана, а по коричневому маслу. «Каменотесы» Курбэ работают на шоссе в полдневный жар. А вы точно смотрите в темный погреб, так как Курбэ выдержал свою картину в тонах испанских художников XVII в. Художники все более сознавали, что красочная форма картин находится в противоречии с тем, что видит глаз, и они стали стремиться найти для новых явлений жизни новую красочную форму» (Мутер).

«Естественно предположить, что класс крепкий, здоровый, находящийся еще в расцвете сил и пользующийся всеми благами жизни вплоть до власти включительно, будет настроен оптимистически, жизнерадостно и будет предпочитать такие краски, которые действуют на психику воспринимającego повышающим образом, т. е. краски яркие, шумные, светлые. Таковы были краски, для примера, венецианских художников XVI в., в особенности Тициана. Так — опять для примера — «Вознесение богородицы» последнего, выражающее, по определению Тэна, «праздник жизни», выдержано в ярких красных, синих и зеленых тонах. Рейнак совершенно прав, полагая, что яркую красочность венецианцев нельзя объяснить климатом; он видит здесь совершенно основательно проявление «физического и психического здоровья» того класса, надо прибавить — именно купеческой знати, для которого творили эти художники, плоть от плоти и дух от духа которого они были. Так точно картины Рубенса дышат шумными праздничными красками не только потому, что они были предназначены для светлых больших, монументального типа помещений, но и потому, что сам художник был полон неиссякающей силы и жизнерадостности, как и тот дворянский класс Фландрии, который в XVII в. еще находился в зените здоровья и влияния.

«Так в XIX в. буржуазия, став у власти, богатая и сильная, повторила то же самое явление: ее художники, в особенности во Франции, стремились к яркой красочности, как Делакруа — предшественник импрессионистов, и к светлому красочному наряду, как импрессионисты с Манэ во главе.



«Классы угнетенные, для которых жизнь не праздник, а каторга, естественно не могут мыслить мир в виде симфонии ярких цветов или в виде каскада льющегося света. Художники такого класса будут поэтому предпочитать колорит тяжеловатый, темный, выражающий психическое состояние пригнетенности и безнадежности. Таков был еще в XVII в. колорит крестьянских жанров братьев Ленэ, и такой же колорит у французских художников 40—50-х годов XIX в., вроде Антинья, Жанрона, Тассара, французских «передвижников», изображавших страдания деревенской и особенно городской бедноты с целью вызвать к ней социальное сострадание и вместе протест против несправедливости социального уклада.

«Наконец, класс упадочный, истративший запас жизненной энергии, физическое и психическое здоровье, класс, способный уже только празднo-легкомысленно порхать вокруг и над жизнью, которую творит, изменяет, двигает вперед другой класс, будет естественно предпочитать краски блеклые, минорные, соответствующие его приниженному жизненному тону. Такова была красочная гамма французских художников «галантного XVIII в.», художников отмиравшего французского дворянства, встречавшего суд истории, на него надвигавшийся, легкомысленным карнавалом в матовом костюме рококо. «Нежные сочетания серо-голубого, серо-желтого и завядшего зеленого — особенно излюбленные цвета этих художников (Ватто, Фрагонар, Ланкрэ и т. д.). Все масляное, жирное, тяжелое исчезает из картин, написанных масляными красками. Краски бледны, как цвет лица людей. Они бестелесны и превратились, как сами люди, из тяжеловесных и полнокровных в эфирно-порхающие» (Мутер «История живописи»). Вполне естественно, что именно в эту эпоху была изобретена новая техника — живопись пастелью, позволявшая лучше масляных красок передать нежно-минорное красочное чувство сходящего со сцены класса.

«Таким образом даже на основании приведенного скудного материала можно сделать вывод, что господство или отсутствие на палитре художников той или иной эпохи, тех или иных тонов и красок обусловлено как экономическим состоянием общества, живущего или в атмосфере натурального хозяйства, или в обстановке, расширяющей горизонты торговых сношений, так и тем, для кого предназначены картины: для церковных зданий или для парадных зал монарха, или для комнаты буржуа-мещанина, так, наконец, умонстроением того или иного класса, выразителем которого является художник, класса господствующего или угнетенного, или упадочного, причем красочная гамма служит вместе с тем одним из средств классового обособления и противопоставления».

Сообразно с этими, несколько формальными и формалистичными положениями В. Фриче менялась и оценка цвета минералов и мода на камни. Так, в первые годы после империалистической войны, на Западе и в Америке красный цвет был не в моде, так как напоминал ужасы войны, огонь пожаров, накаленную обстановку борьбы.

И в это же время, в еще гораздо более сильной антитезе, красный цвет в Союзе сделался эмблемой новых порывов и новых исканий, цветом революции и символом социализма.

Зеленый камень всегда привлекал к себе своим спокойствием и тихой жизнерадостностью, и неудивительно, что после годов кровавых войн в истории человечества зеленый изумруд приобретал значение, а на мировом рынке камня его цены поднимались в несколько раз. Особенно чутко реагировал на цвета камня Восток, с его исторической любовью к красному рубину, синему лазуриту, голубой бирюзе и зеленому нефриту. В многочисленных трудах этнографов, археологов, социологов и исследователей материальной культуры (как Кунц, Лауфер, Алоизи и др.) мы находим очень много интересных данных о роли цвета камня в религии, быте, украшениях, искусстве и хозяйстве. Особенно интересно очень тонкое и чуткое отношение китайцев к камню «ию», т. е. нефриту, в котором они различают, необычайно наблюдательно, многие десятки оттенков!

Было бы весьма интересной задачей собрать все данные о цвете камня и его восприятии в народном эпосе, фольклоре и художественной литературе разных народов и разных времен!<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Из замечательных по силе и таланту изложений влияния цвета надо упомянуть об описаниях сада у романиста Э. Золя («Ошибки аббата Мурэ»), трудно передаваемых в переводе.

## ДОБАВЛЕНИЯ



## ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА

- К. Ф а я н с. Деформация электронных оболочек. Успехи физических наук. Т. V, стр. 294, 1925.
- В. В е р н а д с к и й. О цветности силикатов. Доклады Академии Наук. (А), стр. 107—124, 1932.
- А. Е. Ф е р с м а н. Занимательная минералогия. Изд. «Время». Издание первое. 1928.
- А. Е. Ф е р с м а н. Периодический закон Менделеева в геохимии. Труды Юбилейного Менделеевского съезда. Т. I, стр. 383, 1936.
- А. Е. Ф е р с м а н. Геохимия. III, стр. 122, 1936.
- А. Н. Ф и л и п п о в, Ю. М. Т о л м а ч е в и др. Работы Оптического института в Ленинграде.
- W. O s t w a l d. Farbenlehre. I—IV. 1917—1923.
- W. O s t w a l d. Die Farbeniebel. Leipz. Unesma, p. 1—46, 1922. (Первое издание — 1910 г.).
- M. S c h ü t z e. Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe, Konstit. der Verbindungen. Ztschr. f. phys. Chemie. IX, p. 109—136, 1892.
- R u s s e l l v. B i c h o w s k y. Journ. Amer. Chem. Society, XV, p. 500, 1918. (Связь с несимметричностью строения иона).
- J. M e i s s e n h e i m e r. Ztschr. f. phys. Chemie, 97, p. 304, 1921 (связь с полем промежуточных ионов).
- W. B i l t z. Ueber die Farben anorganischer Verbindungen. Ztschr. f. anorganische Chemie, 127, p. 169—186, 1923.
- E. K o l b e. Ueber die Färbung der Mineralien durch Mn, Cr und Fe. Neues Jahrbuch f. Miner. B. 69 (A), p. 185—245, 1935. (С хорошим списком литературы).
- C. D o e l t e r. Das Radium und die Farben. 1910.
- C. D o e l t e r. Die Farben der Mineralien. Braunschw., 1915.
- O. W e i g e l. Die Absorbition rot gefärbten Mineralien. Neues Jahrbuch f. Miner. B. 57 (A), p. 7—56, 1928. (Там же — p. 397—499).

- B. Walter. Oberflächen und Schillerfarben, Braunschw., p. 1—132, 1895d  
 Berger. Katechisis der Farbenkunde. 1898.  
 H. Ley. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, Leipz., 1911..  
 S. Rösch. Darstellung der Farbenlehre f. d. Zwecke d. Mineralogen-  
 Fortschritte d. Miner. 1929. XIII, p. 74—234 (с огромной лите-  
 ратурой в 800 номеров).  
 S. Rösch. Ueber die Methoden d. Farbenmessung. «Sprechsaal», 1926.,  
 № 37.  
 O. N. Rood. Theorie scientifique des couleurs. Paris, 1881.  
 Ф. Петрушевский. Свет и цвета сами по себе и по отношению  
 к живописи. СПб., стр. 1—103, 1883.  
 Ф. Петрушевский. Краски и живопись. СПб., стр. 1—338, 1891.  
 С. С. Алексеев, Б. М. Теплов и П. А. Шеварев. Цвет  
 в архитектуре. ОНТИ, стр. 1—134, 1934.  
 В. М. Фриче. Социология искусства (глава — социология красок).  
 М., 1934.

Особенно интересно замечательное исследование В. Гёте о цветах  
 с полным историческим обзором: «Zur Farbenlehre» (1810), два тома 1—286  
 и 1—416. См. также Н. Gloskner. Das philosophische Problem in Goethes  
 Farbenlehre. Heidelb. 1924.

См. также большие сводки по физике:

- H. Geiger u. K. Scheel. Handbuch d. Physik. B. 21. (Licht un  
 Materie), 1929.  
 W. Wien u. F. Harms. Handbuch d. Experimentalphysik. B. 22  
 (Spectroskopie), 1929.

## ОБЪЯСНЕНИЕ ГЛАВНЕЙШИХ ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ

- Агпаитовые процессы** — характеризуются обратным ходом кристаллизации минералов, что связано с образованием более легко растворимых, но окрашенных соединений с комплексными анионами.
- Аддитивные свойства** — свойства соединений, получаемые путем прямого сложения свойств слагающих их ионов, атомов или групп.
- Адсорбция** — поглощение поверхностью вещества посторонних ионов или нейтральных молекул при действии или сил Кулона, или сил поляризации.
- Адыры** — холмистые предгорья Средней Азии, бесплодные, лишенные воды и покрытые обычно галечником.
- Аллохроматизм** — окраска чужого происхождения, связанная с наличием примесей или включений окрашенных веществ.
- Анион** — атом, приобретший отрицательные электроны и, потому, заряженный отрицательно.
- Амфотерные окислы** — такие окислы, которые в зависимости от условий среды могут играть роль или основания или кислоты.
- Атом** — электромагнитная система, состоящая из ядра и окружающих ее электронных облаков. Положительный заряд ядра отвечает номеру элемента, т. е. клетке менделеевской системы.
- Атомная решетка** — см. стр. 68.
- Базальт** — горная порода, выкристаллизовавшаяся из расплавленного состояния, черного или черно-зеленого цвета. В древней Греции и Риме термином базальт называлась всякая черная порода, так что базальт сделался синонимом черного, почти металлического камня для скульптора.
- Величина  $\rho$**  (греческая буква ро) — отношение радиуса катиона к радиусу аниона; величина, колеблющаяся в пределах от 1.32 до 0.05.
- Валентность** — число потерянных атомом (или приобретенных им) электронов и соответственно число активных зарядов иона при его соединении с ионом другого знака.



**Галоидное соединение** — соединения с фтором, хлором, бромом или иодом, как безводные, так и с молекулами  $H_2O$ .

**Генезис, генетический** — условия образования соединений, — связанный с процессами образования молекулы, соединения.

**Геохимия** — наука, изучающая распределение, сочетание и миграцию химических элементов (атомов, ионов) в земной коре на основе данных минералогии и законов общей химии, физики и кристаллохимии.

**Гематит** — красный железняк, окись железа  $Fe_2O_3$ , полуметаллический минерал с яркокрасной чертой и просвечивающий красным.

**Гетеровалентная решетка** — см. стр. 68.

**Гидротермальный** — образованный из горячих водных растворов ( $100-400^\circ C$ ). Таковы, напр., минералы — актинолит и хлориты, сернистые соединения цинка, свинца и очень многие другие минералы в рудных жилах.

**Горный хрусталь** — прозрачная разновидность кварца ( $SiO_2$ ), обычно в кристаллах. Употребляется для оптических приборов и в радиотехнике.

**Гипс** — соединение  $CaO \cdot SO_3 + 2H_2O$ , бесцветный прозрачный минерал, в виде стальных белоснежных масс — алебастр, в желтоватых и волокнистых скоплениях золотистого цвета селенит.

**Двоики радия** — см. стр. 116. Влияние соединений, содержащих ряд распада урана или тория и образующих включение в другой минерал; проявляется в виде концентрических бурых или черных сфер (колец в микроскопическом препарате).

**Диполь и дипольный момент**. Электрический диполь возникает в случае несимметричного расположения зарядов ионов и характеризуется определенным моментом. Диполь может быть постоянным (напр. в молекуле  $H_2O$ ) или индуцированным под влиянием постороннего электрического поля.

**Дисперсность вещества**. Образование частиц и обломков кристаллов примерно величиной в  $10^{-5}$  или  $10^{-6}$  см, т. е. с очень большой и частично электрически активной поверхностью по сравнению с объемом.

**Дифференциация** — разделение единой магмы (как в жидком виде, так и путем обособления кристаллической фазы) на отдельные части, образующие горные породы.

**Загар пустынный** — см. стр. 20.

**Заряд электрона** (элементарный) — равен  $4.77 \times 10^{-10}$  электрост. единиц.

**«Железная шляпа»** — рудных месторождений — поверхностная, сильно окисленная часть рудного месторождения или рудной жилы, обычно характерная своими желтыми, красными или пестрыми красками, в связи с окислением сильно поляризующих ионов (Fe, Pb, Cu и др.).

**Идиохроматизм** — собственная окраска, обусловленная химическим составом соединения.

**Изоморфная смесь** — кристаллическая решетка, в которой узлы катионов или анионов частично заменены другими ионами или их группами, но примерно той же величины и формы.

**Интерференция лучей** — см. стр. 98.

**Ильменские горы** — хребет на Южном Урале около ст. Миасс с знаменитым минералогическим заповедником (Ильмены).

**Ионизация атома** — превращение электрически нейтрального атома в заряженный ион (путем нагревания, растворения в воде или действие некоторых лучей).

**Ион** — атом, потерявший или приобретший электронные облака по сравнению с нейтральным атомом. От греческого слова *ἰων* — странник, скиталец.

**Кальцит** — известковый шпат (главная часть известняка)  $\text{CaCO}_3$  или вернее  $\text{Ca}^{+2} + [\text{CO}_3]^{-2}$ .

**Карбонаты** — соли угольной кислоты ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), соединение катионов с комплексным анионом  $[\text{CO}_3]^{-2}$ .

**Катион** — атом, потерявший часть отрицательных электронов и поэтому обладающий положительным зарядом.

**Катодные лучи** — сходны с  $\beta$ -лучами и заряжены отрицательно, так как являются быстро движущимися электронами.

**Квант энергии** — количество энергии, которое отвечает разнице между энергией атома в двух соседних энергетических состояниях и отвечающей появлению определенной световой волны. Равен произведению  $h\nu$ , где  $h$  — мировая постоянная Планка,  $\nu$  (ню) — частота колебаний испускаемой волны.

**Колчедан серный** — пирит,  $\text{FeS}_2$  — металлическое соединение золотистого цвета, весьма распространенное как в породах магматических, так и осадочных.

**Коллоиды** — см. дисперсное вещество, стр. 88.

**Комплексные ионы** — весьма прочное соединение анионов с центральным катионом, образующее особую электростатическую систему. Комплексные ионы обычно могут быть приравнены к сферическим простым ионам, им может быть приписан определенный  $R$  и энергия. В кристаллической решетке комплексные ионы, напр.  $[\text{CO}_3]^{-2}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , образуют обособленные группы, называемые «островами». Большинство известных в минералогии комплексных ионов относится к анионам.

**Корунд** — соединение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , окрашенное в красный цвет называется рубином, а в синий — сапфиром. В нечетных разностях и искусственных кристаллах применяется для абразивного (точильно-полировального) дела.

**Координационное число** — число, например, анионов, расположенных одинаково и на примерно равных расстояниях по отношению к катиону. Наиболее обычное число = 6.

**Кристалл** — геометрически закономерная постройка из атомов или ионов, расположенных в узлах решетки.

**Латерит** — краснозем или красная почва субтропиков, богатая гидратами окислов алюминия и железа.

- Л ё с** — очень мелко измелеченная глинисто-известковая порода, занимающая огромные пространства в Средней Азии, Туркестане, Китае и др. местах. Образуется путем накопления пылевых частиц преимущественно водными потоками и ветром.
- Магма** — силикатный расплав при высоких температурах более глубоких зон земной коры, содержащий большое количество летучих соединений и постепенно при охлаждении образующий кристаллические горные породы, а из летучих погон — рудные жилы.
- Магнитный железняк** (магнетит) состоит из закиси и окиси железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Черный непрозрачный полуметаллический минерал, одна из важнейших руд на железо.
- Малахит** (медная зелень) —  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Водный карбонат окиси меди зеленого цвета, в виде натечных масс и редко кристаллов. Употребляется как поделочный камень, реже как краска.
- Металлическое состояние** — плотные решетки из атомов, причем часть наружных электронов идет на взаимное притяжение атомов, другая — образует общий электронный газ, обуславливающий электропроводность металлов.
- Минерал** — природное химическое соединение или свободные молекулы элементов в пределах доступной непосредственному исследованию земной коры.
- Онгстрем** — одна десятиллионная часть сантиметра ( $10^{-8}$  см) обозначается обычно через Å; связана с именем шведского физика.
- Охры** — в минералогии — желтые землистые продукты окисления тяжелых металлов; в красочном деле — красители гидратов окиси железа с разным содержанием воды и разных тонов от землисто-желтого до красного.
- Пегматит** — продукт кристаллизации остаточного расплава пород, богатого летучими и легкоплавкими элементами, накапливающего рассеянные в магме редкие ионы. Пегматитовые образования могут быть связаны с разными породами, но особенно известны гранитные пегматиты.
- Повышение окраски** — направление обратное понижению см. понижение окраски.
- Понижение окраски** — дополнительные цвета, получаемые при перемещении полосы поглощения от ультрафиолетовой части к красной в порядке: зеленовато-желтый, желтый, оранжевый, красный, пурпуровый, фиолетовый, синий, голубой, голубовато-зеленый. При постепенном расширении полосы поглощения в том же направлении последние четыре цвета заменяются черным и металлическим.
- Поляризация ионов** — взаимная деформация электронных оболочек (облаков) атомов, связанная с действием сил поляризации. Различают активную поляризацию (преимущественно катионов) и способность к поляризации (поляризуемость анионов).
- Порода горная** — закономерное сочетание минералов при процессах кристаллизации из расплавленных или водных растворов или накопления механических частиц.



- Р а д и й** дает излучение, состоящее из  $\alpha$ -лучей, поток материальных частиц, заряженных двойным зарядом (ядра гелия),  $\beta$ -лучей — поток электронов, движущихся с разными скоростями;  $\gamma$ -лучей электромагнитной природы, сходных с рентгеновскими. Главное ионизирующее активное действие принадлежит  $\alpha$ -лучам, заряженным положительно.
- Р а д и у с и о н а** — вернее эффективный радиус иона, расстояние, на которое сближается ион данной валентности с ионами другого знака в кристаллической гетерополярной решетке. Выражается в ангстремах, обозначается через букву R.
- Р а д и у с а т о м а** — размеры нейтрального атома со всеми его электронными оболочками. Связан с радиусом иона определенными соотношениями.
- Р е ш е т к а к р и с т а л л а** — геометрическая система расположения ионов в кристалле, принимаемых условно за точки и бесконечно повторяющих определенные элементы решетки во всех направлениях.
- Р е ф р а к ц и я с в е т а** — преломление света при переходе из одной среды в другую, связанное с изменением скорости световой волны. См. приложение II.
- С в я з ь х и м и ч е с к а я** и ее виды. Самой важной является гетерополярная связь, осуществляемая электрическими силами по закону Кулона, которые притягивают противоположно заряженные ионы как простые, так и сложные (диполи). Другим видом связи является атомная, более слабая и связывающая неполярные, незаряженные частицы; крайним случаем является металлическая связь с электронным газом.
- С и л и к а т ы** — соли или ангидриды кислоты  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , причем часть  $[\text{SiO}_4]$  может быть замещена через  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  или  $[\text{FeO}_4]^{-5}$ . При образовании сложных цепей и вязей, свободной является лишь одна избыточная валентность при Al или Fe.
- С п е к т р а л ь н ы й а н а л и з** и **а н а л и з с п е к т р о в**. См. анализом называют метод изучения химического состава соединения при помощи спектров излучения или поглощения. Анализ спектров — методика изучения законов строения спектров в соотношении с уровнями энергии, состоянием возбуждения или колебаний электронов, ионов, атомов или целых молекул.
- С о л ь** вообще — соединение резко электроположительного катиона и резко электроотрицательного аниона в химическое нейтральное соединение. Сокращенно «солью» называют обычно  $\text{NaCl} = \text{Na}^{+1} + \text{Cl}^{-1}$  — хлористый натрий.
- С у л ь ф и д ы** — соединение металлов с серой; обычно к этой же группе относят соединения с селеном и теллуrom, частично с мышьяком, сурьмой и висмутом.
- С у л ь ф а т ы** — соли серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), соединения катионов с комплексным анионом  $[\text{SO}_4]^{-2}$ .
- С у л ь ф о с о л и** — соли комплексных кислот, в которых место кислотного рода занимает сера, напр. комплексный анион  $[\text{CrS}_4]^{-2}$ ,  $[\text{SbS}_4]^{-3}$ .

**Такыр** — ровная поверхность среди песков в пустыне, занесенная мягким илистым материалом, образующим летом плотную розоватую глинистую поверхность, покрытую трещинами высыхания.

**Твердость** кристаллов связана с механической прочностью решеток, которая находится в зависимости, главным образом от сил притяжения ионов по закону Кулона (т. е. от энергии решетки).

**Типы ионов.** — Ионы различаются по знаку (+ или —, например,  $\text{Ba}^{+2}$  или  $\text{Cl}^{+1}$ ), по числу (по валентности) потерянных или приобретенных электронов (напр.  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ), а также по характеру строения своих электронных облаков.

**Турмалин** — боро-силикат магния, закиси железа, марганца, лития и др.; черный — шерл, розовый — рубеллит, синий — индиголит, бурый — дравит.

**Уади** (вади) — каменные ущелья в горах, обычно сухие, но во время сильных силей (дождевых потоков) превращаются в бурные реки.

**Ультрамарин** — искусственное соединение синего цвета, имеющее формулу  $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ . По составу сходно с природным минералом — лазуритом.

**Ультрафиолетовые лучи** — электромагнитные колебания с более короткой волной, чем видимые фиолетовые лучи спектра.

**Флюорит, плавиковый шпат.** Соединение  $\text{CaF}_2$ , кристаллизующееся в прозрачных кубах или октаэдрах весьма разнообразной окраски.

**Хибини, Хибинские тундры.** Горные массивы в центре Кольского полуострова древнего происхождения. Известны своими минеральными богатствами.

**Хромифор** — отдельный ион или группа ионов (комплексный ион), обладающий способностью при соединении с ионом другого знака вызывать окраску соединения.

**Шпинели** — соединение окиси двувалентного металла и окиси глинозема, напр.  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  — благородная шпинель;  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  — ганит и др. Окраска весьма изменчива в зависимости от металла и примесей.

**Шор** (или сор) — ровная поверхность, среди песков в пустыне, покрытая серым песком в смеси с солями, гипсом и нередко долго сохраняющая свою влажность.

**Эк** — величина, введенная А. Е. Ферсманом и отвечающая паю энергии, вносимому каждым ионом при образовании кристаллической решетки. Выражается в условных единицах, электрон-вольтах или больших калориях. Колеблется от 0.18 до 29.0 усл. единиц.

**Энергия решетки** — величина энергии, выделяемой одним моле ионов при их соединении из бесконечности в решетку кристалла (при абсол. нуле). Обычно измеряется большими калориями или электрон-вольтами.

# IV. УКАЗАТЕЛЬ ГЛАВНЕЙШИХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИХ СИМВОЛАМИ

Азот N 132	Натрий Na 56, 91, 115, 132
Алюминий Al 70, 132	Неон Ne 57
Аргон Ar 57	Никель Ni 8, 11, 31, 79, 128
Барий Ba 132	Ниобий Nb 128, 134
Бериллий Be 132,	Олово Sn 88
Бор B 132	Осмий Os 128
Бром Br 132	Палладий Pd 128
Ванадий V 25, 79, 81, 135	Платина Pt 128
Висмут Bi 84, 85, 128	Радий Ra 116
Водород H 133	Радон Rd 57
Вольфрам W 128, 134	Редкие земли TR 77, 133
Галлий Ga 132	Родий Rh 128
Гелий He 57	Ртуть Hg 66
Германий Ge 128	Рубидий Rb 85
Железо Fe 12, 37, 73, 79, 89, 91, 94, 108, 135	Рутений Ru 128
Золото Au 128	Селен Se 77
Индий In 132	Сера S 77, 91, 98
Иод J 133	Серебро Ag. 25, 64, 91
Иридий Ir 128	Скандий Sc 78, 132
Иттрий Y 78	Свинец Pb 11, 25, 59
Калий K 56	Стронций Sr 132
Кальций Ca 67, 91	Сурьма Sb 128, 135
Кадмий Cd 66, 119	Таллий Tl 89, 132, 133
Кислород O 77, 91	Тантал Ta 128, 134
Кобальт Co 79, 82, 135	Теллур Te 77, 91
Кремний Si 133	Титан Ti 79, 108, 133, 134, 135
Криптон Kr 57	Торий Th 133
Ксенон Xe 57	Углерод C 23
Лантан La 133	Уран U 21, 135
Литий Li 132	Фосфор P 133
Магний Mg 56, 132	Фтор F 91
Марганец Mn 38, 41, 73, 79, 92, 135	Хлор Cl 58, 91, 132
Медь Cu 8, 31, 37, 109, 134	Хром Cr 31, 37, 70, 79, 95, 134, 135
Молибден Mo 128, 133	Цезий Cs 67
Мышьяк As 128, 135	Церий Ce 133
	Цинк Zn 89
	Цирконий Zr 108, 133



# СОДЕРЖАНИЕ

ОТ АВТОРА . . . . .	3
I. ВВЕДЕНИЕ: ЗНАЧЕНИЕ ОКРАСКИ В МИНЕРАЛОГИИ .	7
II. ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ . . . . .	11
Выводы . . . . .	15
III. ОКРАСКА ГОРНЫХ ПОРОД И ПОЧВ . . . . .	17
Почва — земля . . . . .	17
Красные земли . . . . .	18
Краски пустынь . . . . .	19
Выводы о красках почв и ландшафта . . . . .	22
Окраска древесины и угля . . . . .	
Колорит ландшафта . . . . .	25
IV. ОКРАСКА ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ (самоцветы и цветники)	27
Выводы . . . . .	36
V. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОКРАСОК . . . . .	40
Идиохроматизм . . . . .	42
Аллохроматизм . . . . .	43
Псевдохроматизм . . . . .	43
VI. СВЕТ И ЦВЕТ . . . . .	45
VII. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА . . . . .	54
Атом и ион . . . . .	54
Радиусы ионов и атомов . . . . .	58
Поляризация ионов . . . . .	24
Поляризация и свойства вещества . . . . .	66

VIII. АНАЛИЗ РАЗНЫХ ТИПОВ ОКРАСКИ . . . . .	70
Азлюхроматизм . . . . .	70
Стереохроматизм . . . . .	72
Интерференционный хроматизм . . . . .	73

IX. ИДИОХРОМАТИЗМ . . . . .	75
-----------------------------	----

Окраска понижается (углубляется) с усилением поляризации ионов, т. е. прежде всего с уменьшением величины $\rho$	77
Окраска зависит от типа иона, от устойчивости и прочности его электронных облаков в кристаллической решетке . . . . .	78
Окраска зависит от валентности (степени окисления иона)	80
Окраска зависит от однородности решетки . . . . .	81
Окраска зависит от состояния возбуждения атомов и ионов.	82
Окраска зависит от температуры образования (в природе) и от температуры наблюдения . . . . .	83
Окраска связана с насыщенностью связей атомов и ионов	85
Окраска понижается с ослаблением гетерополярных связей кристалла . . . . .	86
Окраска зависит от дисперсности (величины частиц) вещества и хромофора и от количественных их соотношений	87
Окраска соединений аддитивна, т. е. ведет к понижению цвета комплекса . . . . .	89
Основные ряды хромофоров . . . . .	90
Марганец . . . . .	92
Железо . . . . .	94
Хром . . . . .	95

X. ПРИРОДНЫЕ ЦВЕТА И ЭВОЛЮЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. . . . .	97
--	----

XI. НАРУШЕНИЕ ЗАКОНОВ ОКРАСКИ . . . . .	107
---	-----

Щелочной магматический процесс . . . . .	107
Роль воды и гидроокисей в окраске минералов . . . . .	109

XII. НЕПОСТОЯНСТВО ОКРАСКИ И ЕЕ ИСКУССТВЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ. . . . .	111
--	-----

Результаты опытов окрашивания . . . . .	114
---	-----

XIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	118
----------------------------	-----

## ПРИЛОЖЕНИЯ

ХРОМОФОРЫ . . . . .	123
Характерная окраска минералов . . . . .	124

Примеры окрасок минералов . . . . .	125
Окраска неизвестного происхождения . . . . .	125
Псевдохроматизм . . . . .	126
Стереохроматизм . . . . .	126
Аллохроматизм . . . . .	126
Идиохроматизм . . . . .	127
Анализ хромофоров . . . . .	132
Отдельные элементы как хромофоры . . . . .	135
Определение цвета по таблице хромофоров . . . . .	136
II. ОКРАСКА И ПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА . . . . .	137
III. ГЛАВНЕЙШИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ КРАСКИ . . . . .	138
IV ВЛИЯНИЕ ЦВЕТА . . . . .	140

## ДОБАВЛЕНИЯ

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА . . . . .	147
ОБЪЯСНЕНИЕ ГЛАВНЕЙШИХ ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ . . . . .	149
УКАЗАТЕЛЬ ГЛАВНЕЙШИХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ . . . . .	155





Цена 4 руб. 50 коп.

Переплет 50 коп.

126