ГЕОРГ БЕРГ

ГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

1937
ОНТИ • НКТП • СССР

Prof. Dr. GEORG BERG

VORKOMMEN UND GEOCHEMIE DER MINERALISCHEN ROHSTOFFE

(AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT, LEIPZIG 1929)

Проф. д-р ГЕОРГ БЕРГ

550.4: 553 (03)
Б 48

ГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Б-ка 114

2-ое ИЗДАНИЕ

Перевод с немецкого *Н. А. НАВАШИНОЙ*
под ред. проф. *В. А. ЗИЛЬБЕРМИНЦ*

БИБЛИОТЕКА
Геол[illegible]

19 37
ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ И ГЕОЛОГО-РАЗВЕДОЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

Институт Геологических Наук

ГР—65—5—

АННОТАЦИЯ

Книга Г. Берга представляет весьма удачную сводку по главнейшим месторождениям полезных ископаемых, данную на геохимической основе.

В начале книги дана общая теоретическая часть, разбирающая условия миграции (передвижения) химических элементов в земном шаре и условия концентрации их в земной коре (геохимические условия) и образования месторождений полезных ископаемых. Новый перевод сделан без изменений и сокращений; введены лишь небольшие дополнения и поправки, преимущественно касающиеся месторождений СССР, по которым Г. Берг нередко дает устаревшие, а местами и ошибочные данные. Кроме того, добавлены краткие сведения о размерах добычи отдельных ископаемых в 1933 и 1934 гг.

Книга предназначается в качестве руководства для студентов последних курсов геолого-разведочных ВТУЗов и Университетов, а также для повышения квалификации инженеров.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Книга G. Berg «Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe» представляет весьма удачную сводку по главнейшим месторождениям полезных ископаемых, данную на геохимической основе. Освещение вопросов, касающихся распространения химических элементов в отдельных оболочках земли, перемещение этих элементов, процессов их распределения — в особенности процессов концентрации, происходящей при различной геологической обстановке, составляет важнейший материал книги, позволяющий достаточно глубоко охватить характерные особенности ряда рудных месторождений. Геохимические особенности каждого элемента, преимущественная приуроченность к той или иной части земной коры, склонность к образованию концентраций, дальнейшая судьба материала месторождений, разрушающихся в зоне выветривания, — все это излагается G. Berg в интересной, живой и вполне доступной форме. В описании месторождений отдельных элементов приводится много важных данных, касающихся не только генетических вопросов, но также и экономики и технологии полезных ископаемых. В общем, в известной мере, в книге проводится комплексное изложение, начинающееся от геохимии и идущее вплоть до применения элемента. Теоретические данные, таким образом, тесно связываются с выводами практики.

Нельзя не вспомнить также, что идеи геохимии вообще особенно близки нашим учащимся и научным работникам, обычно изучающим комплекс минералогических наук в духе основных построений, данных одним из основателей геохимии — академиком В. И. Вернадским. Все это, вместе взятое, в значительной мере объясняет успех первого издания книги.

В связи с этим успехом Главная редакция геолого-разведочной литературы предложила мне взять на себя редактирование нового перевода книги G. Berg — для повторного издания — и я охотно согласился выполнить эту работу.

Второе издание представляет совершенно новый перевод (сделанный Н. А. Навашиной) без изменений и сокращений. Введены лишь небольшие дополнения и поправки, преимущественно касающиеся месторождений СССР, по которым автором нередко даются устаревшие, а местами и ошибочные данные. Кроме того, добавлены краткие сведения о размерах добычи отдельных ископаемых в 1933 и 1934 гг. Все эти дополнения отмечены в тексте.

В. Зильберминц

Москва
Октябрь 1936 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

До сравнительно недавнего времени под наукой о месторождениях понимали изучение только рудных месторождений или, по крайней мере, научно подходили к изучению только этих последних. Что касается месторождений неметаллических ископаемых, то они, в лучшем случае, описывались с технико-экономической точки зрения. Вопросов генезиса, за исключением нескольких особенно интересных случаев (например, касающихся алмаза или каменной и калийной солей), касались только между прочим. Изучение месторождений как самостоятельный предмет преподавалось только в горных академиях (и на горных факультетах высших технических учебных заведений), и здесь на первый план, конечно, совершенно справедливо выдвигали вопросы правильного использования полученных данных, т. е. вопросы разведки и оценки месторождений.

Проблемы изучения месторождений представляют большой интерес для специалиста-исследователя и сейчас широко прорабатываются также в минералогических и геологических институтах других учебных заведений. Для большого количества учащихся, не занимающихся минералогией и геологией как основным предметом, изучение месторождений, касающееся, как будто, только горных инженеров, является еще слишком специальным предметом. Такой взгляд, однако, без сомнения, ошибочен. Вопросы, касающиеся месторождений полезных ископаемых, имеют большое практическое значение и для тех, кто не собирается специально посвятить себя горному делу. Химик должен знать происхождение сырья, школьный учитель обязан познакомить своих учеников с техническим применением и культурным значением минералов.

В последнее время, благодаря быстрому расцвету молодой науки — геохимии, изучение месторождений рассматривается с совершенно новых точек зрения, имеющих много привлекательного как для исследователей, занимающихся общими вопросами естествознания, так и для специалиста химика.

В этой книге вопросы освещены именно с этих точек зрения. Изучение месторождений рассматривается как прикладная геохимия. Основы геохимии даны как введение, причем, конечно, очень кратко приходится коснуться и вопросов кристаллохимии, которые, особенно благодаря исследованиям Гольдшмидта, чрезвычайно много способствуют пониманию геохимических процессов. Пришлось также кратко изложить наиболее важные данные атом-

ной физики. Геологические причины образования месторождений прежде всего связаны с вопросами образования и разрушения горных пород.

Вторая часть настоящей книги посвящена геохимии отдельных элементов, т. е. не только тяжелых металлов, но и легких металлов и неметаллов. В отношении каждого элемента разбираются вопросы: каким законам подчинено его распределение и подчинены ли перемещения элемента и его соединений, в пределах магматических процессов, выветриванию и седиментации. Где мы, основываясь на этом, можем ожидать встретить технически значительные скопления (месторождения) соответственного элемента. Где находятся наиболее значительные для мирового хозяйства и для народного хозяйства Германии месторождения данного элемента.

Не рассмотрены здесь те виды минерального сырья, полезность которых основана не на концентрации того или другого элемента, но на чисто физических их свойствах (такие, как асбест, слюда, драгоценные камни и т. п.). Последние рассмотрены постольку, поскольку они, как например берилл, циркон, алмаз, представляют важные скопления определенных элементов.

Мне хотелось бы, чтобы эта книга способствовала привлечению все более широкого круга друзей и приверженцев прекрасной науки — геохимического изучения месторождений, которой в последнее время, благодаря ценным работам отдельных исследователей, удалось проникнуть во все большие глубины познания.

Д-р Георг Берг

Бер, июль 1929

Первая часть

ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

I. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И В ЗЕМНОМ ШАРЕ

Средний химический состав доступной нашему наблюдению части земного шара таков, что мы не можем экономически выгодно добывать почти ни один элемент из горной породы, которая соответствовала бы среднему составу земной коры. Но так как земная кора в различных местах отличается очень различным химическим составом, то мы часто находим большие или меньшие массы, в которых один элемент или небольшое количество элементов настолько сконцентрированы, что становится возможным добывать эти элементы или их соединения в более или менее значительных количествах. Таким образом, имеются местные скопления отдельных элементов, которые в горном деле и в геологии называются месторождениями полезных ископаемых. Под этим названием мы, конечно, объединяем также и такие — имеющие промышленное значение массы минерального сырья, которые полезны человеку не по своему химическому составу, но благодаря своим физическим свойствам. Мы говорим не только о месторождениях золота, меди, свинца, селитры, угля, но и о месторождениях слюды, асбеста, гончарной глины и драгоценных камней. Однако, месторождения последнего рода не будут рассматриваться в этой книге или если и придется их коснуться, то только очень коротко, так как их происхождение подчинено другим законам, а именно, скорее тектоническим и физическим, чем геохимическим.

Путем непосредственного наблюдения мы можем получить только очень ограниченные сведения о распространении элементов в земной коре и в земном шаре и о среднем химическом составе земли. Мы различаем воздушную оболочку или атмосферу, водяные массы океанов и внутренних водных бассейнов или гидросферу и твердую земную кору или литосферу.

1. Атмосфера

Химический состав нижних слоев атмосферы нам известен очень точно, так как состав ее очень однороден и воздух везде нам легко доступен. В среднем состав воздушной оболочки (в %) следующий:

Азот	75,31
Кислород	22,95
Благородные газы	1,43
Водяной пар	0,27
Углекислота	0,04
	100,00

Благородные газы состоят, главным образом, из аргона. Если бы удалось без потерь сконцентрировать из воздуха все благородные газы, то получилась бы такая смесь (в %):

Аргон	99,74
Неон	0,20
Гелий	0,06
Криптон	0,003
Ксенон	0,0003

Насколько нам известно, химический состав атмосферы по мере удаления от земли сильно и быстро изменяется. Содержание углекислоты быстро становится равным нулю. На высоте 12 *км* находится граница содержания воды. На высоте 20 *км*, вероятно, исчезает аргон, потом быстро начинает понижаться содержание кислорода, содержание которого на высоте 60 *км* составляет только 10%, а на высоте 85 *км* равно нулю. Зато все более увеличивается содержание свободного водорода, количество азота быстро уменьшается и на высоте 100 *км* атмосфера состоит, повидимому, только из водорода и, может быть, из неизвестного еще «геокорония». Можно допустить, что в этих высших слоях атмосферы некоторую роль играет еще и гелий (рис. 1).

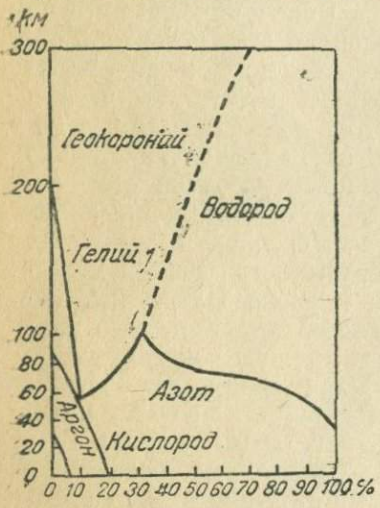


Рис. 1. Графическое изображение состава земной атмосферы, по Вегенеру.

По своему весу вся водородно-гелиевая зона на высоте большей 100 *км* становится ничтожно малой, так как на этой высоте газы находятся под таким незначительным давлением и благодаря этому в таком чрезвычайно разреженном состоянии, что их массу по отношению к нижним слоям атмосферы можно принять равной нулю.

2. Гидросфера

Океан и большие внутренние моря занимают, как известно, 72,7% всей земной поверхности. Средняя глубина океана равна 3 700 *м*. Самое глубокое из до сих пор известных мест — впадина у Марианских островов — имеет глубину 9 636 *м*. В последнее время в этой же части Тихого океана найдены глубины, превышающие

10 000 *м*. Если мы сопоставим те немногие сотни точных анализов морской воды, которые имеются в нашем распоряжении, со всей огромной массой воды, то мы должны будем признать, что ее химический состав нам еще мало известен. К счастью, содержание растворимых составных частей в воде океана изменяется только в очень незначительных пределах, если мы оставим в стороне области, которые находятся в особых условиях, как например районы впадения больших рек, изолированные морские бассейны, которые, как например Балтийское море, принимают в себя много рек или, как залив Карабугаз на Каспийском море, благодаря наличию пустынного климата, подвергаются очень сильному испарению.

Содержание солей в открытом океане равно 3,3—3,7%. Химический состав этих солей очень постоянен. Правильность среднего состава, вычисленного В. Дитмаром[1] в 80-х годах прошлого столетия на основе анализов 77 проб воды, собранных экспедицией «Челленджера», все время подтверждается новыми исследованиями. Морская соль имеет следующий состав (в %):

Cl	55,3	Ca	1,2
Na	30,6	K	1,1
SO_4	7,7	CO_3	0,2
Mg	3,7	Br	0,2

В воде океана обнаружены еще незначительные количества многих других элементов. Различные анализы показали присутствие Rb 0,04%, SiO_2 0,02—0,05%. Большинство из более редких элементов, встречающихся в морской воде, обнаруживается только при определенных условиях, например, иод в золе водорослей, фтор в котельной накипи океанских пароходов, марганец, фосфор и барий в случайных образованиях желваков на дне глубоких морей. Clarke[2] дает следующие цифры содержания найденных случайно элементов (повидимому, максимальные) океанской воды (в *мг/л*):

Иод	2,4
Фтор	0,8
Азот	0,1—0,3
Мышьяк	0,01—0,08
Кремний	2,2—4,6

Из легких металлов были найдены еще Li, Cs и Sr. Из тяжелых, кроме Fe и Mn, найдены еще Cu, Zn, Pb и в золе морских водорослей Co и Ni.

Вернадский[3] дает следующий состав всей гидросферы в весовых процентах:

O	85,80	Ca	0,05	Si	$3 \cdot 10^{-4}$
H	10,67	K	0,04	Fe	1,5
Cl	2,07	C	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Ag	1
Na	1,14	Br	2,0	P	$n \cdot 10^{-5}$
Mg	0,14	N	1,6	Ar	5
S	0,09	Bb	1,5	F	3

[1] W. Dittmar. Challenger Reports, Physics and Chemistry 1, 203, 1884.
[2] F. W. Clarke. The Data of Geochemistry, 5 Aufl., Washington 1924.
[3] Vernadsky. La géochimie de l'océan. Révue générale des sciences. 1924, p. 4 ff.

J	> 3	Li	$6 \cdot 10^{-6}$	Th	$1 \cdot 10^{-6}$
B	< 2	Au	1,2	Zn	$1—2 \cdot 10^{-7}$
Cu	1	As	1	Ra	$1{,}4 \cdot 10^{-12}$

При этом он основывается для Ra на исследованиях Lloyd для Zn, Li, B — Dieulafait, для Th — Joly, для As, J, F — Gautier, для Au и Ag — Wagoner, для Cu — Rose и Bodansky, для P — Schmidt и Raben и для Fe и Rb — Schmidt.

Особенный интерес вызывает содержание в морской воде благородных металлов. Серебро содержится в количестве от 20 до 170 *мг* в тонне воды (т. е. 0,02—0,17 *мг/л*). Содержание золота колеблется от 5—10 *мг/т*. Однако F. Haber[1] недавно на основании исследования многих проб морской воды доказал, что указанные выше количества золота получены были при не совсем прозрачной воде. Большинство его анализов дали только 0,04—0,001 *мг/м*^{3} и только редко 0,08—0,04 *мг*. Хотя эти величины, умноженные на огромную массу воды океана, и дадут цифру в несколько миллионов тонн золота, однако, морскую воду нельзя рассматривать, как «месторождение золота», так как нет способа извлечения золота из морской воды, который был бы дешевле стоимости полученного металла.

3. Литосфера

Наши наблюдения над очень разнообразным химическим составом земной коры ограничены, в основном, поверхностью материков, и даже эта последняя только в очень небольшой ее части точно изучена. То, что лежит под поверхностью, мы можем наблюдать непосредственно только в горных выработках, а пройденные горными работами части материков составляют, конечно, только очень небольшую часть земной поверхности. И глубины, до которых нам удалось проникнуть в землю, являются совершенно незначительными по сравнению с величиной земного радиуса. Самая глубокая шахта имеет всего 2 262 *м*[2], а самая глубокая буровая скважина 2 598,6 *м*[3], что составляет треть одной тысячной части экваториального радиуса. Состав тех частей земной коры, которые расположены под океанами, нам почти совершенно неизвестен. Лишь случайно удалось трубкам новейших аппаратов для измерения глубины моря проникнуть на глубину до 3—4 *м* в отложения морского ила и доставить нам сведения о самых верхних частях морского дна.

Однако, совершенно ошибочно было бы допустить, что наше точное знание земной коры ограничивается глубиной в 2½ *км* ниже поверхности суши. Ведь слои осадочных отложений и потоки

[1] F. Haber. Das Gold im Meerwasser. Z. angew. Chem. **40**, 303, 1927.

[2] Шахта St. John del Rey, Minas Geraes, Бразилия.

[3] Это скважина № 1 в Big Lake Field, принадлежащих Texon Oil and Land Co. (Западный Техас). В общем на северо-американских нефтяных месторождениях в настоящее время имеется свыше 50 скважин, добывающих нефть с глубины больше 2 000 *м*.

лавы часто бывают, в результате образования складок, сдвинуты в мульды, и если мы знаем выходящие на поверхность слои по обеим сторонам мульды, то мы знаем также их состав в глубине мульд, простирающихся, может быть, на глубину двенадцати или даже больше километров. Что же касается массивов изверженных пород, занимающих на поверхности земли целые кв. мили, то мы можем допустить, что они не изменятся и на глубину многих тысяч метров. Лишь когда мы коснемся глубин, до которых не достигают даже складки осадочных отложений больших горных массивов и которые равны по величине горизонтальному простиранию гранитных штоков и гнейсовых массивов, появляется большая неуверенность в наших познаниях относительно состава глубин земли.

Когда мы говорим об «известных нам частях» земной коры, то в большинстве случаев мы подразумеваем, по примеру F. W. Clarke, глубину в 10 миль, т. е. 16 *км*. Если мы прибавим сюда гидросферу и атмосферу, то по отношению к весу всей известной нам части земного тела земная кора составит 93,06%, водяная оболочка 6,91% и воздушная оболочка 0,03%. Различные горные породы, входящие в состав этих 93%, находятся в следующих отношениях: 88,4% известной нам части земли состоит из изверженных пород, 3,7% из сланцев, 0,7% из песчаников и 0,2% из известняков.

Были сделаны попытки создать картину химического состава литосферы. Мы обязаны своими познаниями в этом направлении, прежде всего, химикам Геофизической лаборатории в Вашингтоне, особенно F. W. Clarke и H. S. Washington [1]. Первоначально средние величины были взяты из сотен анализов горных пород, приведенных в петрографической литературе. Но так как, таким образом, на передний план выдвигались интересные, но встречающиеся в незначительных количествах типы горных пород, то для анализа были составлены специальные пробы путем смешивания образцов многих сотен горных пород из различных районов, причем количество каждой горной породы менялось, примерно, соответственно ее распространению. После тщательного смешивания были произведены точные анализы больших навесок этих проб, причем определялись мельчайшие доли процента, до 0,001%. Результаты этих определений средних величин следующие (см. стр. 14).

В самое последнее время при помощи рентгеноскопии были произведены исследования горных пород и минералов на содержание очень редких элементов, причем их процентное содержание могло быть выведено только на основе очень неопределенного соотношения интенсивности линий и количества присутствующего элемента. Среди этих работ следует обратить внимание на явившуюся событием работу Noddack и Tacke [2], установивших существование неизвестных до тех пор экаманганов.

[1] См. F. W. Clarke and H. S. Washington. The composition of the earth'crust. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. Nr. 127.

[2] W. Noddack, J. Tacke u. O. Berg. Die Ekamangane. Naturwiss. **13**, 567, 1925.

	Изверженные горные породы (88,4%)	Сланцы (3,7%)	Песчаники (0,7%)	Известняки (0,2%)
SiO_2	59,12	58,11	78,31	5,19
Al_2O_3	15,34	15,40	4,76	0,81
Fe_2O_3	3,08	4,02	1,08	0,54
FeO	3,80	2,45	0,30	
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89
CaO	5,08	3,10	5,50	42,57
Na_2O	3,84	1,36	0,45	0,05
K_2O	3,13	3,24	1,32	0,33
H_2O	1,15	4,99	1,63	0,77
CO_2	0,10	2,63	5,04	41,54
TiO_2	1,05	0,65	0,25	0,06
ZrO_2	0,04	—	—	—
P_2O_5	0,30	0,17	0,08	0,04
Cl	0,05	—	—	0,02
F	0,03	—	—	—
SO_3	—	0,65	0,07	0,05
S	0,05	—	—	0,09
$(CeY)_2O_3$	0,02	—	—	—
Cr_2O_3	0,055	—	—	—
V_2O_3	0,026	—	—	—
MnO	0,124	—	—	0,05
NiO	0,025	—	—	—
BaO	0,055	0,05	0,05	—
SrO	0,022	—	—	—
Li_2O	0,007	—	—	—
Cu	0,010	—	—	—
Zn	0,004	—	—	—
Pb	0,002	—	—	—
C	—	0,80	—	—

На основе этих анализов было вычислено относительное распространение в земной коре наиболее обычных минералов, причем получились следующие интересные для минералогов выводы (в %):

Плагиоклаз	40,2
Ортоклаз	17,7
Авгит, роговая обманка, оливин	16,3
Кварц[1]	12,6
Магнетит и гематит	3,7
Слюда[2]	3,3
Известковый шпат	1,5
Глина	1,0
Лимонит и гидрогематит	0,3
Доломит[2]	0,1
Акцессорные минералы изверженных горных пород[3]	2,5
Акцессорные минералы осадочных горных пород[4]	0,5

[1] Включая халцедон и опал.
[2] Количество *свободного* $MgCO_3$ (магнезита) ничтожно.
[3] А именно: пирит, магнитный колчедан, апатит, гранат, титанит, циркон.
[4] А именно: пирит, пиролюзит, гра он.

В сводке Clarke мы уже находим ряд тяжелых металлов. Однако, большинство тяжелых металлов и наиболее редкие элементы этими средними анализами не могут быть определены. В природе их находят там, где они сконцентрированы особыми процессами — образования месторождений. В таких случаях бывает очень трудно дать точные цифры относительного распределения этих элементов.

Желаемые результаты можно часто получить следующим путем: исходя из одного какого-нибудь элемента, относительное распространение которого известно из приведенных выше средних величин, устанавливают отношение, в котором в данном концентрированном месторождении вместе с ним встречаются сопровождающие его элементы. Мы знаем, например, из очень ценных рентгеноспектроскопических исследований V. M. Goldschmidt, в каких соотношениях содержатся редкие элементы в цериево-иттриевых минералах. Так как анализы изверженных горных пород дают 0,02% содержания $(CeY)_2O_3$, то для интересующей нас группы редких элементов мы получим в тысячных долях процента следующие числа:

Иттрий	10,0	Самарий	0,7
Лантан	0,7	Европий	0,02
Церий	3,1	Гадолиний	0,7
Празеодим	0,5	Тербий	0,1
Неодим	1,8	Диспрозий	0,7
Гольмий	0,1		
Эрбий	0,6		
Тулий	0,1		
Иттербий	0,4		
Кассиопий	0,1		

О гафнии мы также знаем, что его окись скрыта, в среднем в количестве от 5—10%, в циркониевых минералах, так что мы по 0,04% ZrO_2 можем вычислить 0,004% HfO_2 или из 0,023% Zr — 0,0025% Hf.

Очень затруднительна оценка распространения тех тяжелых металлов, которые не удается, подобно Fe, Mn, Ni, Cu, Zn и Pb, определить при анализе горных пород. Мы знакомы с ними только в местных скоплениях, в «рудных месторождениях», и мы можем примерно вычислить, в каком количественном отношении между собой находятся отдельные металлы в сумме всех известных нам месторождений. J. H. L. Vogt[1] уже 30 лет тому назад произвел такую оценку и, таким образом, первый поставил вопрос об «относительном распространении элементов». В руководстве по изучению рудных месторождений Beyschlag, Krusch и Vogt[2] мы находим важные цифры, характеризующие количественные отношения тя-

[1] J. H. L. Vogt. Die relative Verbreitung der Elemente. Z. f. prakt. Geol. 1898.

[2] Beyschlag, Krusch u. Vogt. Die Lehre von den Erzlagerstätten. I Bd., 2 Aufl., Stuttgart (F. Enke), 1914.

желых металлов друг к другу. G. Berg [1] в 1925 г. еще раз проверил эту оценку и пришел к следующим цифрам:

Тысячные %		Миллионные %	
Марганец	90	Сурьма	23
Хром	33	Кадмий	11
Никель	18	Уран	5
Ванадий	16	Серебро	4
Медь	10	Висмут	3,4
Цинк	5,7	Ртуть	2,7
Вольфрам	5,5	Золото	100
Кобальт	1,8	Платина	8
Свинец	0,8		
Молибден	0,72		
Олово	0,5		
Мышьяк	0,55		

Исходя из количества платины, можно при помощи известных нам анализов сырой платины вычислить относительное распространение металлов платиновой группы. Этим путем в 1925 г. были получены следующие вероятные величины:

Осмий	0,6	миллиардных %
Иридий	0,3	» %
Родий	90	биллионных %
Палладий	85	» %
Рутений	50	» %

Однако, по новейшим данным эти цифры можно считать более высокими. Во вновь открытых больших месторождениях платины в Южной Африке сырая платина имеет совершенно другой состав, чем платина известных до сих пор месторождений Урала и Колумбии (более подробно см. в гл. «Платина» во 2-й части этой книги). Оказывается, что считавшиеся до сих пор очень редкими палладийсодержащие месторождения довольно распространены. В никелевомагнитном колчедане содержание палладия обычно даже превышает содержание платины. Кроме того, количество содержащейся в земной коре платины по крайней мере в полтора раза превышает величину, которую можно было допустить на основании существовавших до сих пор данных. Мы можем принять содержание платины равным 12 миллиардным долям процента, а палладия 6 миллиардным.

Последний пример особенно ясно показывает, как сильно мы зависим при определении относительного распространения редких тяжелых металлов (которых нельзя установить по анализам горных пород, но приходится вычислять на основании оценки месторождений) от нашего случайного знакомства с их месторождениями.

4. Доступная часть земной коры

Путем подсчета химического состава литосферы (93,6%), гидросферы (6,91%) и атмосферы (0,03%) можно также определить и

[1] G. Berg. Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente. Z. f. prakt. Geol., 1925, S. 73.

состав совокупности всей известной нам части земной коры. Полученные таким образом процентные отношения называют кратко «относительным распространением элементов». Ферсман называет их «числами Клерка»[1]. Так например, для благородных газов, встречающихся (кроме небольшого количества гелия, которое находится не только в атмосфере, но и в горных породах и в нефти) только в воздушной оболочке, они выразятся в следующих цифрах:

Аргон	0.36 тысячных %	Криптон	19 миллионных %
Неон	0,5 миллионных %	Ксенон	2,4 „ %
Гелий	0,42 „ %		

Элементы, растворенные в морской воде, за исключением Na, Mg, K и Cl, играют, конечно, только незначительную роль. Мы находим:

Рубидия	3,3 тысячных %	Цезия	70 миллионных %
Брома	0,6 „ %	Иода	7 „ %

Наряду с литосферой, гидросферой и атмосферой Вернадский[2] вместе с некоторыми другими исследователями устанавливают еще понятие биосферы, представляющей совокупность всей животной и растительной жизни. Однако, количество собранного в этой биосфере вещества весьма незначительно. Goldschmidt сделал попытку установить вес органического мира; результаты его вычислений приведены в виде сравнения, по которому, если мы примем вес гидросферы равным одному фунту, то литосфера (на глубину до 16 км) представлялась бы каменной чашей весом в 13½ фунтов, вес атмосферы соответствовал бы весу монеты в два пфеннига, а вес биосферы — весу почтовой марки. При этом следует иметь в виду, что все живые существа состоят на 80—90% из воды. Богатые водой бактерии содержат в своем теле всего только 0,1% углерода, а других элементов, сопутствующих этому основному элементу органической жизни, вроде N, S, P и т. п., еще гораздо меньшие количества. Мы можем отсюда заключить, какую ничтожно малую долю составляют элементы, собранные в живых организмах.

Что касается установления относительных величин других элементов, то тут надо обратиться к специальной литературе, из которой следует особенно отметить сводку Herlinger[3].

Как результат всех новейших исследований, мы приводим здесь цифры для всех известных элементов, цифры, которые могут быть в настоящее время приняты с наибольшей вероятностью (см. стр. 18). Добавив к ним еще и содержание (в %) первых 8, 12, 24, 36 и 50 элементов, мы видим, как сильно преобладают O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg и как мало остается на долю всех остальных, особенно если прибавить к этим восьми наиболее распространенным элементам еще H, Ti, Cl и P.

[1] A. Fersmann. Geochemische Wanderungen der Elemente. Abh. Z. prakt. Geol., Bd. 18, Halle (W. Knapp).

[2] См. W. Vernadsky. La Geochimie. Paris (Felix Alcan) 1924.

[3] E. Herlinger, Ueber die neue Entwicklung der Geochemie. Fortschr. d. Mineralogie u. s. w. 12, 253—336, 1927.

Кислород	49,5%
Кремний	25,7
Алюминий	7,5
Железо	4,7
Кальций	3,39
Натрий	2,63
Калий	2,40
Магний	1,93
	97,75%
Водород	0,87%
Титан	0,58
Хлор	0,19
Фосфор	0,12
	99,51%

Марганец	90 тыс.%
Углерод	80 „
Сера	60 „
Барий	40 „
Хром	33 „
Азот	30 „
Фтор	27 „
Цирконий	23 „
Стронций	20 „
Никель	18 „
Ванадий	16 „
Медь	10 „
	99,957 %

$n \cdot 10^{-4}$

Иттрий	7
Вольфрам	5
Цинк	4,5
Литий	4
Рубидий	3,3
Гафний	2,5
Церий	2,2
Свинец	2
Торий	2
Неодим	1,2
Кобальт	1,2
Бор	1
	99,993%

$n \cdot 10^{-5}$

Молибден	0,75 тыс.%
Бром	0,6 „
Олово	0,6 „
Бериллий	0,5 „
Лантан	0,5 „
Самарий	0,5 „
Гадолиний	0,5 „
Диспрозий	0,5 „
Иттербий	0,5 „
Мышьяк	0,45 „
Эрбий	0,4 „
Празеодим	0,35 „
Аргон	0,35 „
Кассиопий	0,1 „
	99,9995 %

$n \cdot 10^{-6}$

Скандий	75 млн.%
Цезий	70 „
Тербий	70 „
Гольмий	70 „
Тулий	70 „
Ниобий	60 „
Сурьма	30 „
Уран	20 „
Тантал	20 „
Европий	14 „
Кадмий	10 „

$n \cdot 10^{-7}$

Иод	7 млн.%
Серебро	4 „
Висмут	3 „
Ртуть	3 „
Селен	3 „

$n \cdot 10^{-8}$

Индий	0,9 млн. %
Гелий	0,8 „
Неон	0,5 „
Золото	0,15 „
Галлий	0,1 „

$n \cdot 10^{-9}$

Таллий	80 млрд.%
Теллур	60 „
Германий	20 „
Криптон	19 „
Платина	12 „

$n \cdot 10^{-10}$

Палладий	6 „
Ксенон	2,9 „

$n \cdot 10^{-11}$

Осмий	0,9 млрд. %
Иридий	0,5 „
Родий	0,1 „

$n \cdot 10^{-12}$

Рутений	36 млрд. %
Радий	7 „

$n \cdot 10^{-13}$

$n \cdot 10^{-14}$

5. Внутренняя часть земли

Факты

О составе внутренней части земли мы, конечно, ничего не знаем на основании наблюдений. Несомненно только, что по своему химическому составу она существенно отличается от известной нам части земной коры. Наблюдая и измеряя при помощи очень чувствительных приборов притяжение масс больших тяжелых тел известного веса и сравнивая полученные данные с земным притяжением (силой тяжести), можно определить вес всего земного шара. Исходя из веса и объема земли, был вычислен ее удельный вес, и уже в середине прошлого столетия был сделан поразительный вывод, что удельный вес земли несколько больше пяти. Наиболее вероятная величина удельного веса земли, основанная на разно-

образнейших измерениях, принимается теперь, по Gutenberg[1], равной 5,52.

Однако, горные породы, образующие внешнюю оболочку земной коры, имеют в среднем удельный вес 2,7, следовательно, внутренняя часть земли должна состоять из веществ большего удельного веса. Предположение о том, что вертикальное давление лежащих выше масс является причиной большой плотности внутренних частей земли,—исключается. Сжимаемость силикатов, из которых состоит большинство горных пород, слишком мала, чтобы давление могло вызвать уплотнение, соответствующее более чем их удвоенному удельному весу. Во внутренних частях земли должны были в виде главных составных частей собраться другие элементы, обладающие бо́льшим удельным весом, чем те, из которых составлена земная кора.

Какие это элементы, мы можем заключить на основе изучения метеоритов. Ведь мы принимаем метеориты за обломки небольших распавшихся мировых тел нашей солнечной системы, которые, попадая слишком близко к земле, отклоняются этой последней со своего пути и падают на ее поверхность. Поскольку мы, на основании спектроскопических наблюдений, знаем, что все тела нашей солнечной системы состоят в основном из тех же элементов, что и земля, то мы можем допустить, что в том случае, если бы земля разрушалась, ее обломки представляли бы те же метеориты. Следовательно, метеорные камни представляют собой обломки мировых тел, которые соответствуют составу не только земной коры, но и неизвестного нам земного ядра.

Большинство метеорных камней состоят, как известно, из самородного, никельсодержащего железа. Таким образом, мы прежде всего можем допустить, что земля состоит из железного ядра, имеющего удельный вес, равный 8, и силикатной оболочки, количественное соотношение которых таково, что они вместе образуют тело с удельным весом, равным 5,52. И действительно, мы знаем наряду с железными и силикатные метеориты, которые, таким образом, являются обломками силикатной оболочки распавшихся мировых тел.

Средний химический состав железных метеоритов, выведенный на основании 360 анализов (по П. Чирвинскому), таков:

Fe	90,57%	Cr	0,06%
Ni	8,71%	P	0,22%
Co	0,69%	S	0,16%
Cu	0,06%	C	0,11%

Содержание никеля в большинстве метеоритов меньше, чем его среднее содержание, приведенное выше; большей частью оно колеблется между 6,7 и 5,3%, но в отдельных метеоритах достигает 18%. В таком метеоритном железе повышается также содержание и кобальта, достигающее иногда 2,6%.

[1] B. Gutenberg. Lehrbuch der Geophysik. Berlin (Gebr. Borntraeger) 1926, S. 441.

Медь содержится в метеоритном железе в количестве до 0,35%.

Наибольшее содержание хрома обнаружено в метеорите из Zacatecas, а именно — 0,74%.

Фосфор содержится в количестве до 1,25% и находится в метеоритах всегда в виде фосфористого железо-никеля.

Содержание углерода вызывает особый интерес, так как он встречается в железе в трех различных формах. Чаще всего его находят в виде тонких листочков графита, однако, в метеоритах встречается и углеродистое железо. Кроме того, углерод находили в метеоритах также в виде мельчайших кристаллов алмаза.

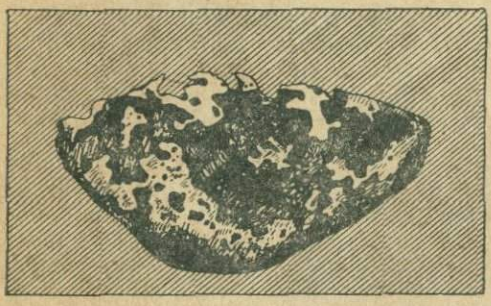


Рис. 2. Метеорит из Willamette, по Ward. Прим. 1:30.

Кремний был найден в одном только случае в количестве 1,4%, алюминий 1,38%, хлор (в виде хлорного железа) 2,07%, олово до 0,06%. Содержание марганца может достигать 0,91%. Во многих метеоритах была также обнаружена платина, содержание которой (хотя и в минимальных процентах) значительно превышает относительное распространение этого элемента в земной коре (0,000000012%).

Исключительный интерес представляет сера, которая почти во всех метеоритах встречается в виде простого сернистого железа FeS, включенного в железе в форме отдельных капелек и шарообразных масс. Так как в то же время многие метеориты имеют испещренную дырами поверхность, а некоторые совершенно пронизаны кругловатыми отверстиями, то принимают, что первоначальное содержание сульфидов в метеоритах было значительно выше, но что они при прохождении метеорита через атмосферу и его нагревании до раскаленного состояния в присутствии кислорода воздуха разложились на SO_2 и пылеобразный Fe_2O_3, т. е. сгорели еще до того, как метеорит достиг поверхности земли, и что от присутствовавших ранее капель сульфида в нем остались только круглые дыры (рис. 2).

Во всяком случае мы можем допустить, что мировые тела, послужившие материалом для метеоритов, содержали значительно большее количество серы в форме сульфидов, чем это можно предполагать исходя из средних величин анализов метеоритов.

Если метеориты доказывают нам, что состав земного ядра значительно разнится от состава земной коры, то наблюдения над землетрясениями приводят нас к убеждению, что постепенного перехода от земной коры к ядру, благодаря увеличивающемуся содержанию железа, не существует.

Мы знаем, что глубины земли, вследствие давления лежащей выше коры, находятся не в жидком, а в сталеобразно-твердом состоянии, которое, правда, можно назвать скрыто жидким ввиду того, что при прекращении давления оно тотчас же перешло бы в жидкое состояние.

Наблюдение над скоростью распространения, отклонением и отражением сейсмических волн показывает, что внутри земного шара существует две так называемых поверхности перерыва, на которых изменение свойств вещества перестает быть постепенным, по мере возрастания глубины, но происходит внезапно — скачком.

Эти поверхности, отмеченные впервые Wiechert[1], лежат, по новейшим данным, на глубине 1 200 и 2 900 *м*. Земля следовательно, состоит из шара с двумя концентрическими оболочками. Ядро 3 500 *км* в диаметре (16% всего содержания земли) имеет удельный вес 9,6 внутренняя оболочка толщиной в 1 700 *км* (39% всего содержания земли) имеет удельный вес 5,6. Внешняя оболочка имеет толщину в 1 200 *км* (45% всего содержания земли) и удельный вес, равный 2,9. Gutenberg принимает удельный вес равным 11, 4,7 и 3,5, т. е. считает внутреннюю оболочку значительно более легкой, а внешнюю и ядро значительно более тяжелыми. Имеется еще и третья поверхность перерыва, расположенная очень близко от поверхности земли на глубине от 60 до 120 *м*. На ней лежит граница между кислыми породами, которые плавают в виде пласта на основной магме, обладающей большим удельным весом и более легкоплавкой. Принятие предположения о плавании наружного слоя земной коры на более тяжелом, но более подвижном основании, принятие понятия так называемой изостазии играют в современной геологии важную роль, и с его помощью можно найти объединяющее объяснение многих довольно отдаленных геологических и геофизических явлений.

Горные породы, которые мы наблюдаем на земной поверхности, принадлежат, конечно, большей частью тем кислым массивам, на которых мы живем, и только местами находим мы глубинные основные породы в трещинах, каналах вулканов или в виде лавовых покровов, лежащих на легких пластах, залегающих как среди них, так и на них. Значит, если даже средний удельный вес знакомых нам пород будет равняться 2,7, то мы все же должны будем допустить, что в составе наружной оболочки глубиной до 1 200 *км* преобладающее участие принимают более тяжелые силикатные породы; таким образом, можно будет объяснить, почему удельный вес всей этой зоны равен 3,5.

Гипотезы

Наличие поверхностей перерыва и их примерное положение установлены твердо, что же касается химической природы земного ядра и обеих оболочек, то здесь мы можем высказывать только

[1] Wiechert. Ueber die Massenverteilung im Inneren der Erde. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1897, S. 221.

предположения. В своих более ранних работах Washington[1] исходил из того факта что в общем наиболее редкими элементами в известных нам частях земной коры являются те, которые имеют более высокий атомный вес. Для благородных металлов это положение устанавливается чрезвычайно просто. Washington предполагает, что редкость элементов, обладающих высоким удельным весом, вызывается тем, что они под влиянием силы тяжести сконцентрировались внутри земного шара. Он предполагает, следовательно, что по мере углубления к центру земли можно было бы установить постепенный переход к все более богатым железом силикатам, а затем и к металлическому железу. Он допускает, что дальше идут сплавы железа с тяжелыми металлами более высокого атомного веса и что, может быть, за ними следуют массы почти чистых благородных металлов. Большую распространенность в земной коре железа, по сравнению с благородными металлами, он считает доказательством того, что металлическое железо лежит ближе к поверхности земли, чем, например, такие металлы, как золото и платина. Он указывает на то, что вряд ли металлическое железо встречалось бы хотя и редко в изверженных породах, если бы железное ядро лежало так глубоко под наружной оболочкой земной коры. Из установленных при помощи геофизических методов поверхностей перерыва он допускает существование только одной — нижней, расположенной, примерно, на глубине половины земного радиуса, и склонен связывать ее с границей между железом и ядром, состоящим из благородных металлов. Соответственно с этим он различает петрогенные элементы наружной части земли и металлогенные элементы земного ядра, причем железо причисляется им еще к первым. Во всяком случае, тогда нельзя провести ясной границы между этими двумя группами элементов по какому-нибудь определенному атомному весу; в основных рядах каждой группы периодической системы петрогенные элементы достигают часто очень больших атомных весов в то время как в смежных рядах металлогенные элементы доходят до сравнительно низких атомных весов. (Cu, атомный вес 63,3, ясно выраженный металлогенный; Hf — 178, еще ясно петрогенный элемент).

Этой ранней гипотезе Washington противоречат данные исследования метеоритов. Спектральный анализ космических металлических тел и большое сходство каменных метеоритов с горными породами земли доказывают нам, что мировые тела по своему составу очень близки к составу земли. Если бы ядро земли действительно состояло из благородных металлов, то мы должны были бы иногда находить метеориты, состоящие из благородных металлов или из богатого ими железа. Кроме того, земное ядро должно было бы иметь тогда значительно более высокий удельный вес, чем 9,6 или даже 11.

---

[1] H. S. Washington. The Chemistry of the Earth Crust. Franklin Inst. Journ. **190**, 781, 1926.

Tammann[1] строит свою гипотезу, принимая существование внутри земли *двух* поверхностей перерыва. Он исходит из того, что расплав силикатов, содержащий мышьяк и серу, а также избыток металлов, перед застыванием разделился на три резко разграниченные друг от друга жидкости. Вверху отделяется более легкий по удельному весу шлак — расплав преимущественно силикатов легких металлов. Ниже идет «штейн» — смесь сульфидов и арсенидов тяжелых металлов, и в самом низу располагается «королек» — слой, состоящий из смеси расплавленных самородных металлов. Разделение отдельных элементов на такие три слоя, которые легко можно проверить на опыте, уже давно известно металлургам. Tammann принимает, что две поверхности перерыва в земном шаре соответствуют двум плоскостям, составляющим границу: между корольком и штейном и также штейном и шлаком. Такое предположение заставляло бы допустить, что весь средний слой земного шара, т. е. 39% земной массы, состоит преимущественно из сульфидов. Это опять противоречит данным, полученным от изучения метеоритов. Объем среднего слоя в 2½ раза больше объема ядра и, в таком случае в земной атмосфере должно было бы встречаться в 2½ раза больше сульфидных метеоритов, чем железных. Если бы даже, как уже было упомянуто на стр. 20, большая часть железного колчедана выгорала при прохождении метеоритов через атмосферу, то все же можно было бы значительно чаще наблюдать случайно сохранившиеся сульфидные метеориты и находить то здесь то там остатки их в виде космической пыли окиси железа, если бы их было действительно в 2½ раза больше железных метеоритов.

Молчаливая предпосылка о существовавшем раньше расплавленно-жидком состоянии земного шара, из которой здесь исходит Tammann, является, повидимому, совершенно обоснованной. Различные новейшие теории происхождения земли, особенно планетозимальная теория Chamberlin, правда, не принимают этой гипотезы. Однако, именно тот бесспорный факт, что во внутренней части земли скопились массы с большим удельным весом, показывает, что раньше существовала бóльшая подвижность земной массы, чем теперь, откуда наиболее естественным заключением является предположение о расплавленно-жидком состоянии. Хотя Herlinger[2] и указывает на возможность разделения внутренних частей земли в результате случайных местных расплавлений, вызванных образованием тепла от радиоактивных процессов, вряд ли, однако, можно допустить, чтобы таким путем могло произойти настолько резкое разделение, чтобы оно могло привести к образованию поверхностей перерыва.

---

[1] G. Tammann. Zur Analyse des Erdinnern. Z. anorg. Chem, **131**, 96, 1923 и **134**, 269, 1924.

[2] Herlinger. Ueber die neuere Entwicklung der Geochemie. Fortschr. der Min. u. s. w. **12**, 281, 1927.

Мы обязаны V. M. Goldschmidt[1] наиболее точной и продуманной во всех деталях картиной состояния внутренности земли. Goldschmidt также исходит из положения, что земля находилась некогда в расплавленно-жидком состоянии и что обе поверхности перерыва соответствуют происшедшему еще в жидком состоянии разделению на силикатную оболочку, сульфидную зону и металлическое ядро, но считает, что в сульфидной зоне присутствуют также значительные количества окислов металлов. Goldschmidt сделал попытку установить опытным путем, к какой из этих трех зон присоединяются отдельные элементы при остывании расплава, состоящего в основном из силикатов кальция, магния и железа, сернистого железа и металлического железа. Соответственно с этим он разделил элементы на сидерофильные, халькофильные и литофильные, к которым присоединяется еще четвертая группа атмофильных, скопляющихся преимущественно в воздушной оболочке.

Сидерофильные: Ni, Co, P, C, Mo, Pt и большинство металлов платиновой группы.

Халькофильные: Se, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Ag, Au, Pd, Hg, Ga, Zn, Tl.

Литофильные: O, Si, Ti, Zr, Th, F, Cl, Br, J, B, Al, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Ca, Mn, W, U, Sn, а также Sc, Y и другие редкие земли.

Атмофильными элементами являются: H, N, He, Ne.

Геохимическое понятие халькофилии должно оцениваться несколько различно в зависимости от того, идет ли дело о сродстве элемента к сере при отсутствии кислорода или в его присутствии, т. е. до известной степени в конкуренции с кислородом. Мы находим марганец и кальций в земной коре только в окисленных соединениях, в то время как железо часто встречается в виде сульфида. В метеоритных же самородных железных массах весь присутствующий Mn и Ca связаны в виде ольдгамита (CaS + MnS), в то время как только небольшая часть железа присутствует в виде троилита (FeS). Следовательно, при недостатке кислорода сродство Ca и Mn к сере больше, чем у железа, в присутствии же кислорода — наоборот.

Несколько иначе, чем Goldschmidt, рассматривает Skappel[2] отделение сульфидной фазы от силикатной фазы, с одной стороны, и от металлической, с другой стороны. Он считает, что литофильные и халькофильные тенденции отдельных элементов сами по себе не играют исключительной роли, но подчиняются условиям общей обстановки. Skappel указывает на содержание CaS (ольдгамита) в метеоритных троилитах и предполагает в сульфидной оболочке присутствие также сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. Очень важно установленное Skappel обстоятельство, что дело

---

[1] V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I. Videnskap. Selskapets Skrifter, 1922. № 11.

[2] Skappel. Contribution to the Study of Geochemical Laws etc. Norsk. Geol. Tidskrift 1926, стр. 239.

идет не о кристаллизационной диференциации, но о разделении in liquido (в жидком состоянии).

Разделение элементов на 4 класса, данное Goldschmidt, однако, далеко не совершенно, так как иначе мы встречали бы на поверхности земли только литофильные и атмофильные элементы. Причиной такого несовершенного разделения является прежде всего избыток железа, так что сульфидные массы, весьма вероятно, состоят в основном из сернистого железа, к которому примешаны другие элементы, а в силикатной оболочке большую роль играют еще силикаты железа. Нет ничего невероятного в том, что этот избыток железа является характерной особенностью средних планет нашей солнечной системы, к которым принадлежат также и метеориты, что, следовательно, в солнечной системе имеет место такое же разделение в большом масштабе, и что в солнце и в близких к нему планетах преобладают элементы с большим удельным весом, а в планетах внешних зон — с меньшим.

Этому соответствуют удельные веса средних планет, вычисленные на основании их объема и силы тяготения, вызывающей отклонение других планет [1].

Меркурий	уд. в.	8,0
Венера	„ „	5,0
Земля	„ „	5,5
Марс	„ „	4,2
Юпитер	„ „	1,4
Сатурн	„ „	0,9

потом, конечно,

Уран	уд. в.	1
Нептун	„ „	1,5

Разделение земных элементов на 3 зоны не может быть совершенным еще и потому, что для каждого элемента наступает состояние равновесия. Так, например, отделение никеля, содержащегося в расплаве $Fe — Mg — S — SiO_2$ (с избытком железа) ни в коем случае не протекает таким образом, что весь никель переходит в выделившийся в виде металла избыток железа. Согласно с опытными данными, из расплава с 3—4% содержанием никеля 8% Ni переходит в расплав железа, 1—4% Ni — в сульфидный расплав и 0,05% Ni в силикатный расплав (сравни схематическое изображение по Goldschmidt на стр. 26).

Случайные движения расплава будут, конечно, механически увлекать части сидерофильной зоны, с одной стороны, и литофильной, с другой стороны, в халькофильную зону и обратно — халькофильные части в обе смежные зоны.

[1] Несколько уклоняющаяся от этого плотность Венеры зависит, вероятно, от того, что мы прибавляем к ее объему также и объем ее очень плотной и мощной атмосферы, через которую не проникает наш взгляд. Наружные планеты, может быть, потому относительно более плотны, что их небольшая масса не могла воспрепятствовать улетучиванию в мировое пространство элементов с небольшим атомным весом.

Первоначальная смесь

Ванадий	0,01%
Железо	50%
Никель	3—4%
Медь	1%
Цирконий	0,003%

Железный расплав

V	Ноль
Fe	90%
Ni	8%
Cu	0,02%
Zr	Ноль

Сульфидный расплав

V	Ноль
Fe	60%
Ni	1—4%
Cu	2—4%
Zr	Ноль

Силикатный расплав

V	0,03%
Fe	7%
Ni	0,05%
Cu	0,01%
Zr	0,01%

Более старые кристаллизации силик. расплава

V	0,1%
Fe	20%
Ni	0,15%
Cu	Ноль
Zr	0,005%

Сульфидное выделение из силикатного расплава

V	Ноль
Fe	60%
Ni	2%
Cu	2%
Zr	Ноль

Остаточная рекристаллизация силикатного расплава

V	Ноль
Fe	1%
Ni	Ноль
Cu	0,00x%
Zr	0,1%

Основные кристаллизации силикатного расплава

V	0,01%
Fe	4%
Ni	0,01%
Cu	Ноль
Zr	0,005%

Развитие некоторых характерных сидерофильных, халькофильных и литофильных элементов в содержащем серу силикатном расплаве, по V. M. Goldschmidt.

Халькофильную зону ни в коем случае нельзя представлять себе как чистую сульфидную магму (см. стр. 24), поэтому Goldschmidt принимает также и для средней зоны сульфидно-окисный состав. Насколько широко распространены наряду с сульфидами и окислы зависит от неизвестной нам концентрации кислорода в этой зоне. Возможно, что кислород в большей своей части связан с железом по формуле Fe_3O_4 (магнетит).

Хром может играть значительную роль в окисно-сульфидной зоне. Он охотно образует с железом сравнительно бедную кислородом двуокись $FeCr_2O_4$ (часто встречающийся минерал — хромит) Кроме того, нам известны, например, исключительно богатые хромитом метеориты из Long Island (Лонг Эйланд), которые может быть, соответствуют нижним, близким к железу частям окисно-сульфидной оболочки. Незначительные количества закисных ортосиликатов безусловно содержатся в окисно-сульфидной зоне (следовательно, SiO_2 не совсем исключена из нее), кроме того, мы смело можем допустить значительное содержание TiO_2 в форме титанатов тяжелых металлов.

Рис. 3. Различные зоны земного шара. 1 : 200 000 000

Было даже высказано предположение, что средняя зона земного шара не очень значительно отличается от наиболее основных частей литосферы, которую в этом случае благодаря ее составу из силикатов магния (богатых железом) обозначают названием «Sima», поэтому нижняя ее часть, очевидно, еще более богатая железом, была названа «Fesima», причем, однако, здесь слог Si вряд ли можно назвать руководящим, а слог ma (указывающий на содержание магния), без сомненья, не обоснован. Дальнейшее подразделение, определяющее верхние части средней зоны как Crofesima, а нижние, смежные с никелево-железным ядром, как Nifesima, — совершенно обосновано (если под понятием «Sima» подразумевать не силикат магния, но только очень основной расплав) (рис. 3). Несомненно, что внутри отдельных зон происходит постепенное изменение в смысле увеличения их удельного веса, однако, также несомненно, что на поверхностях перерыва происходит внезапное (в виде скачка) изменение химических и физических свойств, которое может быть объяснено только расслаиванием в жидком состоянии (ликвацией). Niggli (Fennia, т. 50) оспаривает правильность предположения Tammann о существовании сульфидной оболочки, указывая, что верхний перерыв, расположенный на глубине 1 200 *км*, выражен не очень определенно, и что согласно закону действия масс силикатная оболочка должна была бы содержать

гораздо больше серы, если бы действительно в средней зоне находились такие огромные массы сульфидов. Однако, что-нибудь подобное разделению на королек, штейн и шлак должно было иметь место, и средняя зона не может быть просто сильно основным шлаком, но должна быть образованием, родственным штейну металлургов.

H. Washington [1], исходя, правда, из несколько другого положения поверхностей перерыва и считая толщину обеих оболочек равной 1 600 и 1 400 *км*, а радиус ядра равным 3 400 *км*, сделал в 1925 г. попытку вычислить процентное содержание важнейших элементов для всей земной массы. При этом он принимает удельный вес ядра равным 10, благодаря чему в нем оказывается заключено 27,3% всей массы земли; удельный вес внутреннего слоя он принимает равным 8,0 (в его нижней части) и 5,8 в верхней, таким образом, что в нем заключен 31% массы земли. Собственно силикатная оболочка имеет, по его мнению, в большей своей части удельный вес наиболее бедного кремнекислотой из всех известных нам магматических пород перидотита (главным образом, состоящего из Mg—Fe — ортосиликата), т. е. 4,0. Только для самой внешней оболочки (60 *км*) он принимает удельный вес, равный 3,2 (базальт) и до 2,8 (гранит). Исходя из этих предпосылок, он получает следующий средний состав всей земли (в %):

Fe	39,76	Al	1,79	P	0,11
O	27,71	S	0,64	Mn	0,07
Si	14,53	Na	0,39	C	0,04
Mg	8,69	Co	0,23	Ti	0,02
Ni	3,16	Cr	0,20		
Ca	2,52	K	0,14		

Более редкие элементы здесь не приняты во внимание (сумма веса приведенных здесь составляет 100%), они мыслятся как незначительные примеси к элементам, указанным выше. Как видно из всего изложенного, вычисление химического состава всей земли является вообще весьма гипотетичным.

[1] H. Washington. The Chemical Composition of the Earth. Amer. Journ. Science. 1925, стр. 356.

II. ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ

1. Причины геохимических перемещений

Выше мы указали на то, что перед застыванием земного шара (или же как следствие все повторяющихся местных расплавлений) элементы грубо разделились на 3 зоны, т. е. переместились под влиянием силы тяжести земной массы, максимум которой, конечно, лежит в центре земного шара. Мы допустили вероятность того, что и в пределах этих трех разделенных поверхностями перерыва зон имеет место постепенное изменение плотности вещества.

Хотя наружная из этих трех зон — силикатная оболочка — и имеет мощность в 1 200 *км*, а нам более или менее хорошо известны только верхние 16 *км* (сравни стр. 13), но мы все же можем составить себе более полное представление о строении и процессах, происходящих в этой зоне благодаря тому, что, изучая верхние ее слои, мы до некоторой степени знакомимся с физическими свойствами силикатов и с их поведением при плавлении (повышении температуры) и повышении давления.

Мы знаем, что большие естественные потоки расплавленных силикатов магмы изверженных горных пород имеют тенденцию разделяться на бедные кремнекислотой железисто-магнезиальные силикаты и на богатые кремнекислотой щелочные силикаты, на так называемые основные и кислые магмы (причем, однако, не происходит расслаивания в жидком состоянии). Вероятно и здесь действует сила тяжести. В расплаве прежде всего выкристаллизовываются избыток окиси железа и железисто-магнезиальный ортосиликат (оливин), образовавшиеся кристаллы опускаются в больших резервуарах магмы, но, достигая более глубоких и более горячих зон, опять расплавляются. Опустившиеся окислы соединяются с имеющимся здесь внизу избытком кремнекислоты, не связанной в ортосиликатах и, таким образом, в нижних слоях постепенно образуется зона ортосиликатов железа, магния и отчасти кальция вместе со многими окислами. Наверху благодаря удалению упомянутых трех элементов скопляются алюминий, щелочи и кремнекислота, последняя, прежде всего, до образования метасиликатов, а затем уже в свободном состоянии. Следы серы, еще имеющиеся в силикатной магме, образуют сульфиды, особенно сульфиды железа и никеля, которые в виде отдельных капелек также опу-

скаются в глубины, богатые основаниями. Выделение из магмы окислов и ортосиликатов называют первичной кристаллизацией.

H. Washington (l. c.) называет основные магмы, образовавшиеся благодаря опусканию тяжелого богатого железом ортосиликата, перидотитовым слоем. Несмотря на свое первоначально более раннее выделение, верхние, богатые известью и уже содержащие небольшое количество алюминия части основного нижнего слоя, по своему химическому составу соответствующие примерно базальту, и которые H. Washington поэтому выделяет из своего перидотитового слоя в особый базальтовый слой [1], более легкоплавки и особенно в расплавленном состоянии более подвижны, чем лежащий на них метасиликат алюминия. Эти легко подвижные основные глубинные магмы обозначают словом Sima (силиций + магний). Лежащий на ней в виде более твердой и менее подвижной коры слой богатых алюминием метасиликатов называют Sial или Sal (силиций + алюминий). В глубинной «Sima» часто происходят расплавления; лежащий на ней затвердевший «Sial» теряет поддержку и разламывается на глыбы, которые свободно, хотя и плотно примыкая друг к другу, плавают на «Sima». Тогда глыбы, ставшие благодаря эрозии более легкими, поднимаются, а ставшие благодаря накоплению осадков более тяжелыми опускаются, и это приводит к охватывающим обширные пространства большим движениям земной коры (их называют явлениями, происходящими по законам изостазии). Боковое давление глыб друг на друга, вызванное или сжиманием остывающего земного шара (мнение H. Stille), или наклонным положением и взаимным давлением по краям (мнение H. Quiring), или же течениями на глубине (взгляд Schwinner и H. Cloos), приводит к нагромождениям, образованию складок, к горообразованию.

Но рассмотрение этих явлений выходит за пределы задач, поставленных настоящей книгой. Для нас важно, что на очень незначительной глубине образуется еще одна поверхность перерыва — нижняя плоскость плавающих глыб—«Sial». Есть основание предполагать, что она располагается на глубине 50—60 *км*, кроме того, существует предположение, что под большими океанами «Sima» подходит очень близко ко дну моря и располагается на указанной глубине только под материками. Таким образом объясняют избыток тяжести под океанами и полученные путем вычислений дефекты тяжести материков.

В более глубоких частях «Sima» господствует огромное давление лежащих выше слоев и поэтому в этих зонах при застывании выкристаллизовываются и остаются стабильными совсем другие минералы, чем те, которые мы наблюдаем в наших хорошо известных, близких к поверхности, глубинных породах. Там господствует

[1] Niggli (Fennia, t. 50) указывает на то, что этот базальтовый слой по своему химическому составу, повидимому, соответствует мощным подводным потокам базальта (типа Island Faroer), а не базальтовым жилам и куполам материков или базальтам вулканических островов.

стремление к образованию минералов с наименьшим молекулярным объемом. Мы знаем такие *ассоциации минералов*, прежде всего, в горных породах, называемых эклогитами. В них анортит ($CaAl_2Si_2O_8$) + оливин (Mg_2SiO_4) заменяются богатыми магнием пиропами (гранатами) [$(MgCa)_3Al_2(SiO_4)_3$], а авгит [$(CaMg)SiO_3$ + + альбит ($NaAlSi_3O_8$)] — пироксенами с примесью молекул жадеита [$NaAl(SiO_3)_2$] и хлормеланита, чем *достигается* экономия объема до 20 %. Поэтому Goldschmidt высказывает предположение, что нижние части литосферы, начиная с глубины в 100 *км*, состоят из пород, близких к эклогиту, с удельным весом 3,5—4. Во всяком случае, мы находим большинство эклогитов в кристаллических сланцах, где они, вероятно, образовались *позднее* из известково-магнезиально-железистых силикатов в результате метаморфизма, вызванного давлением. Но нам известны также близкие к эклогитам породы, встречающиеся в виде включений в вулканических продуктах взрывов алмазоносных кимберлитов. Материал, образующий эти кимберлиты, должен происходить из очень больших глубин, как это доказывает нахождение в нем алмаза, образование которого обусловлено давлением в 300 000 *ат*, соответствующее глубине в 100 *км*. Eskola [1], еще до Goldschmidt, также считал, что значительная часть эклогитов не являются метаморфическими породами в узком смысле, но что они представляют собою первичные изверженные породы, застывшие в условиях громадного давления.

Прежде чем приступить к описанию отдельных случаев перемещения элементов, следует вспомнить еще об одном процессе разделения, имеющем место при выкристаллизовывании «Sial», т. е. богатой щелочами алюминиевой металосиликатовой магмы. Наряду с K, Na, Al и SiO_2 Sial силикатной магмы содержит, конечно, еще большое количество других элементов, остатки не опустившихся сульфидов и, прежде всего, воду, углекислоту, фтор, бор и иногда присутствующий избыток SiO_2. При выкристаллизовывании метасиликатов все, что не может войти в состав кристаллов, что сохраняет при температуре кристаллизации расплавленно-жидкое или газообразное состояние, останется в виде остаточной магмы или, при наличии большого количества воды, в виде остаточного раствора, а частично даже в виде паров. По окончании так называемой главной кристаллизации этот остаток выделится в трещинах и пустотах уже застывшей горной породы. Он проникнет также в соседние с магмой породы, где между ними будут происходить реакции, или же будет заполнять имеющиеся в них пустоты. Он может также достигать поверхности и обнаруживаться в виде вулканических газообразных выделений или в виде терм.

Все выделения остатка магмы называют остаточными кристаллизациями. В зависимости от того, попадает ли данный элемент в первичную кристаллизацию, в главную кристаллизацию или

---

[1] P. Eskola. On the Eclogits of Norway. Videnskap Selskapets Skrifter. Mat. nat. 1921, № 8.

в остаточную кристаллизацию, он будет отлагаться в различных частях земной коры (сравни стр. 26).

Однако, граница между главной кристаллизацией и остаточной не всегда достаточно резка. По мере того как выделяются метасиликаты и алюмосиликаты главной кристаллизации, остаток становится все богаче водой, углекислотой, фтористыми соединениями, боратами и другими летучими элементами, благодаря чему существенно изменяются физические свойства и условия застывания остатка магмы. Образуются горные породы, которые, правда, в значительной степени еще состоят из щелочных алюмосиликатов, но богаты элементами, характерными для остаточной кристаллизаци, и их соединениями (например, свободной кремнекислотой).

2. Процессы геохимического распределения элементов

Если при разделении земного тела на силикатную оболочку (шлак), сульфидно-окисный слой (штейн) и железное ядро (королек) уже можно установить скопление определенных элементов в определенных зонах под влиянием силы тяжести, то в пределах силикатной оболочки, в результате трех процессов — первичной кристаллизации, главной кристаллизации и остаточной кристаллизации — имеет место гораздо более отчетливое разделение элементов. Мы знаем на основе микроскопического изучения горных пород, а также на основе экспериментальных исследований, что из комплексной силикатной магмы прежде всего выделяются рудные зерна, большей частью магнетит и магнитный колчедан, фосфаты кальция и редких земель (большею частью апатит), окислы титана (титанистый железняк, титанит). Если расплав беден кремнекислотой, т. е. если в нем содержится меньше SiO_2, чем нужно для образования метасиликатов, то прежде всего выделяется ортосиликат железа и магния (минерал оливин), благодаря чему основная масса обогащается кремнекислотой, щелочами, кальцием и алюминием. Если нет достаточного количества магния, что бывает очень редко, то выделяется чистый или почти чистый ортосиликат железа (например гортонолитовая порода в платиноносных областях Южной Африки). Большей частью происходит такое обильное выделение магнитной закись-окиси железа (например, магнетита в сиенитовых породах), что уже одним этим в жидком расплаве устанавливается соотношение окислов, способствующее образованию метасиликатов. Избыток алюминия сверх количества, нужного для образования Ca-, K- и Na-алюмосиликатов, выделяется большей частью при недостатке SiO_2, в виде алюмината магния (шпинель), а в кислых магмах также в виде богатого алюминием магнезиального силиката (гранат).

Более редкие элементы присоединяются к одному из названных выше первичных выделений. Так, титан образует с окисью железа титанистый железняк или ильменит ($FeTiO_3$), минерал, который чрезвычайно часто находят как наиболее раннее выделение в бедных кремнекислотой породах. Хром почти без остатка переходит

вместе с железом в хромистый железняк ($FeCr_2O_4$). С двойным окислом циркония и кремния $ZrSiO_4$, который может выделяться как первичный продукт из расплавов, богатых кремнекислотой, полностью соединяется до последнего времени совершенно неизвестный элемент гафний. Фосфаты церия, которые тоже встречаются только в богатых кремнекислотой породах, захватывают почти все остальные редкие элементы, кроме тория, который иногда образует наряду с ними чистую изоморфную с цирконовым минералом двойную окись тория и кремния ($ThSiO_4$). Вместо фосфатов при наличии соответственных элементов могут образоваться также танталаты и ниобаты (колумбит и др.). Ванадий поразительным образом почти всегда переходит вместе с титаном в титанистый железняк. Только незначительная часть марганца переходит в железные окислы первичной кристаллизации. Сера связывается в магме большей частью в виде магнитного колчедана ($FeS + XS$), а при недостатке железа в виде пирита FeS_2. Этот сульфид выкристаллизовывается не тотчас же, но выделяется еще в жидком состоянии, в виде небольших сульфидных капель, которые иногда соединяются в более или менее значительные массы и которые затем, благодаря своей низкой точке плавления, застывают уже много спустя после окончания главной кристаллизации. При этом они соединяются с большей частью содержащегося в магме никеля. (Более подробно мы скажем об этом при рассмотрении месторождений никелевых руд.) При недостатке же серы, никель переходит в форме силиката (как изоморфная примесь) в ортосиликат магния. При большом количестве серы и небольшом количестве мышьяка, платина, которая может быть в магме, также присоединяется в виде $PtAs_2$ (сперрилит) к выделившемуся в жидком состоянии расплаву сульфидов. При других условиях этот элемент застывает в виде самородного металла, принимая в себя, разумеется, и своих спутников, особенно осмий и иридий, а кроме того, отнимает у магмы некоторое количество металлического железа (содержание железа в сырой платине). Кроме того, как известно, очень редко при высоком содержании железа и низкой концентрации кислорода в основных породах, особенно в базальтах, встречаются выделения железа и в виде самородного металла.

К главной кристаллизации относится выделение наиболее часто встречающихся в природе силикатов. Основным моментом при этом является образование алюмосиликатов, т. е. в первую очередь полевых шпатов. В период главной кристаллизации, помимо них, могут образовываться еще только метасиликаты или соли поликремневых кислот. При температурах, свойственных главной кристаллизации, чистый метасиликат магния существовать не может; может образоваться только диопсид [$MgCa(SiO_3)_2$], основная молекула минералов авгита и роговой обманки. Избыток магния выпадает раньше во время последних фаз первичной кристаллизации в виде оливина (см. выше). Часто оливин, благодаря своей тяжести, опускается и, таким образом, отделяется от магмы, если же этого не происходит, то вновь нередко наблюдается частичное растворение только что об-

разовавшегося оливина — его обратное поглощение. Это явление можно хорошо видеть в большинстве изверженных пород, содержащих оливин, наблюдая как бы изъеденные кристаллы оливина. Его можно объяснить тем, что условия равновесия при более высокой температуре первичной кристаллизации несколько отличны от условий, существующих при более низкой температуре, при которой протекает главнаая кристаллизация.

Диопсид может присоединять к себе небольшие количества алюминия или, точнее, примесь алюмосиликата, благодаря чему получается минерал сложного химического состава — обыкновенный авгит. Только в том случае, если концентрация алюминия в магме соответствует той, какая нужна для образования полевых шпатов (или является меньшей), образуется чистый диопсид, в противном случае — обыкновенный авгит. Более высокие содержания алюминия выделяются, как уже сказано, в период первичной кристаллизации, образуя шпинель и гранат. Недостаток алюминия приводит к образованию мелилита или, при наличии большого количества щелочей, щелочных авгитов, в которых трехвалентный алюминий может широко замещаться трехвалентным железом. Кроме того, все авгиты содержат значительное количество закиси железа, замещающей MgO. При большом содержании в расплаве титана они принимают в себя небольшое количество этого элемента; в состав авгитов может входить также и хром.

При всех наших рассуждениях мы не должны, однако, забывать, что во всех случаях остается в силе закон действия масс. Если мы говорим, что Ti выделяется в виде титанистого железняка в период первичной кристаллизации, то это нельзя понимать буквально. Вернее было бы сказать, что между выделениями первичной кристаллизации и жидким остатком устанавливается равновесие TiO_2, которое зависит от давления, температуры и химического состава остатка; это равновесие построено таким образом, что значительно большая часть имеющегося в наличии титана входит в состав выделений первичной кристаллизации.

Уже во время выделения авгита начинается образование полевых шпатов, для которого необходимым условием является равновесие $Ca + Na + K = Al$ (конечно, в молекулярных процентах). Это равновесие, при условии вхождения алюминия в состав авгитов или образования натриевых авгитов, может строиться и без алюминия. Если имеется избыток K по отношению к Al, то первоначально вместо авгита (или роговой обманки) образуется магнезиальный силикат — биотит, содержащий калий.

Калий образует полевой шпат — ортоклаз, который может принимать в себя ограниченное количество соответственного натриевого полевого шпата в виде альбита. При высокой температуре он может принять в себя много альбита, который затем снова выделяется. Натриевый силикат — альбит и кальциевый алюмосиликат — анортит образуют, как известно, при любых процентных отношениях смешанные друг с другом кристаллы, так что предварительное установление равновесия между Ca и Na не является уже

необходимым условием для их выделения. Каждая молекула K_2O и Na_2O связывают в альбите и ортоклазе по 6 молекул SiO_2. Одна молекула CaO связывает только 2 молекулы SiO_2. Если в магме имеется больше SiO_2, чем это нужно для соединения с присутствующими щелочами, то под конец выделяется свободная кремнекислота, т. е. кварц. Если же имеется недостаток кремнекислоты, то образуются «заместители полевых шпатов» — лейцит, вместо ортоклаза только с 2 молекулами SiO_2 на 1 молекулу K_2O, и нефелин, замещающий альбит с 4, вместо 6 молекул SiO_2 на 1 молекулу Na_2O.

Какие же другие элементы участвуют в главной кристаллизации? Прежде всего, конечно, легкие металлы; рубидий и цезий в виде изоморфных примесей содержащего калий ортоклаза, стронций и барий, как такие же примеси содержащего калий плагиоклаза. Барий имеет, повидимому, также способность образовывать с ортоклазом смешанный кристалл, соответствующий плагиоклазу, т. е. KBa — полевой шпат, соответствующий NaCa — полевому шпату, правда, только с более низким содержанием бария, что доказывается небольшим процентным содержанием Ba, которое мы часто находим в богатых ортоклазом породах, особенно в ортофирах.

Содержание железа в авгите может гораздо более широко замещаться марганцем, чем железо руд и оливина, между тем как никель в роли заместителя железа в период главной кристаллизации совершенно отступает на задний план.

Остаточная кристаллизация охватывает все то, что не выделилось во время первичной и главной кристаллизаций. По мере хода главной кристаллизации, количество воды в магме все увеличивается; скопляются также и другие летучие вещества, главным образом бор, фтор и хлор, и остаток становится все более жидким и отделяется поэтому от уже застывшей главной части. В зависимости от того, в какой стадии происходит это отделение, образуются богатые летучими компонентами частные магмы, которые благодаря своей небольшой вязкости склонны образовывать большие кристаллы, а именно, так называемые пегматиты, или же образуются высококонцентрированные надкритические растворы с большим содержанием растворенных веществ или же, наконец, сравнительно бедные минеральными веществами водные растворы. Содержание H_2O всегда далеко превышает содержание других летучих компонентов. Между крайне богатой водой магмой и крайне богатым минеральными веществами, а затем и бедным этими веществами раствором существуют все переходы. Ошибочное допущение существования между ними какой-то границы неоднократно приводило к неправильным выводам.

Как уже было указано, в остаточные растворы входят элементы H, O, B, F, Cl (вместе с Br и J). Часто в остаточных растворах имеется много SiO_2, что происходит благодаря легкой растворимости кремнекислоты при высокой температуре в воде; в этих растворах находят еще много щелочей и алюминия, так что часто может происходить значительное образование из остаточных растворов

полевых шпатов. Легкие металлы — литий и бериллий, в противоположность K, Ba, Sr, Rb, Cs почти полностью выделяются при остаточной кристаллизации. Далее мы находим в пегматитах, т. е. в богатых газами остатках магмы и в так называемых пневматолитических надкритических остаточных растворах, углерод, молибден, вольфрам, олово и уран.

Остатки тех тяжелых металлов, которые мы вместе с сульфидами и окислами находили в первичной кристаллизации, теперь снова встречаем в остаточной кристаллизации. Согласно с законом действия масс небольшое количество их остается в основной массе магмы после первичной кристаллизации. При главной кристаллизации силикатов у них не было случая выделиться и вот теперь мы находим их сильно сконцентрированными в остаточной кристаллизации.

Продукты первичной кристаллизации имеют, благодаря своему высокому удельному весу, склонность опускаться, так что сульфиды и окислы, если далеко идущие процессы расплавления дают им для этого возможность, могут перемещаться по направлению к окисно-сульфидному слою, к которому они собственно и относятся и от которого они были отделены только благодаря закону действия масс. Продукты остаточной кристаллизации, благодаря высокому содержанию газов, имеют стремление вверх, они поднимаются к атмосфере и гидросфере, но увлекают с собой и тяжелые металлы. Таким образом благодаря неспособности главной кристаллизации принять в себя тяжелые металлы, по образному выражению Goldschmidt, сила тяжести оказывается обманутой в своем действии. То обстоятельство, что технически важные тяжелые металлы вообще встречаются в верхних частях земной коры, должно быть главным образом отнесено за счет этого явления.

3. Закономерности в геохимическом распределении элементов

Мы видели, что процессы распределения элементов в силикатной оболочке широко зависят от изоморфных соотношений. Элементы, которые входят в виде изоморфных примесей в окислы, сульфиды, фосфаты и ортосиликаты первичной кристаллизации, здесь и концентрируются. Элементы, способные образовывать смешанные кристаллы или изоморфные смеси с силикатами главной кристаллизации, исчезают в массе Ca-, Mg-, K-, Na-, Al-силикатов. Все остальное идет в остаточную кристаллизацию, в пределах которой изоморфизм, конечно, тоже играет важную роль.

Возможность изоморфной смеси двух соединений объясняется структурой кристаллов, изученной в последнее время многочисленными минералогами и наглядно представленной F. Rinne[1]. Мы знаем, что в большинстве случаев кристаллы строятся не из молекул, а из атомов, и большею частью именно из ионизированных атомов. Атомы соединены друг с другом в пространственные ре-

[1] F. Rinne. Der Feinbau der Kristalle. Berlin (Borntraeger) 1922.

шетки. Кристалл NaCl состоит не из закономерно соединенных друг с другом хлорнатриевых молекул, но из двух систем ионов Na и Cl, которые так вставлены друг в друга, что каждый ион натрия окружен расположенными на равном расстоянии 6 ионами Cl и обратно каждый ион Cl 6 ионами натрия (рис. 4). В случае углекислого

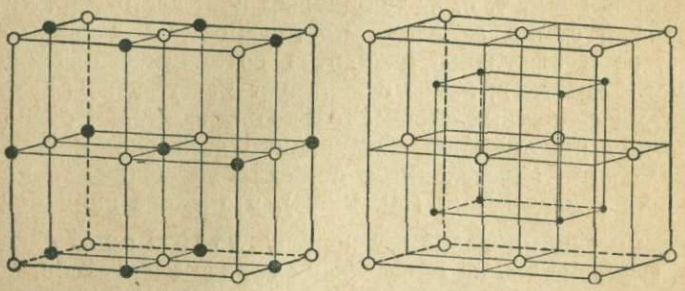


Рис. 4. Кристаллические решетки каменной соли (NaCl) и плавикового шпата (CaF_2).

кальция атомы Ca, одинаковое с ними количество атомов C и в три раза большее количество атомов O закономерно вставлены друг в друга и т. п. Изоморфная примесь NaBr может быть объяснена тем, что внутри решетки NaCl любое количество атомов Cl заменено атомами Br (рис. 5).

Для образования изоморфных смесей необходимо, чтобы замещающий элемент занимал в периодической системе одинаковое положение с соответственным элементом кристалла, в который он входит; долгое время такое условие считалось даже единственным.

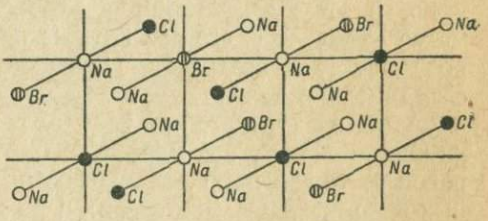


Рис. 5. Кристаллическая решетка NaCl с изоморфно примешанным NaBr.

Строение атома

Химическое сродство двух элементов обусловлено аналогичным строением их атомов. Исследования последних двадцати лет все яснее и определеннее подтверждают и заставляют нас признать, что атом никоим образом не является неделимым простым телом, как это выражает его название «Atom», но представляет собой чрезвычайно сложное образование, составленное из значительно более мелких частиц.

Исследования α-лучей радиоактивных веществ, произведенные Rutherford, показали, что эти лучи, хотя их и должно рассматривать как выбрасываемые частицы, заряженные электроположительно, могут пронизывать атомы постороннего элемента, где они на определенном расстоянии заканчивают свой путь, большей частью

резко отклоняясь. Следовательно, атомы никоим образом не являются компактными массами, но состоят из положительно заряженного ядра и свободно окружающей его оболочки отрицательных электронов (существование последних мы узнаем по катодным лучам и по β-лучам радиоактивных тел). Они находятся в электрически нейтральном, т. е. не ионизированном состоянии, имея заряд ядра, равный сумме зарядов окружающей их электронной оболочки. Ядро и электроны находятся во взаимоотношении, совершенно подобном тому, какое существует между центральным телом и планетами солнечных систем; только они занимают очень маленькую частицу пространства, занимаемого всей системой. Мы знаем по совпадающим определениям, особенно на основании кристаллохимических исследований (см. ниже), что атомы являются образованиями, имеющими величину порядка $x \cdot 10^{-8}$ *см* (x единиц Ангстрема). Основываясь на определении заряда электронов, получают, при помощи основного положения принципа относительности Эйнштейна (масса равна количеству энергии, деленному на квадрат скорости света), что радиус электрона равен $3 \cdot 10^{-13}$, т. е. что радиус электрона равен одной стотысячной радиуса всего атома или что он занимает 10^{-11} часть пространства (одну тысячабиллионную часть), занимаемого атомом. Еще гораздо меньше, чем электрон, составляя почти 1/2000 его объема, будет объем простого ядра, каким мы его видим в атоме водорода, связанным с 1 электроном. Однако, в этом единственном центральном теле сосредоточена вся масса атома, т. е. его вес (точнее сила его инерции). В атоме водорода электрон содержит 1/1833 его массы, вся остальная часть объединена в ядре.

Атом следующего по весу элемента — гелия — имеет два, движущихся вокруг его ядра электрона, но так как его атомный вес равен 4, то его ядро должно состоять из 4 положительно заряженных ядер водорода (протонов), 2 из которых электрически нейтрализуются электронами оболочки, а 2 электронами, содержащимися в ядре, так что окончательный заряд всего ядра будет равняться двум единицам.

Литий, как третий элемент, имеет три электрона и, по сравнению с ядром водорода, тройной заряд ядра, но так как его атомный вес равен 7, то здесь в ядре должно быть заключено 4 электрона. Мы видим, таким образом, что ядро может содержать несколько, а у элементов более высокого атомного веса даже очень значительное количество связанных электронов. Это важно для понимания радиоактивного распада и образования так называемых изотопов элементов. Радиоактивный распад это распад я д р а, в противоположность которому ионизация является отщеплением электронов из о б о л о ч к и. Отрицательно заряженные частицы, отдающиеся при радиоактивном распаде в форме β-лучей, происходят из ядра, конечно, так же, как и частицы при α-излучении радиоактивных тел, которые должны быть признаны чистыми (свободными от электронов) ядрами гелия.

С самых первых дней открытия спектрального анализа, все снова и снова пытаются найти связь между атомным весом, валентностью или другими химическими свойствами атомов и характерными для данного элемента линиями спектра. Напрасно, так как длины волн видимого спектра во много тысяч раз больше размеров атомов и амплитуд колебания вращающихся электронов. Главная линия ртути имеет, например, длину волны, равную 2 536 единиц Ангстрема (*см.* 10^{-8}). Однако, если подвергнуть атомы действию жестких рентгеновских лучей, длина волны которых представляет величину того же порядка, что и радиусы атомов, можно получить поразительные, очень простые отношения между «рентгеновскими спектрами» и химической природой вещества, помещенного на излучающем антикатоде.

Рентгеновские спектры состоят всегда из многих серий линий, но все элементы имеют в основном те же серии, только с возрастанием атомного номера или порядкового числа (номера элемента, расположенного в ряду, построенном в порядке возрастания атомного веса) все линии сдвигаются в направлении уменьшающейся длины волны. При этом корень разности числа колебаний (обратные значения длины волны) прямо пропорционален порядковому числу. Следовательно, по рентгеноспектрограмме мы можем непосредственно узнать, какие элементы содержатся в исследуемом веществе. Мы можем установить, что между двумя известными элементами нехватает еще одного неизвестного, правилен ли найденный при помощи химического анализа ряд атомных весов элементов с очень близкими атомными весами (Ar и K, Co и Ni). При помощи этого метода мы знаем, что Ar предшествует K, а Co Ni, мы знаем, что в ряду редких земель нехватает еще только одного элемента (№ 61), мы знаем, что между Po (№ 84) и Em (№ 86) и этим последним и Ra (№ 88) нехватает еще двух элементов; (на основании периодической системы, мы предполагали, что это должны быть экаиод и экацезий), мы знаем также, что между водородом и ураном существует только 90 других элементов, т. е. всего 92. Оба неизвестных до последнего времени экамангана тем временем определили рентгеноспектроскопическим путем Noddack и Tacke (l. c.). Периодическая система элементов установлена твердо во всех подробностях. Кажущиеся отклонения (атомный вес J < атомного веса Te, атомный вес K < атомного веса Ar) правильно поняты как следствие присутствия смесей изотопов (см. ниже). Периодическая система имеет следующий вид (стр. 40).

Совершенно ясно, что сдвиг линий рентгеновского спектра в сторону уменьшающейся длины волны (возрастающего числа колебаний) при возрастании порядкового числа, находится в зависимости от возрастающего в каждом следующем атоме на одну единицу числа заряда ядра и связанным с этой величиной числом электронов в оболочке. Следовательно, водород имеет один электрон и соответственно с этим один простой положительный заряд ядра, гелий имеет два электрона и два заряда, литий — три электрона и три единицы заряда ядра и т. д. и, наконец, уран имеет оболочку

0	I		II		III		IV		V		VI		II		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
	H 1																
He **2**	Li **3**		Be 4		B 5		C 6			N 7		O 8		F 9			Лантаниды (57—72)
Ne 10	Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14			P 15		S 16		Cl 17			La Ce 57—58
Ar 18	K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25		Fe 26	Co 27	Ni 28	Pr Nd 59—60
		Cu 29		Zn 30		Ga 31		Gl 32		As **33**		Sc **34**		Br **35**			— Sm 61—62
Kr 36	Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		Ma 43		Ru **44**	Rh 45	Id 46	Eu Gd 63—64
		Ag 47		Cd 48		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		J 53			Tb Dy 65—66
X 54	Cs 55		Ba 56		La 57	до		Hf 72	Ta 73		W 74		Re 75		Os 76	Ir 77	Pt 78	Ho Er 67—68
		Au 79		Hg 80		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		— 85			Tu Yb[1] 69—70
Em 86	— 87		Ra 88		Ac 89		Th 90		Pa 91		U 92						Cp Hf 71—72

[1] Иттербий-Альдебараний (Ad)

из 92 электронов, окружающую ядро, имеющее заряд в 92 раза превышающий заряд ядра водорода. Каким же образом тогда достигается периодичность химических свойств элементов?

Основываясь на вычислениях серийных спектров в области видимых и ультрафиолетовых лучей, на упомянутых выше рентгеновских спектрах и на вычислении связанной и освобождающейся при поглощении и испускании световых лучей энергии, N. Bohr[1] построил теорию, которая теперь принимается всеми, так как с ее помощью можно объяснить все известные нам до сих пор факты. Он представляет себе электронную оболочку состоящей как бы из отдельных слоев, которые, находясь некогда в состоянии благородных газов, с химической валентностью, равной 0, т. е. при 2, 10, 18, 36, 54 и 86 электронах, представляют собой замкнутую систему. Если к ней добавляется еще один электрон, то этот последний только слабо с ней связан и атом легко его теряет (т. е. атом легко ионизируется), и элемент имеет тогда в своем ядре один лишний положительный заряд, т. е. он одновалентно положителен. Если же у элемента нехватает одного электрона для образования замкнутой оболочки благородного газа, то этот недостаток пополняется привлечением слабо связанного электрона других элементов. Но тогда атом имеет по сравнению с зарядом своего ядра один лишний отрицательный заряд, т. е. он одновалентно отрицателен. Таким образом, отличаются от атомов благородных газов одновалентные щелочи, с одной стороны, и одновалентные галоиды, с другой. Следовательно, к $He = 2$ относится $Li = 3$, к $Ne = 10$ относятся $Na = 11$ и $F = 9$, к $Ar = 18$ относятся $K = 19$ и $Cl = 17$, к $Kr = 36$ относятся $Rb = 37$ и $Br = 35$, к $X = 54$ относятся $Cs = 55$ и $J = 53$.

Совершенно аналогичны с этим двухвалентные, трехвалентные и четырехвалентные элементы:

$He = 2$	$Be = 4$	$B = 5$	$C = 6$
$Ne = 10$	$<^{+2\,Mg}_{-2\,O}$	$<^{+3\,Al}_{-3\,N}$	$<^{+4\,Si}_{-4\,C}$
$Ar = 18$	$<^{+2\,Ca}_{-2\,S}$	$<^{+3\,Sc}_{-3\,P}$	$<^{+4\,Ti}_{-4\,Si}$
$Kr = 36$	$<^{+2\,Sr}_{-2\,Se}$	$<^{+3\,Y}_{-3\,As}$	$<^{+4\,Zr}_{-4\,Ge}$
$X = 54$	$<^{+2\,Ba}_{-2\,Te}$	$<^{+3\,La}_{-3\,Sb}$	$<^{+4\,Cl}_{-4\,Sn}$
$Em = 86$	$<^{+2\,Ra}_{-2\,Po}$	$<^{+3\,Ac}_{-3\,Bi}$	$<^{+4\,Th}_{-4\,Pb}$

При этом очень ясно выступает двойная природа углерода, который четырехвалентно положителен по отношению к атому гелия и четырехвалентно отрицателен (карбиды!) по отношению к атому неона. Соединения между двумя одновалентными ионами, из кото-

[1] Niels Bohr. Ueber den Bau der Atome. 3. Aufl. Berlin (J. Springer) 1925.

рых один заряжен положительно, а другой отрицательно (например, щелочные соединения галоидов), или между двумя двухвалентными ионами, из которых один заряжен положительно, а другой отрицательно (например, окислы щелочных земель), представляют собой нечто в электрохимическом смысле вполне замкнутое, как двойной атом благородного газа, валентность которого равна нулю. Каким образом в периодической системе достигается образование смежных рядов и триплетов, Bohr представляет себе следующим образом: хотя при увеличивающемся количестве ионов во внешней оболочке атома, т. е. вне последней оболочки соответствующей благородному газу, первый и второй электроны еще к ней прикладываются, последующие же внедряются во внешнюю уже замкнутую оболочку по 4, в триплетах же (FeCoNi, RuRhPd, OsIrPt) по 2, так что количество электронов во внешних оболочках никогда не превышает 2, 4 или 8. Отдельные замкнутые оболочки, соответствующие благородным газам, играют значительную роль при энергетическом вычислении поглощения и испускания. Они находятся в прямой связи с постоянной Plank (теория квантов, количество энергии $h = 6{,}54 \cdot 10^{-22}$ erg. sec). Поглощение и отдача световолновой энергии атомом происходит таким образом, что при прохождении электрона он переходит из одного уровня в другой (испусканию соответствует переход в более глубокий (внутренний) уровень, поглощению — в более высокий внешний)). Отдельные спектры серий, которые называют сериями K, L, M, N, обусловливаются вхождением в так называемые уровни K, L, M, N.

Электроны, окружающие ядро, находятся не в состоянии покоя, но в состоянии чрезвычайно быстрого кругового движения, которое вполне следует закону движений планет Кеплера, но происходит с такой быстротой, что, например, электрон водорода описывает круг вокруг своего ядра $62 \cdot 10^{-14}$ раз (6 200 биллионов раз) в секунду. По Bohr, отдельные уровни представляют собой не шаровые поверхности, но все электроны движутся по сложным путям вперемежку и именно так, что движение в пределах системы одного какого-нибудь пути происходит без увеличения или потери энергии, в то время как переход из одной системы в другую, например, с «трехквантового пути» на «четырехквантовый» или наоборот, соответствует вполне определенному перемещению энергии. Мы поясним на отдельных примерах сложную систему электронов по Bohr (стр. 43).

Теперь остается установить, почему атомные веса элементов не являются точными кратными атомного веса водорода (или $^1/_{16}$ атомного веса кислорода), если $^{1823}/_{1833}$ их массы сосредоточена в ядре, а это последнее состоит из ядер водорода (протонов). Это объясняется изотопическими свойствами элементов, ставшими известными благодаря изучению радиоактивного распада элементов. Химические свойства элементов являются до мельчайших подробностей свойствами электронной оболочки. Атом, электроны которого расположены в оболочке в порядке 2 | 44 | 666 | 8888 | 666 | 22, будет свинцом, совершенно независимо от того, как построено его

Обзор распределения электронов в отдельных оболочках

(По работе Bohr „Ueber den Bau der Atome", основанной на соображениях Kossel Ann. d. Phys. 1916, стр. 229)

	K	L	M	N	
1 H 1 2 He 2					Здесь заполняются одноквантовые пути
3 Li 2	1				Т. е. одновалентный положительный
4 Be 2	2				Т. е. двухвалентный положительный
5 B 2	2 1				NB. Существует две серии двухквантовых путей
6 C 2	2 2				
7 N 2	4 1				Т. е. в отношении неона трехвалентный отрицательный, а в отношении гелия пятивалентный положительный
10 Ne 2	4 4				Здесь заполняется оболочка K двухквантовыми путями
11 Na 2	4 4	1			Опять одновалентный положительный
13 Al 2	4 4	2	1		Аналогично бору, трехвалентен
18 Ar 2	4 4	4 4	4		Здесь пока заполнена оболочка L трехквантовых путей
19 K 2	4 4	4 4	1		Одновалентный
20 Ca 2	4 4	4 4	2		Двухвалентный
21 Sc 2	4 4	4 4 1	2		1 + 2 = трехвалентный
22 Ti 2	4 4	4 4 2	2		2+2=четырехвалентный Эта форма образуется до конца триплета Fe, Co, Ni
28 Ni 2	4 4	6 6 6			Одновалентный

Продолжение

	K	L	M	N	
29 Cu 2	4 4	6 6 6	1		Двухвалентный
30 Zn 2	4 4	6 6 6	2		Трехвалентный
31 Ga 2	4 4	6 6 6	2 1		Здесь пока заполняется оболочка M четырехквантовых путей; продолжается совершенно аналогично
36 Kr 2	4 4	6 6 6	4 4		
46 Pd 2	4 4	6 6 6	6 6 6		В конце второго триплета, совершенно анологично Fe, Co, Ni
47 Ag 2	4 4	6 6 6	6 6 6	1	Совершенно аналогично Cu
54 X 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	Совершенно аналогично Kr, предварительное заполнение оболочки N
55 Cs 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1 Одновалентный положительный
56 Ba 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2 Двухвалентный положительный
57 La 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	2 Трехвалентный положительный В пределах лантанидов оболочка M перестраивается еще раз Трехвалентность внешней оболочки (1 + 2) остается неизменной
71 Cp 2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	2
72 H 2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	2 Четырехвалентность (2 + 2) совершенно аналогичная титану (а также цирконию)
78 Pt 2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	В конце третьего триплета оболочка N построена по той же форме, что и оболочка M, в конце второго и оболочка K в конце первого
86 Em 2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	44 Эманий с типом благородного газа

ядро. Отделить аналитическим путем друг от друга виды свинца с различным построением ядра невозможно. Разумеется изменчивость ядра имеет вполне определенные и притом довольно узкие границы. Во-первых, ядро соответственно с 82 электронами оболочки должно иметь 82 положительных заряда, в противном случае атом свинца будет ионизированным, а ионизация не может превышать четырех единиц. С другой стороны, электронная оболочка вокруг ядра, которое бы существенно отличалось от нормального свинца (атомный вес 207), не могла бы существовать. Радиоактивный распад элементов происходит, как известно, следующим образом: происходит выделение неправильного ряда α- и β-излучений, благодаря которому элемент каждый раз переводится в промежуточный продукт распада различной продолжительности существования или различного периода полураспада («Halbwertszeit»). Из 1 *г* радия благодаря выталкиванию α-частиц через 1580 лет получается $\frac{1}{2}$ *г* эманации, из $\frac{1}{2}$ *г* эманации через 3,85 дня, также благодаря выталкиванию α-частиц, $\frac{1}{4}$ *г* радия *A*, из которого тем же путем через 3,05 мин. получается $\frac{1}{8}$ *г* радия *B*; этот последний благодаря выталкиванию β-лучей через 26,8 мин. превращается наполовину в радий *C* и т. д.

Если элемент выталкивает одну α-частицу, т. е. один чистый атом гелия, то он теряет две единицы заряда ядра. Хотя электронная оболочка атома и остается неизмененной, но ее уже нельзя рассматривать как нормальную оболочку исходного элемента, она является дважды ионизированной оболочкой элемента, отстоящего в системе элементов на два места назад, т. е., например, из одного атома тория, который является 90-м элементом в ряду четырехвалентных элементов, получается дважды ионизированный мезоторий, который двухвалентен и имеет порядковое число 88 (то же число, что и радий), но вследствие выталкивания атома гелия атомный вес тория понизился на четыре единицы (атомный вес He = 4), следовательно, мезоторий имеет атомный вес 232—4 = 228 в то время как построенный совершенно аналогично радий имеет атомный вес 226. Мезоторий и радий — изотопы (элементы, имеющие одно и то же порядковое место). Они отличаются друг от друга своим атомным весом, но так как оба они радиоактивны, то отличаются также временем и характером распада. Распад радия происходит α-излучением в течение 1580 лет наполовину с образованием эманации (благородный газ 1, валентность 0, стоит в системе элементов на 2 места впереди), распад мезория — β-излучением в течение 6,7 лет, наполовину с образованием мезория 2. Легко понять, что в результате β-излучения, которое состоит в выталкивании из ядра отрицательного электрона, относительный заряд ядра повышается на одну положительную единицу. Следовательно, β-излучением каждый атом превращается в (ионизированный один раз) атом того элемента, который *следует* за ним по порядку. Значит мезоторий 2 будет изотопом актиния (порядковое число 89).

Эту закономерность перехода (в результате α- и β-излучений) с одного места периодической системы на другое называют *пра-*

вилами передвижения (Verschiebungsregeln). Поскольку ряд распада передвигается в области малостойких, радиоактивных самих по себе элементов, изотопические свойства еще не играют для химика никакой роли, но они приобретают значение, когда распад останавливается на нерадиоактивном элементе (или вернее сказать на таком элементе, радиоактивность которого неопределима). Свинец, который мы получаем из не содержащего уран свинцового блеска, имеет атомный вес 207, урановый свинец 238—32 = 206, ториевый свинец 232—24 = 208. Следовательно, атомный вес свинца должен колебаться и, отступая от целого числа, иметь различные промежуточные величины, смотря по тому, которые из трех его изотопов и в каком соотношении содержатся в данном препарате. По всей вероятности все элементы подвержены атомному распаду, который, однако, происходит так медленно, что мы не можем его установить. Кроме сильно радиоактивных элементов, от полония (84) до урана (92), такой распад удалось пока установить только для калия и рубидия. Так как почти все элементы имеют изотопы, то мы можем с уверенностью принять, что все элементы обнаруживают радиоактивный распад, хотя в большинстве случаев такой слабой интенсивности, которая не поддается определению.

Строение кристаллов

Выше мы указывали, что изоморфизм зависит от одинакового строения замещающего и замещаемого атомов, и мы находим этому подтверждение в изоморфизме многих солей Na, K, Rb, Cs или Ca, Sr, Ba. Однако, оказывается, и это особенно подчеркивает V. M. Goldschmidt[1], что изоморфизм зависит не столько от одинакового строения электронной оболочки или даже ядра, сколько от почти одинакового атомного объема элементов одних и тех же групп. «Кристалл не взвешивает своих составных частей, но распределяет их в зависимости от количества места, которое они занимают».

Если мы просто вычислим атомный объем из атомного веса и удельного веса элементов, то увидим, что он увеличивается не при возрастании числа электронов или атомного веса, но что он является периодической функцией порядкового числа. Максимальный атомный объем мы находим у легких металлов, минимальный — у триплетов. Тут же обнаруживается простая и ясная зависимость между кривой атомных объемов и геологическим распределением элементов. Атмофильные элементы всегда лежат в верхней части возрастающей кривой, литофильные — в высшей точке и на опускающейся ее части, сидерофильные — в низшей точке, а халькофильные в нижней части нового подъема. Хотя внутри от-

---

[1] V. M. Goldschmidt, в различных местах многократно цитированных работ о геохимических законах распределения элементов.

Сводка в „Kristallbau und chemische Zusammensetzung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1927, s. 1263.

дельных групп периодической системы при возрастании числа зарядов ядра наблюдается всегда небольшое увеличение атомного объема, например Ca < Sr < Ba < Ra, S < Se < Te < Po, но это увеличение очень незначительно, по сравнению с колебаниями в пре-

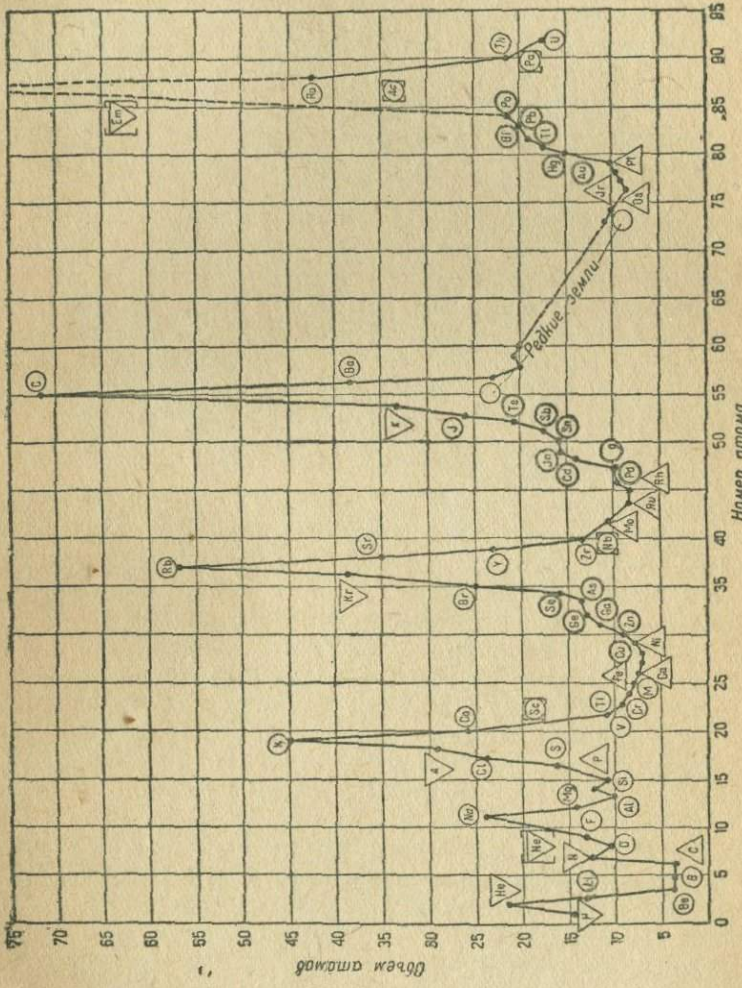


Рис. 6. Кривая атомных объемов и распределение на ней четырех групп элементов.

делах отдельных горизонтальных рядов периодической системы, т. е., другими словами, занимаемое атомом место лишь незначительно увеличивается от последовательного включения внутренних оболочек благородного газа и, прежде всего, зависит от электронов внешних оболочек. Те области порядкового ряда элементов, в которых, по теории Kossel-Bohr, происходит дополнительное построение внутренней оболочки, являются всегда областями ясно выражен-

ного, хотя и медленного сжатия атомного объема (Sc до Ni, Y до Pd). Особенно сильно проявляется это сжатие в той области, где в ряду редкоземельных металлов происходит последующее дополнение не только последней, но и предпоследней оболочки. Это ярко выраженное уменьшение атомного объема, которое Goldschmidt называл «лантанидным сжатием», играет в законах изоморфизма чрезвычайно важную роль. Благодаря ему выравнивается постепенное увеличение атомного объема в отдельных группах, и атомные объемы 3-го и 4-го периода гораздо больше приближаются друг к другу, чем соответственные объемы 2-го и 3-го периодов. Им обусловлены многочисленные изоморфные отношения и связанное с ними совместное нахождение элементов 4-го и 5-го ряда в природе.

Триплет Os, Ir, Pt больше приближается к триплету Ru, Rh, Pd, чем триплеты Fe, Co, Ni, как в отношении изоморфизма, так и в отношении совместного нахождения в природе, Mo и W связаны между собою гораздо теснее, чем Mo и Cr, Nb и Ta стоят друг к другу гораздо ближе, чем Nb и V, Ag и Au соединены между собою теснее, чем Ag и Cu, а Zr и Hf почти неразделимы, тогда как связь между Zr и Ti гораздо слабее; с другой стороны, Th вряд ли был бы так тесно связан с Ce, так как его атомный объем был бы на 10 единиц больше, если бы между этими двумя элементами не попадало лантанидное сжатие.

До какой степени изоморфизм зависит от атомного объема, видно на примере редкого и интересного минерала иттрокальцита, кальцита, в котором одна часть кальция замещена иттрием, хотя этот элемент и не обнаруживает никакого сродства с кальцием. Это необычное изоморфное отношение объясняется тем обстоятельством, что атомный объем иттрия только на несколько единиц отличается от атомного объема кальция. Изоморфные отношения можно изучать гораздо точнее, не сравнивая вычисленных на основании удельного веса атомных объемов, а устанавливая величину занимаемого атомами места, при помощи действительно существующего в кристаллической решетке расстояния между атомами. Значительная часть кристаллов состоит не из атомных, но из ионных решеток и заранее ясно, что радиусы ионов будут отличаться от атомных радиусов, так как их оболочка обнаруживает 1, 2, 3 или 4 недостающих (у катионов) или избыточных (у анионов) электрона.

Величину расстояний в решетке кристалла можно при помощи новейшего метода рентгеновского исследования вычислить с точностью до второго и даже третьего десятичного знака единиц Ангстрёма (десятимиллиардной части миллиметра). По отношению к коротковолновым колебаниям эфира, длина волн которых лежит в пределах порядка величин постоянных решетки, т. е. по отношению к коротковолновым рентгеновским лучам, кристаллы ведут себя как оптическая дифракционная решетка. На этом основаны известные, полученные только в 1912 г. «лауэграммы», которые так поразительно хорошо и точно обнаруживают перед нами внутрен-

нюю симметрию пронизанного рентгеновскими лучами кристалла. Из величины отклонения рентгеновского луча, длина волны которого известна, можно вычислить «расстояние между линиями дифракционной решетки», т. е. расстояние между атомами в кристаллической решетке.

Мы будем считать атомы, прежде всего, шарообразными телами, которые располагаются в кристалле таким образом, что их шаровые поверхности соприкасаются. Мы в праве это сделать, если определим атомный объем, как «сферу действия» отдельного атома в атомной решетке. Тогда расстояния между атомами в кристаллах гетерополярных соединений, например NaCl или MgO, будут равны сумме радиусов обоих соприкасающихся между собой атомов, а в гомеополярных соединениях, например Mg_2, они, конечно, будут равны двойному радиусу, т. е. диаметру атома.

В различных типах кристаллических решеток, которых мы знаем уже множество, расстояние между атомами не всегда в одинаковой мере зависит от радиусов шаров, так как не все решетки соответствуют различным видам наиболее плотного расположения шаров, имеющих две или три различных величины, поэтому существуют решетки соизмеримого и несоизмеримого типа. Постоянные решеток соизмеримого типа приводят к одинаковым радиусам ионов различных элементов, а постоянные решеток несоизмеримого типа — к разным радиусам. Само собой разумеется, что радиусы ионов элементов различной валентности в различных состояниях ионизации совершенно различны, так, например, двухвалентное железо в кристалле $FeCO_3$ имеет совершенно другой радиус ионов (0,83), чем трехвалентное в кристалле Fe_2O_3 (0,67), а разница в радиусе элементов, которые могут быть электроположительными или отрицательными, еще больше: например, радиус ионов двухвалентно отрицательной S в сульфидах равен 1,74, а шестивалентной положительной серы в сульфатах — 0,34 Å.

Goldschmidt со своими учениками провели большое количество измерений и вычислений постоянных решетки и из них вычислили радиусы ионов. L. Pauling[1] вывел те же радиусы ионов теоретически, исходя из атомной структуры и данных волновой механики. В цитированной выше работе Goldschmidt дает таблицу тех и других величин, которые в большинстве случаев довольно близко совпадают. Мы приводим ее здесь, несколько изменив расположение элементов по порядковому числу. (Элементы As, Sb, Bi, Pd, Pt встречаются только в решетках, которые несоизмеримы с элементами, положенными здесь в основу).

Обозрение радиусов ионов дает нам еще гораздо более точное объяснение более глубоких причин изоморфизма и совместного нахождения элементов, чем кривая атомных объемов. Мы находим очень большое приближение радиусов ионов двухвалентного железа (0,83) к радиусам ионов магния (0,78), и нам становится по-

[1] L. Pauling. The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Cruystalls. J. Amer. Chem. Soc. 49, 765, 1927.

Таблица радиусов ионов

по Goldschmidt (эмпирические) и по Pauling (теоретические)

Порядковое число	Элемент	Ионизация	Эмпирически	Теоретически	Порядковое число	Элемент	Ионизация	Эмпирически	Теоретически
1	H	1—	1,27	2,08	40	Zr	4+	0,87	0,80
2	He	0	ок. 1,22	—	41	Nb	5+	0,69	0,70
3	Li	1+	0,78	0,60	42	Mo	4+	0,68	0,66
4	Be	2+	0,34	0,31	44	Ru	4+	0,65	0,63
5	B	3+	—	0,20	45	Rh	3+	0,69	—
6	C	4+	max 0,2	0,15	47	Ag	1+	1,13	1,26
7	N	5+	0,1—0,2	0,11	48	Cd	2+	1,03	0,97
8	O	2—	1,32	1,40	49	In	3+	0,92	0,81
9	F	1—	1,33	1,36	50	Sn	4+	0,74	0,71
10	Ne	0	ок. 1,52	—	51	Sb	(несоизмеримый)		
11	Na	1+	0,98	0,95	52	Te	2+	2,11	2,21
12	Mg	2+	0,78	0,65		Te	4+	0,89	0,81
13	Al	3+	0,57	0,57	53	J	1—	2,20	2,16
14	Si	4+	0,39	0,40	54	X	0 ок. 2,3		
15	P	5+	0,3—0,4	0,34	55	Cs	1+	1,65	1,69
16	S	6+	0,34	0,29	56	Ba	2+	1,43	1,35
	S	2+	1,74	1,84	57	La	3+	1,22	1,15
17	Cl	1—	1,81	1,81	58	Ce	3+	1,18	—
18	Ar	0	1,92	—		Ce	4+	1,02	1,01
19	K	1+	1,33	1,33	59	Pr	3+	1,16	
20	Ca	2+	1,06	0,99	60	Nd	3+	1,15	
21	Sc	3+	0,83	0,81	62	Sm	3+	1,13	
22	Ti	4+	0,64	0,63	63	Er	3+	1,13	
23	V	5+	ок. 0,4	0,59	64	Gd	3+	1,11	
24	Cr	6+	0,3—0,4	0,52	65	Tb	3+	1,09	
	Cr	3+	0,65	—	66	Dy	3+	1,07	
25	Mn	4+	0,52	0,50	67	Ho	3+	1,05	
	Mn	2+	0,91	0,80	68	Er	3+	1,04	
26	Fe	2+	0,83	0,75	69	Tu	3+	1,04	
	Fe	3+	0,67	—	70	Yb	3+	1,00	
27	Co	2+	0,82	0,71	71	Cp	3+	0,99	
28	Ni	2+	0,78	0,69	74	W	4+	0,68	0,66
29	Cu	1+		0,96	76	Os	4+	0,67	0,65
30	Zn	2+	0,83	0,74	77	Ir	4+	0,66	0,64
31	Ga	3+	0,62	0,62	79	Au	1+	—	1,37
32	Ge	4+	0,44	0,53	80	Hg	2+	1,12	1,10
33	As	(несоизмеримый)			81	Tl	1+	1,49	1,44
34	Se	2—	1,91	1,98		Tl	3+	1,05	0,95
35	Br	1—	1,96	1,95	82	Pb	2+	1,32	1,21
36	Kr	0	ок. 2,1			Pb	4+	1,05	0,95
37	Rb	1+	1,49	1,48	83	Bi	(несоизмеримый)		
38	Sr	2+	1,27	1,13	90	Th	4+	1,10	1,02
39	Y	3+	1,06	0,93	92	U	4+	1,05	0,97

нятным частое нахождение изоморфных смесей $FeCO_3$ и $MgCO_3$ в форме анкерита и брейнерита, которые, при образовании метасоматических месторождений железного шпата, играют часто очень незелательную роль.

Радиусы ионов Mg и Ni совершенно одинаковы, поэтому в магме небольшое содержание никеля может в виде изоморфной примеси без остатка войти в железо-магниевые силикаты. Разделение Ni и Mg происходит только в том случае, если при наличии серы, до застывания, выделяется жидкий расплав сернистого железа, так как тогда начинает проявляться халькофилия Ni, в противоположность литофилии Mg. Элемент Be, несмотря на его близкое положение в периодической системе к Mg, никогда не встречается в природе с этим последним и никогда не образует с ним вместе Mg-Be минералов. Причина этого тотчас же видна при изучении таблицы: радиус ионов Be в два слишком раза меньше, чем радиус ионов Mg, почему и исключена возможность совместного участия этих элементов в общей решетке. Величина радиусов ионов Pb (2 +) 1,27 и Sr ~ 1,32 объясняет нам странный изоморфизм солей этих двух таких различных элементов; полным совпадением величин радиусов ионов Rb и Tl можно объяснить их совместную кристаллизацию в солях, что привело в первое время после открытия Tl к ошибочному мнению о его щелочной природе.

Интересно отметить необычайную близость величины радиусов ионов трехвалентных редкоземельных элементов, которой и объясняется то, что эти элементы в химическом отношении, т. е. в отношении их внешней электронной оболочки, совершенно сходные друг с другом, встречаются всегда в теснейшем сообществе и в изоморфных смесях. Если мы возьмем среднее из величин их радиусов, которые уменьшаются по мере увеличения порядкового числа, то мы получим число, почти точно совпадающее с величиной радиуса ионов Y. Так как иттрий встречается значительно чаще, чем другие лантаниды, то понятно, что минералы, содержащие редкие земли, всегда содержат преобладающее количество Y, так что эти элементы иногда называют «иттровыми землями». В то время как относительная частота нахождения составляет семь тысячных процента, частота нахождения иттриевых земель составляет от 0,5 до 0,014 тысячных, за исключением Nd, частота нахождения которого соответствует 1,2 тысячных, и Ce, который встречается в природе не только в трехвалентной форме иттриевых земель, но и в четырехвалентной форме группы от Zr до Th. Радиус его ионов (для Ce 4 +), равный 1,02, показывает нам, что он встречается не с Zr (0,87), а с Th (1,10, по Pauling, 1,02), подтверждение чему мы находим в содержании цёрия в ториевом минерале — монаците.

Элемент, который полностью входит в изоморфные смеси с Zr, мы находим только в конце группы лантанидов — это гафний. Радиус его ионов настолько близок к радиусу ионов циркония, что этот элемент вообще встречается только в виде изоморфных примесей к циркониевым минералам. Несмотря на то, что частота его нахождения составляет 2,5 тысячных процента, т. е. что он вовсе

не так исключительно редок, он был открыт только сравнительно недавно, благодаря тому, что его химические реакции те же, что и у Zr. Goldschmidt говорит, что он (замаскирован) в цирконии, т. е. скрыт как под шапкой-невидимкой. То же можно сказать и о холмии, о том элементе ряда лантанидов, который ближе всего подходит к средней величине радиусов их ионов, и тем самым к радиусу ионов Y, и который был открыт почти последним из всех лантанидов, так как он полностью замаскирован иттрием. Довольно совершенна также маскировка Cs (1,65) и Pb (1,49) калием (1,33). Оба эти элемента не встречаются в природе в самостоятельных минералах, за исключением наиболее удаленного от калия цезия, который находят в очень редком минерале поллуксе [$H_2Al_2Cs_2(SiO_3)_5$] в концентрации, достигающей 32%. Изоморфные отношения этих двух элементов к K все же не так тесны, как это видно из сравнительно большой разницы в величине радиусов их ионов, чтобы аналитику уже давно не удалось отделить их от K; кроме того, оба эти элемента дают настолько характерные спектральные линии, что вопрос об их выделении возник уже давно.

Очень сильно замаскированным элементом является также, как нам показал спектральный анализ, германий. Недавно незначительные количества его, доступные определению только спектроскопическим путем, были снова обнаружены в самых разнообразных веществах [1]. Радиус его ионов (0,44) довольно значительно отличается от радиуса ионов Sn (0,74), поэтому, хотя он и встречается в природе совместно с сульфостаннатами, но образует отдельные от них минералы, «сульфогерманаты». Его широкое распространение в небольших количествах объясняется, вероятно, тем, что радиус его ионов близок к радиусу ионов Si (0,39).

Из полуторных окислов окислы V, Cr, Ti, Fe, Ga, Sc, Al стоят по величине своих радиусов очень близко к трехвалентным катионам, однако, строение предпоследней электронной оболочки первых четырех элементов существенно отличается от трех последних, поэтому существует изоморфная связь между V_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3 и Fe_2O_3, с одной стороны, и между Ga_2O_3, Sc_2O_3 и Al_2O_3, с другой. Четыре первых элемента концентрируются при застывании магмы вместе с Fe_2O_3 в первичной кристаллизации, а остальные три вместе с Al_2O_3 в главной кристаллизации. Радиусы ионов упомянутых 7 элементов очень близки между собой и величина их лежит между 0,57 и 0,67, кроме Sc, который (0,83) несколько удаляется от них. Радиусы ионов B (0,2) и Y (1,06) отличаются от них очень значительно и поэтому B_2O_3 и Y_2O_3 не могут войти ни в первичную кристаллизацию, ни в главную и остаются, как это показывает присутствие борных и иттриевых минералов в пегматитах, в остаточной кристаллизации.

Способ взаимного расположения ионов двух элементов в кристалле двойного соединения, или трех и более элементов в кристалле сложного соединения, т. е. способ построения кристалличе-

[1] J. Papish. New Occurrences of Germanium. Econ. geol. 1928, стр. 660.

ской решетки, зависит, как показал Goldschmidt, от отношения радиусов ионов, анионов и катионов друг к другу, т. е. от частного $R_A : R_X$. Это положение хорошо согласуется с представлением о кристалле как о совокупности шаров. Если мы представим себе маленький шар, который окружен большими таким образом, что эти последние между собой соприкасаются, а маленький лежит во внутреннем, не заполненном ими пространстве, то отношение между их радиусами не должно быть меньше следующих величин.

Число окружающих больших шаров R_x	Расположение больших шаров R_x	Минимальная величина частного радиуса
3	Плоский треугольник	0,15
4	Тетраэдр	0,22
4	Плоский квадрат	0,41
6	Угол октаэдра	0,41
8	Угол куба	0,73

Полное подтверждение этого мы, например, видим в строении кристаллов флюоридов двухвалентных элементов. Если расположить их в порядке возрастания частных их радиусов, то мы находим, что те из них, частное которых $< 0{,}73$, кристаллизуются согласно так называемой рутиловой структуре, а те, частное которых $> 0{,}73$, согласно флюоритовой структуре.

Соединение:	MgF_2	NiF_2	CoF_2	FeF_2	ZnF_2	MnF_2
Частные радиусов:	0,59	0,59	0,62	0,62	0,62	0,68
	Рутиловая структура					
Соединение:	CdF_2	CaF_2	HgF_2	SrF_2	PbF_2	BaF_2
Частные радиусов:	0,77	0,80	0,84	0,95	0,99	1,08
	Флюоритовая структура					

Совершенно соответственно с этим из 16 соединений элементов Mg, Ca, Sr, Ba с O, S, Se, Te частное радиусов $< 0{,}41$ только у MgTe и только это соединение кристаллизуется не по структуре хлористого натрия (поваренной соли), но по так называемой вюртцитовой структуре.

Само собой разумеется, что отдельные ионизированные атомы кристаллической решетки влияют друг на друга силами своего притяжения и отталкивания, ведь именно эти силы связывают атомы кристалла в одно целое и придают ему угловатую форму, в отличие от шарообразной формы капли. Из электрического заряда, расстояния между ионами и их расположения удалось вывести даже такие, казалось бы, отдаленные свойства, как твердость при царапании и сжимаемость кристаллов, причем полученные величины довольно близко совпадают с данными, полученными в результате наблюдений [1].

[1] Более подробно об этом смотри в очень подходящей для введения в атомную физику маленькой книжке M. Born „Der Aufbau der Materie". Berlin (Springer) 1922.

Пространство, в котором нуждается атом, зависит от сил притяжения и отталкивания в решетке, которые различны в зависимости от координационного числа, т. е. от количества находящихся в решетке смежных атомов. При исследовании трех модификаций углерода мы находим, например, три различных величины для атомного радиуса *C*.

В алмазе каждый атом окружен 4 одинаковыми атомами, располагающимися в форме тетраэдра (атомный радиус 1,54 Å). В графите каждый атом окружен 3 одинаковыми атомами, располагающимися на плоскости (атомный радиус 1,42). В аморфном углероде каждый атом связан только с одним, образуя молекулу C_2 (атомный радиус 1,28). В соединениях можно также обнаружить деформирующее влияние электростатических сил окружающих точек решетки на объем иона, при этом ион может терять свою шарообразную форму и могут появляться отклоняющиеся кристаллические решетки. Это деформирующее влияние электростатического поля решетки на электронную оболочку называют поляризацией.

Уже в карбонатах и нитратах расстояния C—O и N—O меньше, чем можно было бы ожидать по объему ионизированных атомов кислорода, в нормальной ионной решетке; это зависит от сильной поляризации аниона O катионом C или N. Может быть даже мы имеем дело с скачком (сравни стр. 42), что указывало бы на то, что между C и O наступает частичная общность электронов, и CO_3 было бы тогда действительно в широком смысле комплексным двухвалентным атомом.

Чрезвычайно сильна поляризуемость у отрицательно одновалентного иода. По величине атома он следует за соседом по периодической системе, благородным газом X, обладающим наибольшим из известных нам ионных радиусов (2,2), благодаря чему иодистый кадмий образует совершенно своеобразную решетку, в которой каждый Cd, правда, окружен в высшей степени симметрично 6 J, но каждый J граничит с одной стороны с 3 Cd. Образуется кристаллическая решетка, состоящая из 3 слоев ионов, из которых средний содержит ионы Cd, а оба наружных по одному слою ионов J. Отдельные, «тройные пакеты» связаны внутри себя и в пределах своего слоя друг с другом интенсивно действующими силами, в то время как между отдельными пачками не действуют почти никакие связующие силы. Таким образом, получается «слоистая решетка», которой соответствует чрезвычайно сильная пластинчатая спайность кристаллических листочков.

Другой интересный случай сильной поляризации в решетке обнаруживается в так называемом типе арсенида никеля у некоторых кристаллов, особенно сульфидов тяжелых металлов. Этот тип очень близко примыкает к типу хлористого натрия (поваренной соли), но взаимное расположение анионов и катионов у них неодинаково; расстояние между атомами значительно меньше, чем это соответствует сумме нормальных радиусов ионов. Повидимому, появляется значительная общность электронов соседних противо-

положных ионов. Одновременно с переходом к этому типу структуры происходит резкое изменение микроскопических свойств кристаллов, они приобретают металлический блеск, и, кроме того, один ион может до известного предела замещать другой (FeS может, например, иметь значительный излишек S). Это указывает на то, что гораздо большее значение имеет положение электронов и ядер друг относительно друга, чем то, принадлежат ли ядра тому или другому иону (состоят ли они из S или из Fe). Тип арсенида никеля появляется вместо типа хлористого натра (поваренной соли), если мы будем двигаться по рядам Ca—Mn—Fe—Co—Ni и O—S—Se—Fe. Все четыре соединения Ca неметалличны, соединения Mn с O, S, Se неметалличны, соединение с Tl металлично, из соединений Fe, Co, Ni неметалличны только соединения с O, а с S, Se, Tl металличны.

Последний шаг в направлении поляризации, т. е. взаимного воздействия электронных оболочек друг на друга посредством действующих снаружи электрических сил, приводит нас к кристаллам самородных металлов. Самостоятельность отдельных атомов здесь почти совсем теряется. Кристалл металла построен как макроскопический «многоядерный псевдоатом», или иными словами — перед нами ядерно-электронная решетка. Haber описывает кристалл металлического натрия как решетку хлористого натра (поваренной соли), в которой места Cl занимают электроны. От этой полной независимости электронов от отдельного определенного ядра и зависит электропроводность металлов и их совершенно различное реагирование на электромагнитные световые волны (отражение от металлов).

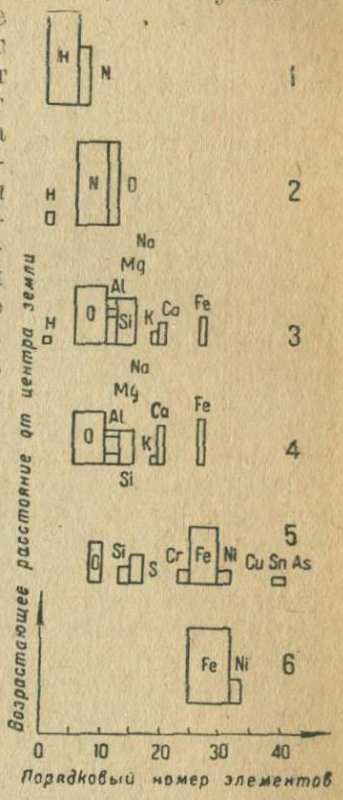


Рис. 7. Графическое изображение химического состава различных зон земного шара.

1. Атмосфера на высоту примерно 85 км; 2. Атмосфера на высоту 1—10 км. 3. Доступная нам часть земной коры; 4. Зона эклогита; 5. Сульфидноокисная зона; 6. Железное ядро.

Суммируя результаты нашего обзора внутреннего строения атомов и кристаллов, мы можем сказать:

Атомный вес каждого элемента, а вместе с ним и его плотность, т. е. степень его склонности притяжению масс, является функцией числа зарядов ядра, периодичности и объема атомов, которыми регулируются изоморфные отношения, и функцией строения электронной оболочки. Исходя из этого, мы можем сказать, что концентрация какого-либо элемента в атмофильной, литофильной, халькофильной или сидерофиль-

ной зоне зависит от свойств его атомного ядра[1], его участие в первичной кристаллизации, главной кристаллизации или в остаточной кристаллизации зависит от строения его электронной оболочки.

Из типичных для внешней оболочки элементов: O, Si, H, Al, Na, Ca, Fe, Mg, K, Ti, C, Cl, P, N, Mn, S, F, Li, Cr, Ba, Ni, V только Ba имеет порядковое число, большее 28 (Ni). Средний атомный вес гидросферы равен, по Niggli[2], 6,2, осадочной атмосферы — 18,8 и изверженных горных пород — 20,8.

Распад атомов и относительное распространение

Бросается в глаза, что в большинстве случаев те элементы, атомный номер которых соответствует четному числу, распространены гораздо больше, чем соседние с ними нечетные (правило Harkins). По вычислениям Goldschmidt это можно совершенно ясно установить на редкоземельных элементах (сравни таблицы на стр. 15 и 16). Из элементов, имеющих нечетное порядковое число, чаще встречаются только Na, Al и K. В наиболее распространенных соединениях число электронов молекулы почти всегда четное. Vinassa[3] показал, что 94% земной массы состоит из молекул с четным числом электронов. В связи с этим следует обратить внимание, что английский физик Rutherford при своих интересных опытах по расщеплению атомов при помощи *x*-лучей, получал положительные результаты только у элементов с нечетным числом ядер. Следовательно, четные элементы построены прочнее, чем нечетные.

Если допустить, что в течение астрофизических отрезков времени все атомы находятся попеременно в состоянии распада и построения, то совершенно естественно окажется, что материя будет дольше находиться в более стабильном состоянии у четных атомов, чем в соседнем с ними подвижном состоянии нечетных, или, как говорит Schneiderhöhn[4], что период (в смысле радиоактивного полураспада элементов) в среднем больше у четных элементов, чем у нечетных. То, что до сих пор не найден экацезий (элемент 87), зависит, может быть, только от его очень сильного радиоактивного распада. Его полураспад продолжается всего лишь несколько ча-

[1] Сравни графическое изображение (рис. 7) относительного распространения важнейших элементов в различных слоях земной коры, на котором ясно видно увеличение количества элементов более высокого порядкового числа, по мере перехода к более глубоким зонам. Изображение построено согласно сводке S. Rösh. Unsere heutigen Kenntnisse von der Tiefengliederung der Erde в „Naturwissenschaften", Jg. 12, S. 868.

[2] P. Niggli. Geochemie und Konstitution der Atomkerne. Fennia, Bd. 50, № 6.

[3] Vinassa. I costituenti degli involucri terrestri. Rendic. Accad. Lincei 1927, стр. 229, 6a.

[4] H. Schneiderhöhn. Lagerstättenkunde auf geochemischer Grundlage Glückauf, 1926, H. 7.

сов, и потому его очень трудно уловить в природе. Даже при исключительно точных атомно-физических измерениях, применявшихся O. Hahn [1], его полураспад слишком мал и его существование пока еще не может быть доказано. Действительно, как это теперь всеми признано, при астрофизических явлениях надо считаться с идущим очень далеко распадом атомов. Эти явления описаны в очень смелой, но ясной концепции Russel [2].

Звезды представляют собой огромные концентрации масс в пространстве. Притяжение масс вызывает сжатие; расширение газов и световое давление вызывают расширение всей системы. Сжатие вызывает внутри отдельных центральных солнц высокую температуру, а вместе с ней и огромное световое давление, *связанное с ожи*вленным обменом электронами (и им же вызванное), а также сильным распадом и построением атомов, расположенных, под влиянием силы тяжести, чрезвычайно тесно один возле другого. «Протоны» (атомы водорода) этим давлением уплотняются в элементы с более высоким атомным числом, может быть гораздо большим, чем 92. Уплотненная материя дает радиоактивное лучевое давление, соответствующее огромным массам энергии. Эта энергия, а не тот незначительный запас тепловой энергии, содержавшейся в звезде, во время ее самого горячего состояния сообщает неподвижным звездам, ставшим центральными солнцами какой-нибудь системы, способность излучать в мировое пространство тепло и свет на протяжении гораздо более ста биллионов лет. Получающиеся в результате распада атомов протоны диффундируют в мировое пространство и очень постепенно уменьшается масса, а вместе с ней и сила тяготения; давлению противодействует все меньшее сжатие и медленно, в результате распада атомов, звезда распадается на протоны, блуждающие, вероятно, во всем мировом пространстве.

Пожалуй, можно было бы ожидать, что, совершенно закономерно, во всяком мировом теле вещества должны были бы следовать друг за другом снаружи внутрь, в порядке роста их атомного числа. Однако, надо иметь в виду, что при распределении элементов значительную роль играет, как уже было показано, *объем* атома и что этот последний возрастает вместе с атомным числом не линейно, но периодически. Если же мы хотим, на основании гипотезы Russel, сделать выводы, касающиеся распределения элементов во внутренних частях земли, то мы не должны забывать, что наша земля является лишь очень маленькой, так сказать, случайно выхваченной частью нашей солнечной системы, которая в своей совокупности может быть обнаруживает гораздо более простые и ясные законы, чем те, которые мы можем наблюдать на нашей маленькой планете (сравни стр. 25).

---

[1] O. Hahn. Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschiechte der Erde? Berlin (Springer), 1926.

[2] H. N. Russel. The Constitution and Evolution of stars. Ann. Rep. Smithsonian Inst. 1923, 145–158.

III. ОБРАЗОВАНИЕ МЕСТНЫХ СКОПЛЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Процессы, происходящие при застывании изверженных пород

Мы уже видели, что при застывании силикатной оболочки происходит разделение элементов на 3 группы: на такие, которые включаются в первичную кристаллизацию, такие, которые входят в первую очередь в главную кристаллизацию, и на такие, которые остаются в остаточной магме. Однако, эти процессы не могут в общем привести к образованию месторождений полезных ископаемых. Только при наличии особых условий какой-нибудь элемент может местами скопиться в первых выделениях магмы в таком количестве, чтобы можно было с выгодой разрабатывать продукт застывания, т. е. чтобы смотреть на него как на «месторождение». Остаточная магма в целом тоже не образует месторождений, которые имело бы смысл разрабатывать. Но если при ее застывании преобладают благоприятные условия, то при дальнейших процессах, а именно при происходящем во время застывания выделении водяных паров и летучих элементов, могут образовываться скопления одного или нескольких элементов. Мы увидим, что такие процессы имеют место очень часто и что большинство важнейших месторождений, которые образуются в результате застывания магмы (магматогенные или, как говорит Niggli, «в широком смысле магматические месторождения»), возникают именно таким образом. Разделение первоначально гомогенного расплава на две химически различных массы называют дифференциацией, а выделение паров — эксгаляцией.

Таким образом, магматогенные месторождения можно разделить на две неравные по величине группы: на месторождения, образовавшиеся в результате дифференциации и на образовавшиеся в результате эксгаляции. Граница между ними, как уже было указано на стр. 31, не резка, так как существуют постепенные переходы между богатой водой магмой и водными эксгаляциями, содержащими большое количество растворенных минеральных веществ; и эксгаляции являются также «продуктами дифференциации» магмы, в широком смысле этого слова.

Образование месторождений в результате дифференциации магмы

Уже давно наблюдали, что месторождения некоторых полезных минералов встречаются только в изверженных горных породах, и при этом, в форме неправильных, часто не резко ограниченных

масс (в форме так называемых шлиров), и считали их выделениями из магмы. Более подробно этими месторождениями занялся впервые J. H. L. Vogt [1], в конце прошлого столетия. Мы знаем, что при застывании расплава, состоящего из двух компонентов A и B, т. е. из двойной системы, в зависимости от преобладания одного из них, прежде выделяется один компонент, благодаря чему незастывший остаток все более и более обогащается другим. Такое обогащение продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто определенное соотношение между A и B (эвтектическая смесь). Эта последняя, являющаяся одновременно и смесью с наиболее низкой точкой плавления, застывает под конец в виде гомогенной массы или (чаще) в виде одновременного выделения обоих компонентов, находящихся между собой в теснейшей смеси (структура письменного гранита или пегматитовая). Графическое изображение этого процесса можно считать заранее известным, так как оно является теперь общим достоянием элементарных сведений по физике и химии (рис. 8). В тройных системах вначале выделяется только один из компонентов (например A), благодаря чему происходит обогащение расплава компонентами B и C. Как только будет достигнуто известное соотношение, т. е. эвтектика A с одним из двух других, например, с C, оба они начинают выделяться в этом эвтектическом соотношении. Этим вызывается концентрация B до тех пор, пока не будет достигнуто определенное эвтектическое отношение $A:B:C$, т. е тройная эвтектика. Эта последняя застывает тогда при некоторой минимальной температуре в виде одновременного выделения $A+B+C$. Эти соотношения можно изобразить пространственно, в виде плоской треугольной концентрации ABC, над которой возвышается в виде вертикальной ординаты трехгранная призма, представляющая температуры (рис. 9). Три грани призмы представляют собой диаграммы концентрации — температуры, AB, BC и CA на подобие изображенной на рис. 8. E является точкой тройной эвтектики. E дает химический состав, а ордината — температуру плавления эвтектики. На рис. 10 изображена та же пространственная диаграмма, если на нее смотреть сверху, с изображением изотерм на «поверхности концентрации — температуры», образующей три выпуклости.

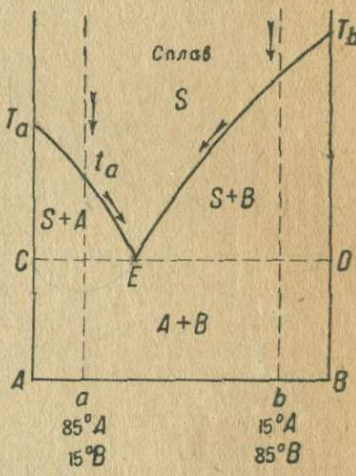


Рис. 8. Диаграмма температуры — концентрации двойной системы $A+B$ (простой эвтектики).

Для четверных и еще более сложных систем эти соотношения

[1] J. H. L. Vogt. Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiationsprozesse in basischen Eruptivmagmata. Z. f. prakt. Geol., 1893.

нельзя уже разъяснить простым графическим изображением, хотя в основном процесс остается тем же. Вначале выделяется о д и н из компонентов, затем последовательно все более сложные смеси и, наконец, эвтектика, которая, однако, в большинстве случаев сильно приближается к концентрации наиболее легкоплавких компонентов, или к двойной эвтектике двух наиболее легкоплавких компонентов. Следовательно, первичное выделение состоит почти только из одного минерала, имеющего очень высокую точку плавления, а последнее выделение из эвтектики наиболее легкоплавких.

Соответственно с этим J. H. L. Vogt [1], основываясь на наблюдении природных явлений и на опытах над металлургическими шла-

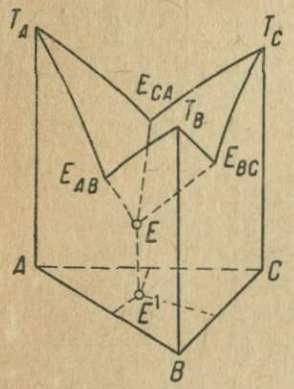


Рис. 9. Диаграмма температуры — концентрации тройной системы, изображенной в проекции.

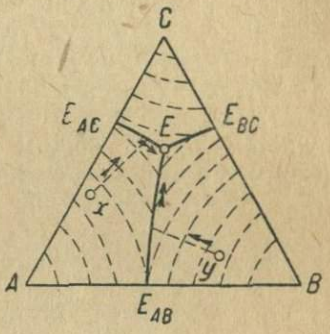


Рис. 10. Изображение при помощи изогипс поверхности насыщения диаграммы по типу рис. 9 с указанием пути кристаллизации двух расплавов x и y.

ками, установил, что застывающая эруптивная масса имеет тенденцию, с одной стороны, образовывать вначале «анхимономинеральные» продукты дифференциации и, с другой стороны, в конце «анхиэвтектические». Мы видим, что этот закон Vogt почти всегда подтверждается.

В образовании месторождения, основанного на дифференциации магмы, играет роль не только дифференциация различных выделений во времени, но и их пространственное разделение.

Пространственное разделение может происходить в результате различных процессов. Так называемое правило Sorét заставляет массы, застывшие прежде, двигаться по направлению к стенкам подземного магматического резервуара. Электрические токи, проходящие в земле, могут вызывать выделение одной части на анодной, а другой — на катодной стороне магмы. Но в большинстве случаев минеральные компоненты, выделившиеся вначале, скопляются под влиянием силы тяжести на дне магматического резер-

[1] J. H. L. Vogt. Über anchi-nonomineralische und anchi-eutektische Eruptivgesteine. Nors. K. Geol. Tidskr. I, H. 2, 1905.

вуара. Такое явление называется гравитационной дифференциацией. Так как магмы при горообразовании большей частью устремляются в пространства, образовавшиеся между слоями, то магматический резервуар будет находиться под действием очень сильного бокового давления, в результате которого (при наличии выхода) остатки магмы могут быть выдавлены из каши уже застывших кристаллов. Этим объясняется, что как раз первые и последние выделения, т. е. анхимономинеральные и анхиэвтектические, легче всего пространственно отделяются друг от друга. Только эти выделения и имеют экономическое значение. Все возможные пространственные разделения, происходящие в средней стадии процесса (которые нам часто удается установить в результате петрографических исследований), например разделение магмы на гранит и габбро, только косвенно ведут к образованию месторождений. При этом обе части при их дальнейшем застывании бывают предрасположены к особенно сильному образованию мономинеральных и эвтектических дифференциаций. Так, например, в габбро образуются многочисленные дифференциационные шлиры титанистого железняка или никелево-магнитного колчедана. В гранитах наблюдается склонность к образованию пегматитов, содержащих оловянные руды или апатит. А без предварительного разделения на гранит и габбро образовался бы диоритовый массив без шлиров железной руды и без жил пегматита, содержащих большое количество полезных минералов. Известны и другие случаи, когда силикатная дифференциация является косвенной причиной для образования экономически значительного месторождения. Опустившиеся железо-магнезиальные силикаты образуют на глубине так называемые перидотиты и пироксениты, из которых при соединении с водой образуются всем известные горные породы, называемые серпентинами. В этих серпентинах содержится в силикатной части сравнительно много (т. е. доли процента) никеля. Эти породы, богатые ортосиликатом, включают в себя также содержащуюся в магме платину, которую они при застывании выделяют в виде мельчайших зернышек. Серпентин сам по себе еще не является месторождением никелевой или платиновой руды. Но при выветривании в продуктах его разрушения платина, как масса, обладающая большим удельным весом, скопляется в руслах рек, на склонах серпентиновых гор. Никель становится видимым и удобным для добычи в сильно разложившемся серпентине в виде зеленого, трудно растворимого силиката.

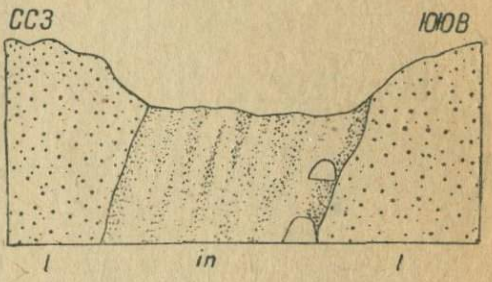


Рис. 11. Разрез через выделение титанистого железняка в Stergang von Soggendd. *l* — лабрадоровая порода, *in* — ильменитнорит с богатыми рудой шлирами.

Различные усложнения процесса дифференциации магмы чрезвычайно часты. Скопления, образовавшиеся благодаря опусканию первичных выделений под влиянием силы тяжести, при горообразующем складкообразовании, приходят снова в движение, увлекаются поднимающимся потоком расплава и после его застывания лежат в породе в виде шлиров, расположенных в направлении течения (рис. 11). Опустившиеся на глубину кристаллы, под влиянием более высокой температуры снова расплавляются и образуют, таким образом, самостоятельную магму (например, магму магнитного железняка), которая растворяет в соприкасающейся с ней породе особенно подходящие вещества и ими обогащается. Если теперь горный массив приходит в движение, то такая магма снова поднимается в виде особой интрузии по линиям разлома и трещинам той самой изверженной породы, из которой она раньше дифференцировалась. При ее частичном застывании, разумеется, снова образуются эвтектические остатки, так что часто нельзя сказать, нужно ли считать такую интрузию остаточной магмой или первичным выделением. Первичным выделением эта интрузия является постольку, поскольку в ней сконцентрированы характерные для мономинеральной дифференциации окисные железные руды, а остаточной магмой — постольку, поскольку она проникла в виде расплава в изверженную породу уже после застывания большей ее части и уже потом застыла.

Рис. 12. Шлиры титанистого железняка в оливиновом габбро, кромки плагиоклаза, поглощенные рудой оливины (черные), маленькие остроугольные кристаллы шпинели. Увел. 30 ×.

Такие сложные явления имеют место, например, в знаменитом месторождении магнитного железняка Кирунавара в шведской Лапландии, являющемся самым большим сплошным скоплением руды в мире. Эти сложные условия вызвали разногласие между J. H. L. Vogt и P. Geijer, причем первый основывает свои выводы на присутствии несомненно мономинерального титанистого железняка, а второй на редких магнетитовых пегматитах.

При мономинеральном выделении сульфидов их более позднее застывание и связанная с ним интрузия в образовавшуюся ранее породу являются правилом. Из металлургической практики мы знаем, что сульфиды еще в жидком состоянии отделяются от жидкого силикатного расплава (шлака), плавают в нем, как капли масла в воде, собираются в более значительные массы и опускаются на дно.

Но сульфид легко плавится и может проникать в давно застывшую массу силикатов и оказывать на них корродирующее воздействие (сравни рис. 12, на котором видно поглощение кристаллов оливина магмой титанистого железняка). Таким образом, выделившийся первым магнитный колчедан представляется, как в общем так и в частном, наиболее молодым минеральным образованием.

Так как сера представляет собой легко летучий компонент, то сульфиды, сконцентрированные в процессе первичной дифференциации, могут в дальнейшем выделяться даже в виде эксгаляций, а эти эксгаляции могут смешиваться с остаточными водными растворами эруптивного массива. Ввиду этого при обсуждении образования магматических сульфидных месторождений также возникли споры. Wandke и Hofmann [1], например, считают, что самое крупное в мире месторождение никеля Sudbury, заключенное в норите и состоящее из содержащего никель магнитного колчедана, генетически совершенно не связано с норитом и проникло в норит (в виде эксгаляции) из гораздо более молодого, лежащего глубже, гранитного массива. Coleman и Vogt совершенно основательно указывают на то, что месторождения никелевого магнитного колчедана всегда связаны с норитом и габбровыми породами и что, следовательно, между ними существует генетическая зависимость и что тонкое равномерное распределение магнитного колчедана в более бедных частях рудоносного норита никоим образом нельзя рассматривать как вхождение извне, но что его скорее нужно считать недостаточной концентрацией выделившегося из самого норита магнитного колчедана. Приведенные выше соображения объясняют, почему никелевый магнитный колчедан Sudbury, выделившийся из застывающего норита, все же, как подчеркивают Wandke и Hofmann, «явно и несомненно моложе» окружающего его норита.

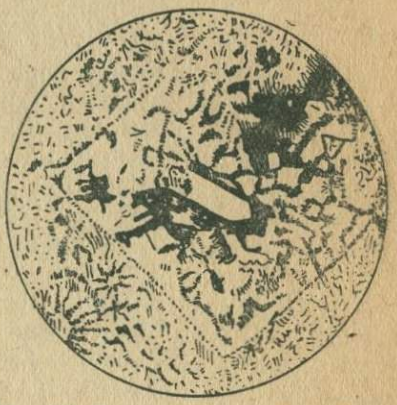


Рис. 13. Кристалл полевого шпата в результате образования грейзена, превращенный в агрегат топазовых столбиков и листочков слюды. Увел. 30 ×.

Другое очень характерное разногласие возникло в связи с некоторыми сплошными месторождениями серного колчедана, которые почти не имеют сопровождающих их минералов и лежат в сланцах близ основных интрузивных масс. К ним относятся, например, самые крупные в мире месторождения серного колчедана в округе Huelva на юге Испании, особенно месторождение Rio-Tinto.

[1] Wandke und Hofmann. A Study of the Sudbury Ore-Deposits. Econ. Geol. 1924, p. 169.

Многие исследователи[1] считают эти месторождения колчедана обособившимися чистыми сульфидными магмами, вошедшими в виде жидкого расплава в линии разрыва между пластами и в трещины горных пород. Но так как они состоят из серного (FeS_2), а не из магнитного колчедана (простого сернистого железа), не обнаруживают содержания никеля и связаны переходами с настоящими экзогаляционными месторождениями (рудными жилами), то автор и многие другие[2] считают их особым видом экзогаляционных месторождений, которые может быть были особенно обогащены выделившимися ранее сульфидами в результате магматического процесса.

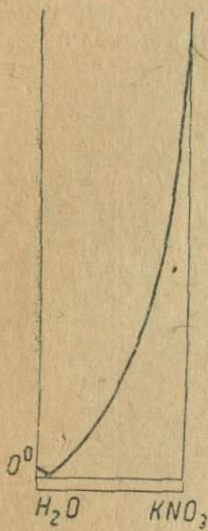


Рис. 14. Диаграмма системы H_2O—KNO_3 при давлении в 3 *ат*; как пример легко и трудно летучих компонентов, для которых еще действительна эвтектическая схема.

Диференциация остаточных магм происходит почти в каждой застывающей изверженной горной породе и сильнее всего, конечно, в тех породах, которые уже раньше, в результате частичной диференциации, обогатились магмой, содержащей много щелочей, алюминия и кремнекислоты. При диференциации диоритовой магмы на габбро и гранит, само собой понятно, что гранит будет иметь гораздо большее число и большее количество остаточно-магматических масс, чем габбро. Породы, выкристаллизировавшиеся из богатых газами магм, выделились вследствие небольшого внутреннего трения, большею частью, в виде гораздо больших кристаллов, чем главные массы породы. Часто их составные части, особенно полевой шпат и кварц, срастаются между собой в большие комплекты, представляя, таким образом, ясно выраженные эвтектические структуры. Такие образования, заполняющие большею частью только трещины в горных породах и реже образующие самостоятельные массы, называют пегматитами. Часто встречающиеся гранитные пегматиты, нередко содержат полезные минералы в количествах, позволяющих их выгодно добывать, как, например, фтористые минералы, часто оловянные руды. В менее распространенных сиенитовых пегматитах часто содержатся скопления редкоземельных минералов, а редкие габбровые пегматиты содержат фосфаты и титановые минералы.

Большое количество содержащихся в магме газов, поскольку они не связываются фтористыми минералами, борными минералами,

---

[1] O. Stutzer. Über Pegmatite und Erzinjektionen nebst Bemerkungen über die Kieslagerstätte. Sulitelma Röros. Z. f. prakt. Geol., 1909, s. 130. J. H. L. Vogt. Über die Kieslagerstätten von Typus Röros usw. Z. f. prakt. Geol., 1894, s. 41. Schneiderhöhn. Bildungsgesetze eruptiver Erzlagerstätten Metall u. Erz. s. 267, 1925.

[2] G. Berg. Die Entstehung lagerförmiger Sulfidmassen. Z. f. prakt. Geol., 1915, s. 45. O. Falkenberg. Geolog. petrogr. Beschreibung einiger südnorwegischer Kiesvorkommen. Dissertation Techn. Hochsch. Berlin 1913.

гидросиликатами и т. д., при кристаллизации выделяется и проникает в уже застывшую главную массу горной породы, разлагая и изменяя ее в значительной степени. Полевой шпат только что образовавшегося гранита превращается в содержащий бор минерал — турмалин или в содержащий фтор минерал — топаз, а если имеется достаточное количество извести, то в флюорит (CaF_2). Везде появляется содержащий фтор литиевый силикат (литионит). Соседние породы обогащаются кварцем, таким образом, образуется порода, состоящая из кварца, литионита и топаза, так называемый грейзен (рис. 14).

Образование месторождений в результате магматической эксгаляции

Выше, говоря об остаточных магмах, мы уже несколько раз указывали на большое содержание в них летучих компонентов. Мы упоминали также, что часть этих газов не входит в продукт застывания даже и тогда, когда застывающая под конец остаточная магма содержит много минералов, содержащих бор и хлор, а также гидросиликаты. Если магма застывает совершенно спокойно, так что в окружающих породах и во внешних, уже застывших частях магматического резервуара не образуется более или менее значительных трещин, в которых было бы возможно выделение остаточной магмы, то образование силикатов главной кристаллизации будет беспрепятственно продолжаться, и, оставаясь в пределах горной породы, почти весь газ и прежде всего вся содержащаяся в первоначальном жидком расплаве вода освободятся и под влиянием сильного давления будут вытеснены в небольшие трещины, всегда имеющиеся в соседних породах.

Эти эксгаляции будут содержать все газы, включая и сильно реагирующие, а вода будет находиться в надкритическом состоянии, так как температура будет значительно выше 360°.

Активные газы — фтористый водород, кремнефтористый водород, различные летучие фтористые соединения, хлористо-водородный газ и т. п. скоро вступают в соединения с окружающими горными породами, в которые они проникают по мельчайшим трещинам и которые они изменяют. Поскольку давление еще очень велико, значительную роль играет, повидимому, также и водный кремнезем, который при таком давлении, несмотря на высокую температуру, не диссоциирует. Эту первую фазу освобождения магмы от газов, при которой газы имеют сильно растворяющее действие на соседние породы и уже застывшие части первоначальной магмы, называют пневматолитической фазой эксгаляции.

Позднее, галоиды, бор и т. п. почти полностью принимают участие в реакциях с соседними горными породами, а вода конденсируется (конечно, еще в сильно перегретом состоянии). Влияние выделений на окружающие породы ослабевает и выражается больше в гидратизации, чем в разложении. Эксгаляции приближаются к состоянию горячих, большею частью сильно разбавленных

растворов таких, которые мы встречаем на поверхности — в вулканических областях в виде терм. Пневматолитическая экгаляция переходит через промежуточную стадию пневмогидатогенной фазы в гидротермальное выделение из остывающих эрупгивных масс.

Химико-физический процесс выделения газов был впервые тщательно исследован P. Niggli[1] (подробно см. оригинальную работу). Niggli показал, что существовавшее раньше мнение о том, что газы, содержащиеся в магме, связаны благодаря окклюзии, ошибочно или, вернее, неточно. Вернее, летучие радикалы содержатся в магме совершенно в таком же состоянии, как и нелетучие K_2O, Al_2O_3 и т. п. Их концентрационно-температурные диаграммы будут

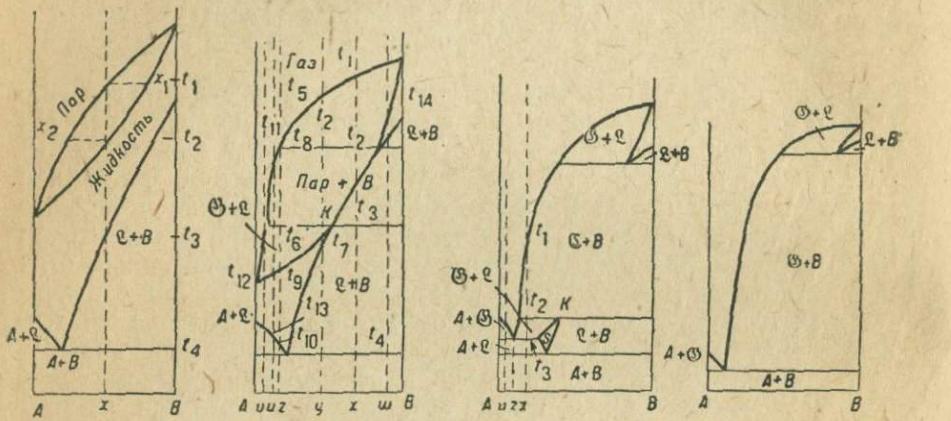


Рис. 15а — *d*. Двойные системы с одним летучим компонентом при давлении, уменьшающемся от *a* к *d*.

в принципе те же, что и приведенные на стр. 59, только их эвтектика лежит очень близко к летучему компоненту (рис. 14). Кривые изменяются только вследствие конденсации газов и появления критических точек. Краткое объяснение этого явления можно найти в работе Behrend и Berg[2], а здесь мы приведем некоторые из помещенных там концентрационно-температурных диаграмм (рис. 15).

Важнейшим результатом исследования Niggli надо признать явление «ретроградного кипения» («retrogrades Sieden»). Можно показать, что в системе, состоящей из летучих и нелетучих (вернее труднолетучих) компонентов, существует температура максимального внутреннего давления. Если мы представим себе систему, состоящую из летучего компонента *A* (под влиянием давления в жидком состоянии), находящегося в контакте с *B* и, следовательно, насколько возможно, насыщенного этим последним, то, при повышении температуры, естественно, повысится давление пара *A*,

[1] P. Niggli. Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Preisschr. Fürstl. Jablonowskische Ges. zu Leipzig, Nr. 47, 1920.

[2] Behrend-Berg. Chemische Geologie. Stuttgart (Enke) 1927.

а вместе с ним и внутреннее давление всей системы. При приближении к точке плавления B количество его, содержащееся в насыщенном общем расплаве, будет быстро увеличиваться. Но так как B трудно летуч, то точка кипения этого расплава, богатого B, будет лежать ниже, чем у расплава, бедного компонентом B, и внутреннее давление системы снова понизится (рис. 16).

Расплав, состоящий из большого количества силиката с небольшим содержанием фтористых соединений, имеет небольшое внутреннее давление газов. При остывании, конечно, прежде всего будет выделяться только силикат, содержание фтористых соединений в остаточном расплаве повысится, а вместе с этим повысится

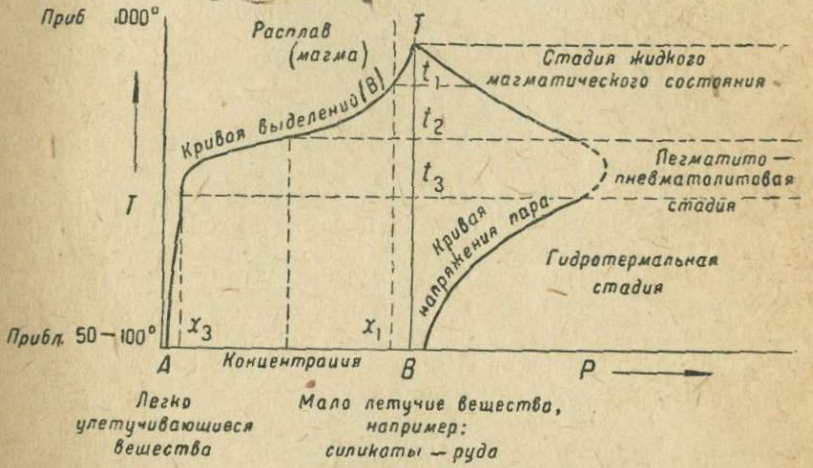


Рис. 16. Температурно-концентрационная диаграмма с добавлением диаграммы температуры — давления, объясняющая максимальное напряжение пара при застывании горных пород (по Niggli, Abh. Z. prakt. Geod., Bd. 1).

и внутреннее давление газов. Если это давление превысит давление, действующее извне, то вся магма — как фтористые соединения, так и силикат — придет благодаря остыванию в состояние кипения. Мы видим, следовательно, что магмы, содержащие большое количество летучих компонентов, при остывании, достигнув точки совершенно определенного соотношения между давлением и температурой (т. е. всегда, когда упругость паров начнет превышать внешнее давление), начинают выделять большое количество газов, и даже начинают сами переходить в газообразное состояние (кипеть). Эта точка и связанный с ней химический состав кипящей массы зависят от внешнего давления, действующего на магму. В зависимости от того, на какой глубине застывает магма, из нее будут выделяться совершенно различные эксгаляции. Магма, которая вблизи поверхности будет отдавать огромные количества газов, может, находясь на большой глубине, сохранить в своем составе все летучие компоненты, так как внешнее давление будет превышать внутреннее давление газов, даже в его максимальной точке.

Таким образом, становится совершенно понятной связь между богатой галоидами и бором (так называемой пневмотектической) остаточной магмой, из которой выкристаллизовываются пегматиты, с одной стороны, и пневматолитическими эксталяциями газов, с другой.

При пневматолитической эксталяции газов различные промышленно важные элементы концентрируются в таком количестве, которое делает их добычу рентабельной. По мере увеличения содержания кремнезема способность магмы растворять тяжелые металлы уменьшается, благодаря чему тяжелые металлы, как показал Newhouse [1], вытесняются в остаточные растворы и в эксталяции газов. Особенно олово и вольфрам встречаются почти исключительно в месторождениях, образовавшихся благодаря пневматолитическим процессам. В самых различных местах земного шара известны гранитные интрузии, близ которых окружающие их горные породы (а иногда и внешние застывшие раньше части самого гранита) пронизаны вдоль по трещинам окисью олова, вольфрамово-кислыми железом и марганцем и различными силикатами. Нередко эти трещины очень тонки и сами по себе не стоят разработки, но зато окружающая порода под влиянием эксталяции (как указано на стр. 63) превращается в грейзен, пронизанный оловянной рудой. Олово и вольфрам сопровождаются свободной кремнекислотой и силикатами, которые, почти как правило, наряду с кремнекислотой содержат фтор или бор. Очень часто встречаются силикаты, фтористые соединения и фосфаты лития, так что пневматолитические образования вокруг гранитов являются важнейшим источником для промышленной добычи лития. Чрезвычайное многообразие пневматолитических рудных месторождений и многочисленные переходы между различными их типами подробно описаны Cissarz [2].

Немного дальше от изверженной породы, там, где водяные пары уже сконденсировались, а бор и фтор были поглощены при реакциях с окружающими породами, эксталяции состоят из водных растворов, из которых выделяются кварц, часто карбонаты кальция, магния и железа и еще небольшие количества фтористого кальция (плавикового шпата) и сернокислого бария. Эти выделения сопровождаются сульфидами важнейших тяжелых металлов. В подчиненном количестве встречаются также соединения теллура и селена, с которыми связано золото, как известно, не образующее сульфидов.

Если процесс проходит без нарушений, то устанавливается вполне определенная зависимость между нахождением отдельных тяжелых металлов и расстоянием от эруптивного массива. Например, в гранитах, богатых кремнекислотой и калием, непосредственно около гранита и в нем встречаются упомянутые

[1] W. H. Newhouse. Time sequence of Hypogen. Ore Mineral Deposition. Econ. Geol. 1928, s. 647.

[2] A. Cissarz. Übergangs lagerstätten innerhalb der intrusivmagmatischen Abfolge. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 56 A, s. 99.

пневматолитические образования, содержащие оловянную руду и вольфрамит. Часто в непосредственной близости от гранита встречается также сульфид молибдена, большею частью вместе с кварцем и небольшим количеством полевого шпата, но без значительного участия борных и фтористых минералов. Кроме того, как правило, в местах нахождения этого редкого металла близ гранитного контакта встречается и висмут. Вместе с висмутом находят часто и уран, который, однако, в ряду «зонального распространения» (zonal distribution американской специальной литературы) входит в жилы, образовавшиеся при значительно более высоких температурах. Он встречается в заполнениях трещин, содержащих, наряду с кварцем, большое количество полевого шпата, и стоящих поэтому очень близко к пегматитам, образование которых, однако, не сопровождалось пневматолитическими процессами, на что указывает незначительное содержание в них бора и фтора.

Несколько дальше от гранита находят медные руды, особенно очень распространенный медный колчедан $CuFeS_2$. В переходной зоне, между зонами распространения окиси олова и сульфидов, иногда встречается серно-оловянокислая медь, так называемый оловянный колчедан и в виде самостоятельного серно-германиевокислого соединения редкий германий, который обычно бывает в минимальных количествах «скрыт» (сравни приведенное на стр. 52 замечание Goldschmidt) в оловянной руде. Содержащий олово серный колчедан также является в некоторых местностях важной рудой этой переходной зоны.

Еще дальше от эруптивного массива встречаются месторождения, содержащие только медные руды или медные руды с цинковой обманкой, а часто и со свинцовым блеском. В этой зоне часто встречаются богатые серебром разности. Сопровождающий руду неметаллический минерал, так называемая пустая порода, представлен, как правило, кварцем, но часто уже здесь встречаются также и карбонаты. Эта зона чисто гидротермальных месторождений, хотя и образовавшихся еще при высокой температуре. Очень часто в одном и том же заполнении трещин мы находим в верхних его частях свинцовые руды с незначительным содержанием цинка, а на большей глубине (от 400—600 *м*) более или менее богатые свинцом цинковые руды. Совсем в стороне от изверженной породы встречаются сурьмяные, а часто и ртутные руды. Очень распространены местные изменения.

Арсенопирит часто встречается вместе с медными рудами и с цинковой обманкой, но образует также и самостоятельные кварцево-арсенопиритовые жилы и является характерным спутником многих оловянных руд. Положение, сходное с месторождениями арсенопирита, занимают кварцево-серно-колчеданные руды. Они в большинстве случаев не имеют промышленного значения, если только не содержат значительного количества золота, которое встречается и в жилах арсенопирита. При этом можно наблюдать, что содержание золота тем выше, чем больше признаков высокой

температуры образования жил серного колчедана и арсенопирита. Богатые золотом жилы серного колчедана Калифорнии, содержащие также и теллуристое золото, содержат наряду с кварцем и полевой шпат (большей частью натриевый полевой шпат) и являются благодаря этому аналогичными богатым калиевым полевым шпатом месторождениям оловянных и вольфрамовых руд. Содержащие золото месторождения арсенопирита Южной Америки, особенно у Passagem в Бразилии, связаны со значительной турмалинизацией окружающих пород, т. е. с пневматолитическими явлениями.

С более основными изверженными породами связаны меднорудные жилы юго-восточной Африки, для которых характерно содержание титановых минералов, встречающихся также в габбровых пегматитах. В этих случаях вместе с титаном встречается и ванадий, образуя важный источник мировой продукции ванадия. Мы можем, следовательно, построить гидротермальный ряд металлов.

W Au

Sn Bi As Cu Zn Pb Sb Hg

Mo U Ag

Благородные металлы встречаются только в незначительных количествах вместе с другими металлами. Золото часто с мышьяком и медью, серебро с медью и свинцом. Само собой разумеется, что нельзя провести резкой границы между областями распространения отдельных металлов в приведенном выше ряду, так как они часто значительно перекрывают друг друга.

Характер изменения окружающих пород гидротермальными рудными месторождениями зависит так же, как и содержание в них металла, от температуры, а следовательно, и от степени удаленности образующего их эруптивного массива. Скопления топаза и турмалина являются типично пневматолитическими образованиями, расположенными близ изверженной породы. Образовавшиеся при высокой температуре, чисто гидротермальные месторождения связаны большей частью со значительным новообразованием слюды. Обычно наступает серицитизация, новообразование KAl — гидросиликата. Если серицит образуется из полевого шпата, то имеет место только гидратизация с удалением небольшого количества кремнекислоты. Однако, мы можем обнаружить в высокотемпературных месторождениях медных руд также превращение кварца в серицит, т. е. *добавление* калия и алюминия. Более редким, ограничивающимся исключительно высокотемпературными месторождениями, является образование биотита (силикат K, Mg, Al). «Биотитизация» встречается часто вместе с турмалинизацией, а также и как последующее явление. Характер превращения окружающих пород зависит, конечно, не только от температуры, но прежде всего от химического состава термальных растворов. Серицитизация вызывается, большею частью, внесением щелочей, т. е. щелочными растворами. Кислые растворы вызывают обычно вынос щелочей, из щелочного алюмосиликата (полевого шпата) обра-

зуется водный алюмосиликат (каолин). Еще более сильное влияние кислот, чем каолинизация, представляет алунитизация, т. е. образование сульфата алюминия, связанное с извлечением щелочей и кремнекислоты. Действием ясно выраженных щелочных растворов, содержащих, очевидно, H_2S и сульфиды щелочей, является сульфидная пропилитизация. Она заключается в том, что окислы железа и железные силикаты (последние при извлечении кремнекислоты) переходят в сернистое железо.

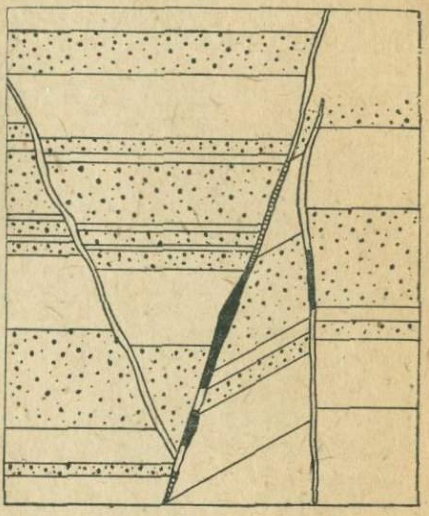


Рис. 17. Рудоносность трещины сдвига (рудник Scharnberry mine Feesdale (по Hatch); Introduction to the Study o re-Deposits.

В незначительной степени серицитизация встречается еще в гидротермальных месторождениях, образовавшихся при низких температурах, хотя, конечно, в этих случаях чаще можно наблюдать каолинизацию. Привнос кремнекислоты встречается преимущественно при высоких температурах. В этих случаях, если он распространяется на известняки, то связан с химическим соединением, с образованием известковых силикатов. При низких температурах происходит только окремнение, т. е. пропитывание породы мелкокристаллическим кварцем. Окремнение встречается, кроме того, вокруг месторождений, образовавшихся при сравнительно низкой температуре, когда содержание кремнекислоты не только не увеличивается, но происходит отщепление кремнекислоты из силиката. Извлеченная из силиката при каолинизации и серицитизации кремнекислота легко выпадает еще в пределах измененной породы. При алунитизации одновременное окремнение породы является даже правилом.

При охлаждении эруптивного массива, когда остынут его наружные части, соответственно остывают и окружающие породы. В том месте какой-либо трещины, в котором раньше образовывались минералы пневматолитической или горячей термальной стадии, теперь могут содержаться (если тем временем не прекратились эксгаляции) минералы, характерные для более низких температур, образование которых раньше было возможно гораздо дальше, в стороне от изверженной породы. Таким образом, различные минералообразующие зоны можно представить себе в виде вдвинутых друг в друга частей раздвигающейся подзорной трубы. (Американская специальная литература называет это telescoping.) Например, жилы оловянных или медных руд, после их образования, пронизываются тонкими трещинками, и по этим последним отлагаются

более молодые руды свинцового блеска и цинковой обманки. Редко встречается чрезвычайно интересный обратный случай, когда в жилах, содержащих минералы, свойственные более низким температурам, вдруг, как более молодое образование, водворяются высокотемпературные минералы, постепенно опять сменяющиеся низкотемпературными. Это, конечно, можно объяснить только притоком новых эруптивных магм, происходящим на глубине, и новым возникновением экхаляций, так называемой «реювенацией»[1].

Выше мы большей частью исходили из предположения, что термальные растворы отлагали содержащиеся в них минеральные вещества в простой, открытой трещине, т. е. что образовывалась, как говорят горняки, «простая рудная жила» (рис. 17). Этот тип отложения является, если и не наиболее распространенным, то наиболее легко доступным наблюдению. Трещины в горных породах, которые предоставляют экхаляциям возможность выделения, обычно представляют собою не просто трещинообразные пустоты, но часто являются широкими зонами, сплошь пронизанными совсем маленькими трещинками. В этом случае говорят о сложных жилах. Вместо одной жилы шириной в 1—3 *м*, заполненной только рудой, пустой породой и иногда несколькими случайными обломками окружающей горной породы, мы находим зоны шириной в 20, а часто и в 30 *м*, сплошь заполненные обломками более или менее измененной окружающей горной породы, между которыми проходят бесчисленные, неправильные, маленькие трещинки, заполненные рудой («Trümer»). Очень часто такие сложные жилы бывают с одной стороны месторождения (большей частью в «лежачем боку») ограничены резко выраженной трещиной, заполненной глинистым материалом, а с другой стороны (чаще всего в «висячем боку») с постепенным уменьшением трещиноватости, переходят в твердую породу (рис. 18).

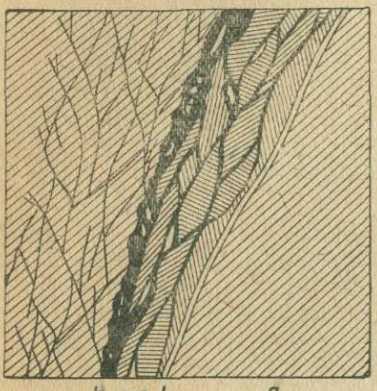


Рис. 18. Сложная жила.

b — свинцовый блеск; *q* — кварц; *z* — части измененного гнейса; *l* — оторочка рудной жилы; *g* — серый гнейс.

Рудные жилы не всегда представляют собой длинные трещины (линии разлома земной коры), в которых собравшиеся обломки образуют сложную жилу. Иногда они представляют собой не имеющие точных границ участки, пронизанные тысячами мелких минерализованных трещин. В таких «штокверках» вся порода может добываться в качестве сырой руды, из которой затем полезный минерал выделяется при помощи ручной сортировки или при помощи

[1] G. Berg. Über den Begriff der Rejuvenation und seine Bedeutung für die Lagerstättenlehre. Z. f. prakt. Geol. 1928, s. 17.

промывки. Если растворы имеют доступ к пористым горным породам, то эти последние могут быть целиком проникнуты рудными выделениями, выделившимися в горной породе большей частью в форме небольших узелков, гнезд или маленьких кристаллов «Porphyry ores» (порфировидные руды) американцев. Массы таких горных пород большей частью легко поддаются механическому обогащению, и достаточно очень невысокого содержания руды в массе такой породы, чтобы добыча ее была рентабельной. В Соединенных Штатах находят возможным добывать медные порфиры, содержание меди в которых не превышает 1¼%.

Для образования месторождений вовсе не обязательно, чтобы термальные растворы для отложения растворенных в них мине-

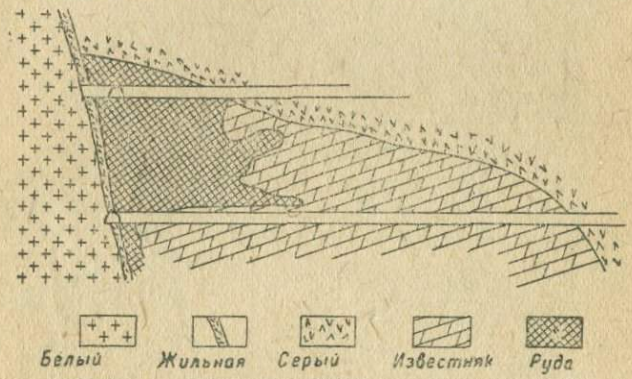


Рис. 19. Метасоматическое изменение заключенного между порфирами известняка (рудник магнитного железняка Ibex, Колорадо, по Hatch).

ральных веществ встречали в породе правильные или неправильные пустоты. Очень часто такие растворы сами создают для себя место, в котором они отлагают растворенные в них вещества. Мы уже указывали при описании изменений окружающих горных пород на растворяющую и разрушающую способность рудоносных растворов.

Эти изменения окружающих горных пород являются доказательством того, что даже в открытых трещинах выделение содержащихся в растворе веществ происходит далеко не так просто, как кристаллизация в химическом стакане, но что растворы вступают в сильную реакцию со стенками сосуда. Одни вещества выделяются из раствора, зато другие в него переходят. В частном случае сульфидных рудных жил сульфиды выделяются, а известь, магний и щелочи переходят в раствор. Многие термальные источники, которые выходят на поверхность в виде безобидных щелочных углекислых источников, могут отлагать на глубине значительные рудные сокровища. Ведь удалось же обнаружить в большом числе термальных источников следы тяжелых металлов, являющиеся

остатками от глубинных выделений. Особенно часто находим ртуть, так как Hg является одним из последних тяжелых металлов, выделяющихся из эксгаляций изверженных пород, часто уже на значительном расстоянии от вулканического очага. Тяжелые металлы (конечно, за исключением повсюду присутствующего железа) были обнаружены, например, в минеральных источниках Steamboat Springs [1] в Калифорнии и в Plombières [2] во Франции.

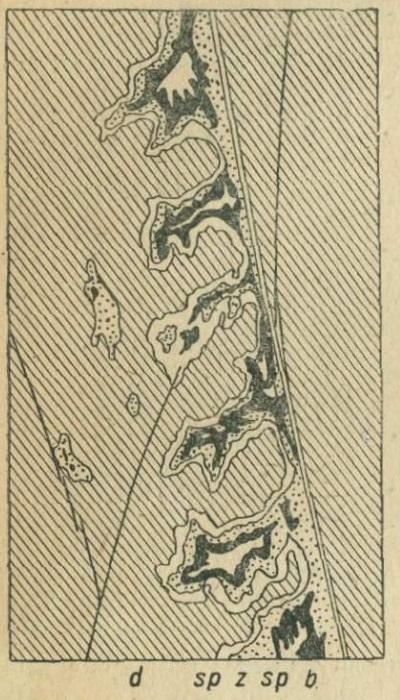


Рис. 20. Изображение части рудного месторождения в доломите рядом с трещиной Bleiberg в Каринтии.

d — доломит, *z* — цинковая обманка, *b* — свинцовый блеск, *sp* — доломитовый шпат. Примерно 1 : 20.

Очень часто реакция между термальным раствором и горной породой протекает таким образом, что из раствора

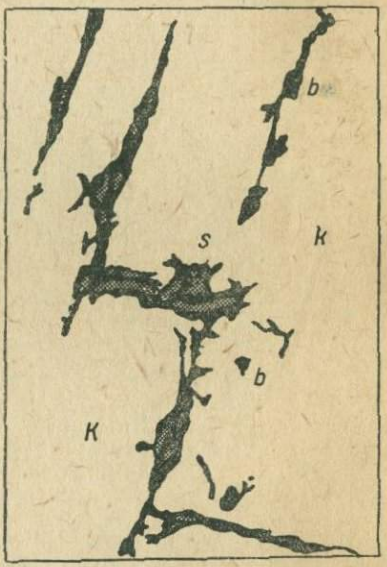


Рис. 21. Изображение части рудного месторождения Bleiberg в Каринтии.

k — известняк, *b* — свинцовый блеск, *s* — тяжелый шпат.

выделяется и может выделиться только такое количество вещества, какое переходит из горной породы в раствор, причем этот обмен происходит молекула за молекулу, так что часто руда сохраняет тончайшую структуру той горной породы, место которой она заняла. Особенно известняки, которые, конечно, особенно легко растворяются в термальных водах, бывают часто совершенно вытеснены

[1] G. Becker. Quicksilver deposits of the Pacific Slope. U. S. Geol. Surv. Monongr. 13.

[2] A. Daubrée. Mem. sur la relation des sources thermales de Plombières avec les filons métallifères. Ann. d. mines, ser. 5, t. 13.

рудами, причем окаменелости, например кораллы, могут полностью со всеми своими деталями состоять из руды. Такое вытеснение одного минерала или горной породы вновь образованным минералом называется метасоматозом; явление это очень распространено. В легко растворимых породах, особенно в известняках, заполнения трещин лишь в редких случаях бывают ограничены их первоначальными стенками. Руда, ограниченная неровными поверхностями, метасоматически прорастает горную породу по обеим сторонам, а часто лишь с одной стороны трещины (рис. 19 и 20). Если порода пронизана большим количеством трещин, то часто можно наблюдать сетчатое распределение руды, вызванное расчленением породы на правильные участки (рис. 21). При сильном метасоматическом действии сохраняются только единичные, большею частью округленные остатки горной породы, которые как бы плавают в руде, и наконец, весь пригодный для метасоматического обмена пласт горной породы настолько полно вытесняется рудой, что он может быть принят за первичное рудное осадочное образование. Такие случаи часто приводили раньше к спорам между исследователями о том, образовался ли данный рудный слой, расположенный между осадочными пластами еще при седиментации «сингенетически» или же рудное месторождение образовалось «эпигенетически», путем позднейшего замещения, особенно поддающегося такому процессу слоя горной породы. Относительно образования многих месторождений до сих пор происходят споры между отдельными учеными. Иногда бывает достаточно самой небольшой разницы в химическом составе, чтобы сделать один слой горной породы особенно доступным для метасоматоза и, напротив, защитить другой от метасоматического замещения. Так, например, в известняке некоторые определенные пласты бывают совершенно замещены рудой, тогда как другие обнаруживают лишь следы прохождения рудоносных растворов. Механические особенности тоже являются нередко причиной распределения метасоматического воздействия. Хрупкие, пронизанные трещинами горные породы вытесняются, более пластичные и плотные остаются. В других случаях можно совершенно отчетливо наблюдать, как рудные растворы задерживаются непроницаемыми слоями. В свинцово-цинковом месторождении Laurion, в Греции, замещение известняка достигает своего максимума под непроницаемыми прослойками сланца, у которых поднявшиеся по трещинам растворы задерживались и распространялись в стороны (рис. 22). Месторождения свинцово-цинковых руд в Верхней Силезии простираются над непроницаемым глинистым слоем. Здесь

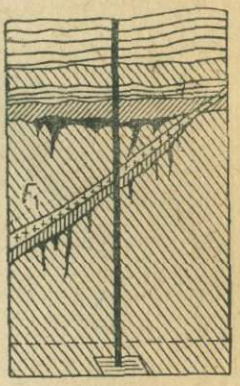


Рис. 22. Свинцово-цинковое месторождение в известняке, расположенное под непроницаемым слюдяным сланцем и под фельзитовой жилой. Шахта Hilarionschacht Laurion. Примерно 1 : 1 250.

металлоносные растворы проникли в подземный поток, протекавший у подошвы водопроницаемой системы известняков.

Сравнительно холодные растворы, значительно удалившиеся от эруптивной магмы, называют апомагматическими, горячие, химически гораздо более активные, находящиеся еще вблизи магмы — перимагматическими. Апомагматические растворы замещают обычно только известняк, в то время как перимагматические вызывают метасоматические изменения и в силикатных горных породах, например в глинистых песчаниках и сланцах [1]. В этих последних проникание термальных вод будет, конечно, происходить, как правило, параллельно сланцеватости, и руды или другие термальные минеральные образования будут поэтому почти всегда принимать форму отдельных узких то исчезающих, то снова появляющихся в сланцах пластов или «линз». Многие месторождения серного колчедана образовались именно таким образом. Сильнее всего действуют, разумеется, пневматолитические растворы, которые выделяются непосредственно из эруптивных масс. Их проникание часто бывает не связано с трещинами, но они пропитывают всю окружающую породу. Тогда действие высокой температуры изверженной породы «термический контактный метаморфизм» комбинируется с химическим действием (рис. 23) «эксудативных» вод с «контактным метасоматозом» в грандиозный контактный метаморфизм с привносом вещества. В таких «контактных зонах» изверженных горных пород широко распространены рудные образования и другие концентрации полезных элементов. Особенно линзы известняка, залегающие в окружающих сланцах благодаря притоку кремнекислоты, превращаются в известковые силикаты и одновременно или большей частью несколько позднее полностью пронизываются рудами. Такие «контактные месторождения» относятся часто к особенно богатым и промышленно значительным концентрациям руд.

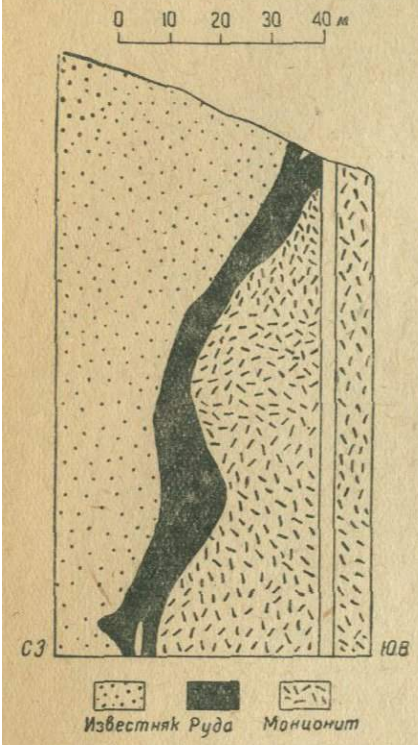


Рис. 23. Контактное месторождение медных руд Descubridora в Мексике.

Видоизменения близких к поверхности эруптивных массивов

Особенное своеобразие обнаруживают те магматические месторождения, которые образовались в результате эксгаляций близких

[1] V. M. Goldschmidt. Ueber metasomatische Prozesse in Silikatgesteinen. Naturwiss. 1922, H. 7.

к поверхности эруптивных массивов, т. е. те, которые связаны не с «плутоническими», застывшими на значительной глубине массивами гранита, сиенита, габбро или норита, но с массивами вулканических изверженных пород—липарита, трахита, андезита, базальта и т. п. Такие образования сохранились, большей частью, только на более или менее молодых вулканических массивах изверженных горных пород, так как вулканические массивы более древних периодов, за небольшими исключениями, подверглись сносу. Наоборот, большинство из известных до настоящего времени месторождений, связанных с большими массами глубинных пород, находят у поверхности земли только в том случае, если они принадлежат древним плутоническим массивам. Более молодые массивы глубинных пород лежат еще не вскрытые эрозией, в неизвестных нам глубинах. Вероятно поэтому, плутонические месторождения были названы «древними», а вулканические — «молодыми».

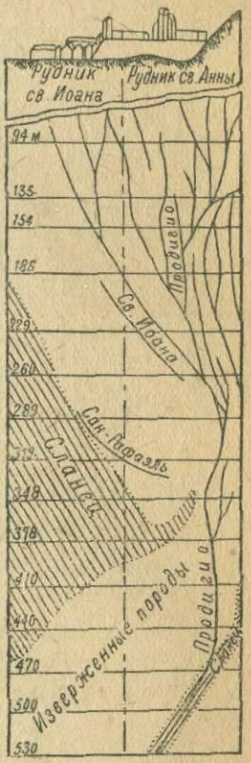


Рис. 24. Вертикальный разрез жилы Prodigio близ Mazarron.

Ясно выраженная жильная форма и расчленение на зоны, наблюдаемое вокруг эруптивной массы, выступают в вулканических месторождениях гораздо менее резко, чем в плутонических. Большие трещины земной коры, которые в глубине идут на большом протяжении сравнительно прямолинейно, обычно близ поверхности разделяются на небольшие отдельные трещины; это вызывается недостаточным сопротивлением лежащих сверху пластов (рис. 24). Поднятие вулканических массивов происходит взрывами, а внедрение глубинных интрузий проходит в виде медленного процесса. Благодаря этому вулканические месторождения отлагаются большей частью в самой застывшей эруптивной пробке или в ее непосредственной близости по множеству мелких трещинок и прожилков.

Гидростатическое давление, действующее на экскаляции, уменьшается: охлаждение происходит быстрее, поэтому пневматолитические воздействия становятся реже. Совместное нахождение минералов, характерных для различных глубин (telescoping), является уже не исключением, но становится почти правилом. В близких к поверхности вулканических изверженных породах не происходит закономерной дифференциации, но в лучшем случае неправильное образование шлиров, совершенно так же и экскаляции этих пород не дифференцируются резко на отдельные фазы. Поэтому, например, сурьма встречается вместе с более перимагматическими рудами и Sb_2S_3 находят не только в виде сурьмяного блеска, но часто и

в виде сульфосолей вместе с медью, свинцом, цинком и особенно с серебром. Часто встречаются также сульфосоли мышьяка. Более быстрое охлаждение вызывает более мелкокристаллическое выделение. Особенно кремнекислота образует часто очень мелкозернистый роговик или волокнистый халцедон и охотно окружает руды в форме мельчайших пылевидных зерен и скелетов кристаллов (рис. 25). Из полевых шпатов перимагматического происхождения встречаются только адуляр и мелкие кристаллы альбита, зато водяные пары, которые обычно уходят в апомагматическую область, уже теперь входят в состав молекулы полевого шпата, образуя вместе с ним цеолит. Таким образом, вулканические месторождения руд образуют очень определенную группу, в которой ясно обозначены отдельные жильные образования плутонического цикла. Мы знаем в Японии молодые вулканические халцедоно-оловянные месторождения; мышьяково-медно-колчеданным жилам соответствуют жилы энаргита, богатым серебром свинцовым и содержащим золото мышьяково-колчеданным и сурьмяным жилам — широко распространенные «молодые золото-серебряные жилы», месторождениям медного колчедана в области основных глубинных пород соответствуют месторождения самородной меди с цеолитами в основных лавах и т. д.

Рис. 25. Мелкослоистая богатая руда из Lebong Donok. Поперечный разрез слабо увеличенный.

Само собой разумеется, что разница между вулканическими и плутоническими магматическими месторождениями не резка, но что так же, как существуют переходы между глубинными и излившимися породами, можно представить себе все ступени между плутоническими и вулканическими месторождениями, которые часто наблюдаются в действительности.

Выше мы рассмотрели образование скоплений элементов, вызванных магматическими процессами, причем неоднократно указывалось, что образующиеся месторождения различны в зависимости от того, является ли образующая их магма щелочной или известково-щелочной породой, т. е. от того, к какой провинции изверженных пород она принадлежит. Способ интрузии, момент, в который во время застывания произошло пространственное отделение остаточной магмы, т. е. общая тектоника (макротектоника) области интрузии, играют также существенную роль. Месторождения, связанные с богатыми калием изверженными породами Италии, с так называемой средиземноморской петрографической провинцией, будут другими, чем те, которые связаны с богатыми натрием щелочными породами северо-западной Европы, с атлантическим семейством горных пород, а эти в свою очередь будут отличаться некоторыми чертами от месторождений свиты тихоокеанских известково-щелочных пород южно-американских Анд. Месторождения древних

варисцийских гранитных массивов в Гарце и в Рудных горах отличаются от более молодых интрузий — альпийских и т. д.

Таким образом, мы имеем соответственно с петрографическими провинциями и эпохами горообразования определенные отличные друг от друга провинции месторождений и эпохи, соответствующие времени их образования. De Launay был первым, который установил для рудных месторождений определенные «металлогенетические зоны» и «металлогенетические эпохи». В новейшее время Niggli резко подчеркнул существование тесной связи между петрографическими провинциями и провинциями месторождений и неоднократно указывал на то, что для характеристики петрографической провинции необходимо изучение связанных с ней магматических минеральных месторождений [1]. В том же направлении идут исследования А. Ферсмана [2] над интересной щелочной петрографической провинцией Кольского полуострова и исследования A. Wegmann [3] о распределении и природе месторождений в Альпах и в Фенноскандии. Мы видим здесь развитие совершенно нового, многообещающего направления в изучении месторождений.

2. Процессы концентрации при выветривании

Силикатная оболочка состоит первоначально из продуктов застывания магмы. Осадки могут образовываться только благодаря разрушению магматических горных пород и вторичному накоплению продуктов разрушения. Поэтому логично сначала остановиться на процессах выветривания, а затем уже рассмотреть образование осадков, хотя нам при этом придется при случае коснуться также и выветривания осадочных пород, т. е. вторичного разрушения накопленных продуктов разрушения.

Выветривание в широком смысле этого слова можно определить как химическую и механическую реакции, протекающие на границе между литосферой, с одной стороны, и атмосферой и гидросферой, с другой. Выветривание всегда связано с разрыхлением. Механическая связь горной породы ослабляется неравномерным нагреванием и связанным с этим растрескиванием, разрывающей силой замерзающей в порах горной породы воды, шлифующим действием движущихся, содержащих частицы горных пород масс воды (реки, глетчеры, морской прибой), или, наконец, в меньшей степени шлифующим действием движущихся с силой масс воздуха, содержащего песок и пыль (пылевые бури, песчаные струйки на дюнах и т. д.).

Полным разрушением кристаллов будет растворение солей в воде. Почти всегда, однако, с выветриванием связаны перемещения внутри молекул, т. е. химические процессы.

---

[1] P. Niggli. Versuche einer natürlichen Klassifikation der magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. pr. Geol. Bd. I.

[2] A. Fersmann. Geochemische Wanderungen der Elemente I, ibid, Bd. 18.

[3] A. Wegmann. Zur Kenntnis der tektonischen Beziehungen metallogenetischer Provinzen in der nördl. Fennoskandia. Z. f. prakt. Geol. 1929, Heft 10.

Химические процессы

Гидролиз. Наиболее распространенным процессом выветривания, особенно выветривания силикатов, является гидролиз. Во многих случаях он действует один и ведет тогда к образованию гидросиликатов, гидроокислов и т. п. Наиболее простым случаем является происходящая даже на больших глубинах, до которых вообще проникает вода, серпентинизация — превращение ортосиликата магния в его гидросиликат — серпентин.

$$2Mg_2SiO_4 + 2H_2O = Mg_3H_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O$$

Гидролиз зависит от электролитической диссоциации воды, а эта последняя, в свою очередь, от давления и температуры. F. Behrend [1] дает в чрезвычайно ценной сводке следующие цифры.

Температура	$C_H \cdot 10^7$	Температура	$C_H \cdot 10^7$	
0	0,37	70	4,61	
10	0,56	80	5,92	
18	0,58	90	7,30	
25	1,10			
30	1,74	100	6,9	разные наблюдатели
40	1,98	156	14,9	
50	2,96	218	21,5	
60	3,55	306	13,0	

(C_H — концентрация H-ионов в воде)

Зависимость гидролиза от температуры тотчас же указывает нам на очень сильную зависимость выветривания от климата. В полярных областях не будет происходить почти никакого химического выветривания, там наблюдается почти исключительно механическое разрушение, зато в тропических областях действие химического выветривания может быть очень сильным. Зависимость гидролиза от давления не имеет существенного значения, так как на границе между атмосферой и литосферой существует везде постоянное давление, равное ± 1 *ат*. В высокогорных областях мы опять находим холодный климат и, следовательно, очень незначительный гидролиз. Значительно более высокие давления встречаются на верхней границе литосферы только на глубинах океанов. Какие химические реакции там происходят, нам неизвестно. K. Hummel [2] высказал по этому поводу некоторые предположения, и ввел для обозначения происходящего на дне океанов разложения горных пород термин «гальмиролиз». Однако, вряд ли влияние гальмиролиза очень велико, так как на глубинах океанов господствует, как известно, благодаря притоку холодных полярных вод, очень низкая температура и, кроме того, большая часть морского

[1] F. Behrend u. G. Berg, Chemische Geologie. Stuttgart (F. Enke) 1927, S. 262.

[2] K. Hummel. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse. Geol. Rundschau, Bd. 13, H. 1 u. 2.

дна покрыта илистыми осадками. Эти илистые осадки уже во время опускания приходят в состояние химического равновесия с окружающей их средой. Поэтому после их осаждения уже невозможна дальнейшая химическая реакция между ними и морской водой.

Действие гидролиза проявляется не только образованием гидратов, оно вызывает также основное изменение условий растворимости. Силикаты путем присоединения ионов OH и H диссоциируются на основания и кислоты, и отдельные части тогда становятся растворимыми в совершенно различной степени. Образуются не только ионно-дисперсные растворы (ионизированные растворы), но и молекулярно-дисперсные, а часто и дисперсии молекулярных комплексов, т. е. коллоидные растворы. Эти коллоидные растворы в зависимости от их заряда дают друг с другом различные реакции, которые в сильной степени зависят от наличия в одинаковых растворах ионов, так как электролиты действуют, как известно, на коллоидные растворы, вызывая процесс свертывания (коагуляция). Адсорбция защитных коллоидов может также иногда действовать таким образом, что те же вещества, в зависимости от физических условий окружающей среды и от состава и состояния находящихся вместе с ними других растворенных веществ, могут совершенно различно реагировать друг с другом. Особенно интересны и в то же время очень сложны взаимоотношения коллоидов $Al(OH)_3$ и H_2SiO_3 и их реакции друг с другом. От их реакции и от реакции коллоидной гидроокиси железа зависит в основном характер выветривания силикатов в различных климатических зонах. Щелочи и щелочноземельные металлы переходят при выветривании не в коллоидные, но в молекулярно-дисперсные, даже в электролитные, т. е. в ионно-дисперсные растворы.

Окисление. Наиболее сильным агентом выветривания является наряду с водой содержащийся в воздухе кислород или пришедшая в тесное соприкосновение с воздухом вода. Окисление всех способных окисляться веществ само собой разумеется почти при всех видах выветривания. Оно еще усиливается небольшим, но химически очень сильно действующим содержанием озона в воздухе (2—3 *мг* в 100 $см^3$) и перекиси водорода почти во всякой свежей воде. При выветривании силикатов область действия окисления не очень велика. Радикалы SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, из которых больше чем на 90% состоят все изверженные породы, неспособны к дальнейшему окислению. Без остатка окисляется, как правило, вся наличная закись железа, поэтому все горные породы, окрашенные закисью железа в зеленоватый, а закись окисью железа в черный цвет, принимают при выветривании ржаво-красную или ржаво-коричневую окраску. Бывает, что в области выветривания находится такое количество органических веществ, что они могут связать весь наличный кислород. В этих случаях иногда могут даже происходить процессы восстановления в неорганической части продуктов выветривания.

При образовании в процессах выветривания месторождений полезных ископаемых особенное значение имеет окисление сульфи-

дов. Хотя все сульфиды при соприкосновении с атмосферой переходят в сульфаты, но уже различная растворимость и разрушимость этих сульфатов обусловливают различное поведение различных металлов и, благодаря этому, их разделение при выветривании. Сернистое железо переходит прежде всего в растворимый сульфат закиси железа, а затем вскоре в легко разложимый сульфат окиси железа. Если только имеется какое-нибудь вещество, способное вступать в соединение с серной кислотой (большей частью это бывает углекислая известь в виде известково-шпатовой жильной породы или известковая окружающая порода сульфидного месторождения), то выпадает гидроокись железа. Поэтому, так как всегда имеется избыток сернистого железа, выход сульфидного месторождения обычно бывает покрыт зоной ржаво-коричневой пенистой гидроокиси железа, так называемой «железной шляпой». В ней скопляются трудно растворимые соли различных металлов. Свинец — в виде сульфата (англезит) и в виде карбоната (церуссит), а в присутствии сурьмы часто также и в виде солей сурьмяной кислоты (надорит). В сухих местностях с недостатком воды цинк, при наличии большого количества CO_2, скопляется особенно в известковых горах в виде карбоната (галмей), серебро — в виде хлорида, медь — карбоната (малахит и азурит), а иногда и ванадата (моттрамит). Уран задерживается там, где он имеет возможность образовывать фосфаты и арсенаты (урановая слюдка). Золото серных колчеданов скрыто в виде мелких крупинок самородного золота в губчатых массах окиси железа.

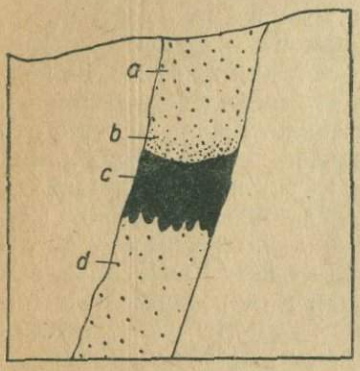


Рис. 26. Окислительная и цементационная зона.

a — бедная, *b* — богатая окисленная руда, *c* — цементационная руда, *d* — первичная руда.

В большинстве случаев окисленная зона немногим богаче полезными элементами, чем неразрушенная глубинная или «первичная» зона. Хотя здесь и удаляется большое количество малоценного материала (особенно карбонатные жильные породы), но в растворы переходит также и значительная часть руды, которая таким образом уносится. Но между окисленной и первичной зонами образуется обычно еще особая зона, в которой сульфаты окисленной зоны вступают в реакцию с неразложенными сульфидами глубин, и здесь то и образуются часто огромные скопления тяжелых металлов. Эту зону называют зоной цементации (рис. 26), потому что в ней происходят совершенно те же химические процессы, какие мы наблюдаем при осаждении меди из ее растворов при помощи металлического железа. Вместо металлического железа здесь обычно выступает, имеющееся в изобилии почти во всех сульфидных месторождениях, сернистое железо, которое

в нечистом виде не имеет почти никакой промышленной ценности. Этот малоценный материал переходит в раствор, но зато выделяются гораздо более ценные сульфиды меди и серебра.

$$5FeS_2 + 14CuSO_4 + 12H_2O = 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$$

(Cu_2S — медный блеск)

$$4FeS_2 + 7CuSO_4 + 4H_2O = 7CuS + 4FeSO_4 + 4H_2SO_4$$

(CuS — медное индиго)

$$\left.\begin{array}{l} Cu_2S + Ag_2SO_4 = Ag_2S + Cu_2SO_4 \\ Cu_2S + 2AgCl = Ag_2S + CuCl \end{array}\right\} \; Ag_2S \text{ — серебряный блеск}$$

При помощи сульфата закиси железа выделяется также металлическое серебро, причем образуется сульфат окиси железа.

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$$

Очень похоже образуются концентрации золота, но процесс протекает в обратном направлении: $Fe_2(SO_4)_3$ является хорошим растворителем для золота, а $FeSO_4$ — нет, поэтому в верхних частях месторождения золото растворяется, но когда эти растворы сульфата окиси железа встречаются на глубине с неразложившимися сульфидами, они переходят в растворы сульфата закиси железа по формуле:

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + 2S$$

и золото выпадает.

Часто в цементационной зоне можно найти свободную серу (в отдельных случаях даже в количествах, позволяющих ставить ее добычу) [1].

Хлор часто также является растворителем золота. Он может образовываться в присутствии обычно встречающейся перекиси марганца и почти вездесущего хлористого натра. Очень часто встречаются жилы с содержащими марганец карбонатами и золотосодержащим серным колчеданом. Из содержащегося в них марганца в окисленной зоне тотчас же образуется MnO_2 по формуле:

$$CaCO_3 + MnCO_3 + H_2O + O = CaH_2(CO_3)_2 + MnO_2$$

Перешедшее в раствор золото на глубине тотчас же выделяется неразложившимся карбонатом:

$$2AuCl_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O = 2Au + 3CaCl_2 + 3H_2CO_3 + 3O$$

Освобождающийся при этом O служит для окисления сопровождающих сульфидов.

Химические процессы, протекающие в цементационной зоне, представляют собой еще обширное поле [2] для исследований, так

[1] A. Wurm. Über ein grösseres Schwefelvorkommen als Neubildung Z. f. prakt. Geol., 1927, S. 130.

[2] Сравни H. Schneiderhöhn. Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. Fortschr. d. Mineralogie u. s. w. 1924, S. 67.

как большею частью в них принимает участие очень много компонентов. Часто, например, образуются также сульфосоли, для которых существуют вполне определенные ряды.

Ag_2S (серебряный блеск), $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (стефанит), $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (сурьмянистая красная серебряная руда), $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (миаргирит), Sb_2S_3 (сурьмяный блеск), PbS (свинцовый блеск), $5PbS \cdot 2Sb_2S_3$ (буланжерит), $2PbS \cdot Sb_2S_3$ (*джемсонит*), $PbS \cdot Sb_2S_3$ (цинкенит), Sb_2S_3 (сурьмяный блеск).

O. Weigel нашел, что в одном и том же месторождении встречаются вместе всегда только два соседних минерала этих рядов. Это зависит от уменьшения электродвижущей силы сульфантимонатов с увеличением содержания Sb_2S_3, которая допускает только одну определенную концентрацию остаточного раствора, смотря по наличному избытку электроположительных *сульфидов*.

Gottschalk и Buehler[1] установили для электродвижущей силы наиболее распространенных сульфидов, при соприкосновении с металлической медью в дистиллированной воде, следующий ряд:

Марказит	0,37 V
Серебряный блеск	0,27
Медный колчедан	0,18—0,30
Энаргит	0,18—0,23
Молибденовый блеск	0,20
Серый колчедан	0,18
Пестрая медная руда	0,17
Свинцовый блеск	0,15
Медный блеск	0,14
Красный железняк	0,88—0,26
Красная медная руда	0,05
Металлическая медь	0,00
Сурьмяный блеск	0,17—0,60
Цинковая обманка	0,20—0,40

Этот ряд имеет важное значение и для процессов окисления. Если два увлажненных минерала находятся в контакте между собой, то разница в напряжении вызывает следующее явление: стоящий в этом ряду выше минерал остается неокисленным (так как он окружает себя водородом), а стоящий ниже — *окисляется* значительно скорее (так как он окружает себя кислородом). Следовательно, в контакте с марказитом все сульфиды окисляются значительно быстрее, чем при контакте с серным колчеданом, что подтверждается также нашими наблюдениями. Однако, серный колчедан все же действует ускоряюще на окисление свинцового блеска, медного блеска, сурьмяного блеска и цинковой обманки.

Процессы, происходящие в цементационной зоне, имеют особенное экономическое значение, потому что они на протяжении геологических периодов могут чрезвычайно сильно суммироваться. Как известно, все части суши, сколько-нибудь значительно поднимающиеся над базисом эрозии уровня моря, подвержены постепенному

[1] Gottschalk u. Buehler. Oxydation of Sulphides. Econ. Geol. 1911 u. 1912.

сносу. Если теперь в какой-нибудь гористой местности находится стоящее вертикально месторождение сульфидных руд, то прежде всего над ним образуется железная шляпа, а под ней зона цементации. При постепенном сносе всего горного массива удаляется и железная шляпа. Кислород получает доступ к зоне цементации и встречает, например, уже значительные обогащенные золотом, серебром или медью сульфиды. Эти последние он превращает в сульфаты, но сульфаты упомянутых выше более благородных металлов опять осаждаются под вновь образовавшейся шляпой и присоединяются к благородным металлам, содержащимся в первичной зоне, которая теперь становится цементационной. Процесс идет, таким образом, все дальше, пока, наконец, все содержавшиеся в сотнях метров вертикального месторождения золото, серебро и медь не сконцентрируются в одной цементационной зоне нескольких метров мощности, расположенной над некоторым первичным месторождением, которое содержит в глубине лишь ничтожные количества благородных металлов. Опыт разработки месторождений золота, расположенных в бедных осадками районах, привел в этом направлении к очень неприятным выводам. S. F. Emmons [1] первый указал в конце прошлого столетия, что разочарования, каждый раз переживаемые при добыче благородных металлов, с углублением разработок связаны с легко объяснимой закономерностью в образовании месторождений.

Медь имеет свойство не выделяться из растворов сульфатов при обменной реакции с сульфидами, но легко может образовывать карбонаты или сульфиды, как только нейтрализуется связанная с сульфатными растворами свободная серная кислота. Этим объясняется, что при выходе месторождений сульфидных медных руд, которые в первичной зоне не содержали много FeS_2 в виде серного колчедана, мы находим ясно выраженное обогащение в результате цементации. Кроме того, все окружающие разложенные серной кислотой породы часто на расстоянии нескольких сот метров оказываются проникнутыми медной рудой (по трещинкам и прожилкам, а также в форме импрегнаций), поэтому первичные месторождения медных руд бывают часто, как ореолом, окружены вторичными «спутниками-телохранителями», так что иногда бывает трудно найти в этой путанице главное, идущее в глубину месторождение. Хорошим примером такого наводнения меднорудно-жильного района вторичными «нисходящими», т. е. образованными опускающимися растворами выветривания, месторождениями, могут служить окрестности большого жильного месторождения меди Etoile du Congo в Катанге.

Действие углекислоты. Углекислота, содержащаяся в атмосфере, играет чрезвычайно важную роль в процессах химического

[1] S. F. Emmons. Secondary Enrichment of Ore Deposits. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., Washington 1900. (Есть в переводе на русский яз. Эммонс. *Вторичное обогащение рудных месторождений.* Перев. О. М. Каминского, под ред. И. Ф. Григорьева, М.—Л. 1935).

выветривания, особенно выветривания силикатной части литосферы. Но действует она не непосредственно в газообразном состоянии, а в растворенной форме, которой очень богаты атмосферные осадки. Дождевая вода всегда, в той или иной степени (в зависимости от температуры) насыщена CO_2. Воздух, абсорбированный дождевой водой, содержит в 100 раз больше CO_2, чем воздух свободной атмосферы. Наличная в каждый данный момент концентрация ионов H и HCO_3, конечно, очень невелика, и в этом смысле углекислота является очень слабой кислотой. Но израсходованные ионы образуются все снова и снова (по Behrend l. c.) из имеющегося налицо CO_2, так что постепенно все количество CO_2 приходит в химическое взаимодействие. Освобожденные гидролизом ионы щелочей и щелочных земель соединяются почти без остатка с CO_2, и только сильная диссоциация этих растворов и закон действия масс позволяют существовать, наряду с этими соединениями, небольшому количеству ионизированных щелочных или щелочноземельных силикатов. Таким образом, при помощи углекислоты происходит почти полное удаление оснований из гидролизированных алюмосиликатов. Мы исходим здесь из того, что содержащие алюминий силикаты следует только в очень незначительной своей части считать двойными солями Al и какого-либо другого основания, но что они являются главным образом солями различных алюмо-кремневых кислот. Эта теория была, как известно, впервые выдвинута Вернадским[1], и, если, согласно с новейшими взглядами, и нельзя говорить о «молекулах» кристаллизованных веществ вообще, то все же решетка Al—Si—O алюмосиликатов с «каолиновым ядром» является, повидимому, определенным остовом, к которому попеременно присоединяются другие окислы.

Как сильно влияет небольшое содержание углекислоты на увеличение растворяющей способности воды в отношении карбонатов кальция, магния и железа (благодаря образованию бикарбонатов) — общеизвестно. Мы уже упоминали на стр. 82 о происходящем время от времени закреплении некоторых тяжелых металлов в виде почти нерастворимых карбонатов в зоне окисления сульфидных месторождений [малахит, медная лазурь, белая свинцовая руда, галмей ($ZnCO_3$)].

Действие солнечных лучей. Действие солнечных лучей на выветривание тоже довольно значительно. Мы уже указывали на растрескивание камней при сильном и неравномерном нагревании как на чисто механическое действие. Очень большое значение имеет солнечное тепло, как сила, удаляющая воду. Эта сила может вызывать в порах горной породы дегидратацию только что образовавшихся водных соединений. Но особенно влияет солнечное тепло на испарение насыщенной солями влаги, содержащейся в горных породах, что вызывает «выцветание» солей и разрыхле-

[1] Vernadsky. Zur Theorie der Silikate. Z. f. Kristallographie 1901, S. 37.

ние (благодаря росту кристаллов) верхних частей горной породы. Мы знаем теперь, что чрезвычайно причудливые микроструктуры, наблюдаемые на поверхности выветривающихся песчаников, напоминающие пчелиные соты отверстия и сетчатые завесы, вызываются главным образом тем, что образующиеся при выветривании соли выцветают в более пористых частях породы и освобождают отдельные песчинки от цементирующего вещества.

Но самым интересным действием солнечного света в области выветривания является создание условий для органической жизни, которая со своей стороны действует на горную породу механически, заставляя ее растрескиваться, и химически — образующимися органическими кислотами. Окончания корешков образуют, как известно, очень сильные кислоты, которые служат для переведения в растворимую форму находящихся в их непосредственной близости питательных веществ. Но гораздо более значительно действие образующихся при гниении растительных веществ гуминовых кислот, которые являются очень сильными растворителями, особенно для железа и марганца, и играют значительную роль в геологических процессах.

Гуминовые вещества имеют очень различную природу, но почти все являются коллоидами и имеют свойство очень мало свертываться под влиянием одновалентных ионов, т. е. щелочей, и очень сильно — под влиянием двухвалентных, особенно, следовательно, кальция и двухвалентного железа. Кроме того, они обладают сильной восстановительной способностью и препятствуют, таким образом, выделению железа в виде полуторных окислов из бикарбонатов закиси железа. Иначе говоря, они сохраняют железо в растворе (отсюда появление обесцвечивания под гумусовыми покровами). Они действуют так же, как очень сильные «защитные» коллоиды для глиноземных и кремнекислых золей.

Действие органической жизни выражается еще в том (и это особенно подчеркивает Вернадский), что многие элементы встречаются в организмах в чрезвычайно тонко рассеянном состоянии. Хотя это состояние и действует в направлении, обратном концентрации этих элементов, но оно может оказывать большое влияние на миграцию и превращение, так как с атомным разделением элементов связана их сильная активизация. Как пример таких находящихся в организмах в тонко распыленном состоянии и благодаря этому сильно активированных элементов, приводим здесь сводку (по Вернадскому)[1] тех из них, которые были до сих пор найдены в живом веществе.

В количестве 1% и больше	O H C N Ca
„ „ 1/10%	S P Si K
„ „ 1/100%	Mg Fe Na Cl Al Zn
„ „ 1/1000%	Cu Br J Mn
В еще меньших количествах	As B F Pb Ti V Ag Au

[1] Vernadsky. La géochimie de l'océan. Revue générale des sciences. 1924. p. 4 ff.

Действие случайно присутствующих кислот. Случайно присутствующие сильные кислоты могут оказывать сильное местное воздействие. Из этих кислот прежде всего следует отметить серную кислоту, образующуюся при окислении серного колчедана FeS_2. Так как мелкие зернышки серного колчедана встречаются почти во всех изверженных и осадочных породах, то почти во всех продуктах выветривания можно обнаружить следы этой кислоты. Самый старинный способ получения серной кислоты, варка квасцов и производство купоросного масла были ведь основаны на выветривании богатой серным колчеданом породы, так называемого квасцового сланца.

Ионы хлора имеются везде, так как мы находим в очень многих породах небольшое содержание хлора. Все количество освобождающегося хлора, конечно, тотчас же соединяется с натрием и калием. Но так как эти соли чрезвычайно сильно диссоциированы во всегда разбавленных растворах выветривания, то имеется достаточно условий для наличия способных к реакции ионов хлора.

Азотная кислота образуется, как известно, в небольших количествах, при электрических разрядах, происходящих в атмосфере, из содержащихся в ней азота и кислорода; мы находим ее также в эксгаляциях вулканов. Находящаяся в воздухе азотная кислота увлекается дождевой водой и приводится, таким образом, в соприкосновение с горными породами. Однако, образующиеся нитраты очень недолго сохраняются, так как тотчас же поглощаются растениями в качестве питательного вещества. Очень большая растворимость их и быстрота диффузии не допускают образования даже незначительных местных концентраций. Нитраты могут концентрироваться только в районах, лишенных растительности и чрезвычайно бедных водой.

Фосфорная кислота играет при выветривании более пассивную роль. Она действует разрушающе на горные породы только в тех местах, где скопляется в большом количестве (особенно на границе и на нижней поверхности отложений гуано).

Переотложения при выветривании

Выветривание само по себе не может вызывать скоплений элементов. Его действие заключается только в том, что благодаря ему ослабляется связь между составными частями горных пород и эти отдельные части становятся различным образом и в различной степени способными к перемещению. Благодаря этому один элемент может скопляться в более быстро перемещаемой части продуктов выветривания, а другой — в перемещаемой более медленно или совсем не перемещаемой их части.

Процессы концентрации при механическом перемещении

При разделении образовавшегося в результате разрушения горных пород продукта перемещением при помощи воды или ветра

решающее значение так же, как и при искусственном обогащении, имеет величина зерна и его удельный вес. Большие куски остаются неподвижными, мелкие уносятся водой, тяжелые зерна движутся медленнее более легких.

Если, например, песчано-глинистая порода содержит большое количество раковин, панцырей ракообразных или костей и зубов вымерших позвоночных животных, то при разрушении этой породы песок и глина вымываются, а более твердые составные части остаются на месте, образуя так называемый «бонебед» (костную брекчию), которая может быть использована как ценное месторождение фосфата (кости состоят главным образом из фосфорнокислой извести). Желваки железных руд также образуются часто в глинистых отложениях и могут, при разрушении этих последних, скопляться в виде валунчатых руд, большей частью вместе с остатками раковин и т. п. Таким образом произошли, например, имеющие большое значение для будущего Германии месторождения железных руд в северном предгорьи Гарца (Peine-Salzgitter).

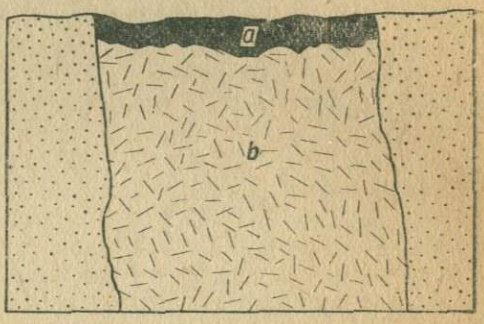


Рис. 27. Железные руды *a* покрывают выход на поверхность серпентинового массива *b* (Куба), по Hatch

Если кварцевая рудная жила проходит в мягкой горной породе, то при выветривании рудная жила распадается на большие глыбы, а окружающая порода на тонкий песок и ил, и кварцевая жила выступает тогда на поверхности в виде каменной стены. И в то время как ил далеко уносится водою рек, у ее подножья собираются крупные глыбы кварца, содержащие руду. Так образуются большие массы глыб рудосодержащих пород, в которых по мере развития денудации всего горного массива скопляются обломки жильного кварца до первоначальной высоты рудной жилы (100 *м* и более). Такие скопления глыб называют элювиальными россыпями. Они легко поддаются разработке, так как они уже освобождены от заключавшей их горной породы, и часто только элювиальная россыпь, а не сама неразрушенная рудная жила поддается выгодной разработке (рис. 27).

Если в уносимом водой материале содержатся зерна минерала большого удельного веса, в особенности руды, то продвижение этих последних происходит, конечно, медленнее, чем продвижение большой массы легкого материала. Если, например, в каком-нибудь месте потока легкий материал, например распавшийся в песок гранит, уносится в десять раз скорее, чем содержащиеся в этом песке зерна оловянной руды, то перемещаемый материал будет содержать на дне русла реки в десять раз больше оловянной руды, чем ее

содержалось первоначально в гранитной породе. В таких случаях иногда имеет смысл добывать речной песок при помощи землечерпалок для последующей обработки на обогатительных машинах и получения оловянных концентратов. Массы песка, содержащие ценный, обладающий большим удельным весом продукт (оловянную руду, золото, платину, магнетит и т. п.) и которые поддаются обработке при помощи промывки, называются в горном деле, как известно, россыпями (по-немецки Seifen, происходящего от древнефранконского слова «Siepen» — желоба, так как их промывали на деревянных желобах). Такие находящиеся в движении речные пески, богатые ценными продуктами, можно назвать «живыми россыпями»[1]. Но река часто меняет, в пределах долины, свое русло.

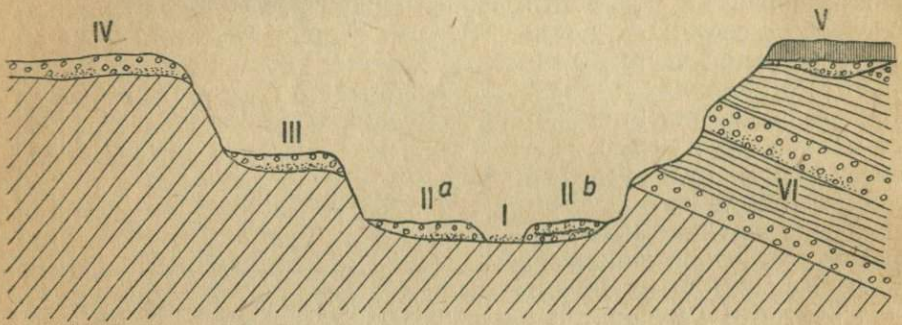


Рис. 28. Различные виды россыпных месторождений. (Идеальный разрез речной долины).

I — подвижные россыпи; II — аллювиальные россыпи: *a* на „false bottom", *b* на „bedrock"; III — россыпи на дилювиальных террасах; IV — россыпи на плато; V — россыпи на плато под базальтовым покровом; VI — ископаемые россыпи.

Во время половодья покинутые русла заносятся большим количеством песка, содержащего только незначительное количество руд, из остающихся после половодья луж на них осаждается глина и ил и, наконец, такой нанос, который на глубине непосредственно над коренной породой «Bedrock» (почва россыпи, плотик) содержит рудоносный песок в виде полос, сверху может зарасти торфяным покровом. При углублении речного русла на склонах остаются остатки прежнего дна долины в виде покрытых галькой террас, и в этой гальке опять находят россыпи — дилювиальные россыпи. Даже более удаленные плоские возвышенности старых горных массивов содержат часто в покрывающей их гальке россыпные месторождения третичного возраста (рис. 28).

Морской прибой также может образовывать так называемые морские россыпи, вызванные неодинаково сильным движением легких и тяжелых частиц. Эти россыпи, по мере углубления в сушу линии прибоя, распространяются на большие, выровненные на дне морей пространства. Бывали также случаи нахождения горных пород, образовавшихся в виде сцементированных осадков из преж-

[1] G. Berg. Der Mechanismus der Seifenbildung. Z. f. pr. Geol. 1921, S. 177.

них россыпных песков. К таким «ископаемым россыпям» должны быть, повидимому, отнесены величайшие из мировых месторождений золота конгломераты Витватерсранда.

Процессы концентрации в результате перемещения в растворах

Если порода состоит из растворимых и нерастворимых составных частей, то первые из них выщелачиваются с ее поверхности дождевой водой, в то время как вторые остаются в виде остатка. Известняк растворим в воде, содержащей углекислоту. Известняк с небольшим содержанием глины и железа, а он их почти всегда содержит, покрывается поэтому богатой железом остаточной глиной, которая начинает задерживать воду и, таким образом, препятствовать дальнейшему растворению извести или во всяком случае замедляет его. То же мы можем наблюдать и в тех случаях, когда гидролизирующее, окисляющее, образующее карбонаты или иное выветривание разлагает составные части горной породы на вещества различной растворимости. При разложении силикатной породы, содержащей кварц, образуются легко растворимые карбонаты щелочей, сравнительно легко растворимые коллоидальные гели гидрата окиси железа, почти нерастворимые гели гидрата окиси алюминия, и, наконец, совершенно нерастворенным остается первично содержащийся в породе кварц. Большая часть геля гидрата окиси алюминия образует in statu nascendi, вместе с освобождающейся при разложении силикатов кремнекислотой, нерастворимый каолин. Кварц и каолин остаются в виде нерастворимого остатка в то время, как остальные составные части уносятся в растворах.

Но так же как и понятие растворимости, понятие нерастворимого остатка является относительным. Более трудно растворимые вещества уносятся недалеко. Они выпадают из раствора под влиянием привноса все более легко растворимых веществ. Таким образом, они выкристаллизовываются еще в пределах остаточных глин и песков. При этом они выделяются из раствора не в виде мелко распределенного вещества, но образуют вокруг первоначально выделившихся зародышевых кристаллов желвакообразные «конкреции». Желваки боксита, железняка, марганцевой руды, содержащиеся в остаточных глинах, являются важным типом месторождений. Фосфорная кислота легко вступает в реакцию с известью и покрывает еще не разложенные части известковой породы, на границе с остаточными глинами, коркой фосфорита (фосфата извести).

Если, следовательно, считать остатком все то, что не удаляется далеко от первоначальной породы, то и в н у т р и остаточных образований перемещение в результате растворения играет очень важную роль в деле концентрации.

Коллоидно растворенная кремнекислота уносится на более далекое расстояние и расходуется лишь позднее для окремнения органических веществ или особенно подходящих для этого осадочных пород. Нередко, однако, можно наблюдать явление местного окремнения остаточных глин.

Различные типы выветривания

Правильному пониманию климатического фактора выветривания способствует изучение различных типов выветривания. Если мы будем исходить из силикатной породы обычного состава, то мы увидим, что в основном они определяются поведением окиси железа и взаимной реакцией освобожденных в результате гидролиза радикалов SiO_2 и Al_2O_3.

Уже давно известно, что в нашей климатической зоне полевые шпаты и другие силикаты алюминия распадаются таким образом, что щелочи и часть кремнекислоты растворяются, а гидросиликат алюминия (каолин) остается. В обширных же тропических областях щелочи и щелочные земли, а также все или почти все радикалы кремнекислоты отщепляются, и преимущественно остается гидрат окиси алюминия. Почвы, состоящие из гидрата окиси алюминия, в большинстве случаев очень богатые железом, называются, как известно, латеритами, поэтому различают латеритное и каолиновое выветривание. Harrasowitz[1] называет первый вид выветривания аллитовым, а второй сиаллитовым, и образующиеся в результате их продукты латерит, месторождения диаспора и боксита — аллитами, а различные глины и каолины — сиаллитами (производя эти названия от «Al» и «Si + Al»). Конечно, разделение на эти две формы нельзя провести до конца. Существует много зон выветривания, в которых только часть материала переходит в аллиты. Harrasowitz предполагает даже, что сиаллитовое выветривание является только переходной ступенью к аллитовому.

Каким образом протекает процесс выветривания, благодаря которому различается латеритизация и каолинизация, еще во всех подробностях не установлено. Так как только некоторые силикаты (хотя и их значительное большинство, и особенно полевые шпаты) образуют каолин, то раньше полагали, что в них уже в готовом виде содержится молекула каолина в виде молекулы алюмакремневой кислоты. При более слабом каолиновом выветривании растворяются только основания, а при латеритовом выветривании разрушается и само каолиновое ядро. По всей вероятности, однако, в обоих случаях вся молекула алюмосиликата разлагается гидролизом на свои составные части и только потом $Al_2O_3 + SiO_2$ либо соединяются в каолины (Schwarz[2] предполагает, что это имеет место в кислой среде), либо такое соединение не может произойти или происходит только частично и тогда остается свободный $Al(OH)_3$. В пользу этого мнения сильно говорит то, что в сиаллитовых продуктах выветривания каолин содержится в виде маленьких кристалликов, т. е. что он вновь образовался. То, что гидрат окиси алюминия может митрировать и образовывать конкреции,

---

[1] H. Harrasowitz. Laterit. Material und Versuch erdgeschichtlicher Auswertung. Fortschr. d. Geol. u. Pal. Bd. IV, H. 14, 1926.

[2] R. Schwarz. Ueber das Problem der Kaolinbildung. Tonindustrie-Ztg. 1924, S. 1240.

как это подчеркнул Harrosowitz, также говорит за первоначальное полное растворение всех частей алюмосиликата.

Каолиновое выветривание не всегда (и даже очень редко) приводит к образованию того каолина, который известен под этим названием в керамике, т. е. к образованию фарфоровой глины. Одним из основных требований, предъявляемых к фарфоровой глине, является полное отсутствие железа. В большинстве же случаев окислы железа остаются в продукте выветривания, который тогда называют глиной. Существуют различные глины, например такие, которые благодаря небольшому перемещению обогатились наиболее тонкими частицами (по-немецки Ton), такие, которые окрашены окислами железа в желтый цвет и имеют примесь песка (по-немецки Lehm). В сухом климате, при отсутствии условий, необходимых для образования латерита, образуются красноземы. Для образования каолина нужно «железоудаляющее» выветривание, которое наступает тогда, когда растворы, вызывающие выветривание, действуют сильно окисляюще. Как правило, такая кислая реакция вызывается гуминовыми кислотами почвы, поэтому каолинизация распространена в таких областях, в которых в течение долгих геологических периодов развивалась богатая растительность. Слои, лежащие под пластами бурых углей, всегда каолинизированы, но и там, где бурые угли не образовались, те места земной коры, которые являлись поверхностью земли в буроугольную эпоху и которые были покрыты богатой болотной растительностью, обнаруживают «железоудаляющее» каолиновое выветривание. Обесцвечивание горных пород, расположенных под современными торфяными болотами, имеет ту же причину. Каолинизации в полном смысле этого слова здесь не происходит, потому что торфяные болота наших широт не образуют, наряду с гуминовыми кислотами, достаточного количества углекислоты. Иначе говоря, хотя мы и наблюдаем здесь вынос железа, но не находим достаточной интенсивности процесса, необходимой для выветривания.

Очень характерно, что каолинизация может происходить и в тех местах, в которых горные породы увлажняются сильно кислыми водами, происходящими из других источников. Каолинизирующее влияние могут оказывать как вулканические выделения SiO_2 и кислые гидротермальные растворы, так и кислые растворы, вызывающие выветривание, которые выделяются из железной шляпы сульфидных месторождений. В больших рудных месторождениях часто бывает не легко отличить восходящую каолинизацию, вызванную термальными водами, от нисходящей, вызванной растворами зоны окисления.

Железо, переходящее при «железоудаляющей» каолинизации, в тесном смысле в растворы, обычно уносится недалеко, а по близости выделяется снова. Таким образом, могут образоваться концентрации железа, которые не лишены экономического значения. В небольшом масштабе мы находим процесс удаления железа в одном месте и его накопления в другом, при очень обычном в наших широтах процессе почвообразования, при образовании так назы-

ваемого ортштейна под зоной обесцвеченной почвы (подзола). Очень часто мы видим под богатым гумусом поверхностным слоем чрезвычайно сильно обесцвеченную зону, из которой все содержавшееся в ней железо перешло в растворы и перенесено просачивающейся водой в нижние слои. В том месте, где гуминовые вещества приходят в соприкосновение с богатой кислородом или известью водой более глубоких зон (примерно на глубине 0,4—0,5 *м*), они выделяют железо и окислы его образуют с этой почвенной зоной корку, имеющую вид каменной плиты толщиной 10—20 *см*, состоящую из окиси железа и частиц почвы, и настолько плотную, что корни растений не могут сквозь нее пробиться. Аналогичным образова-

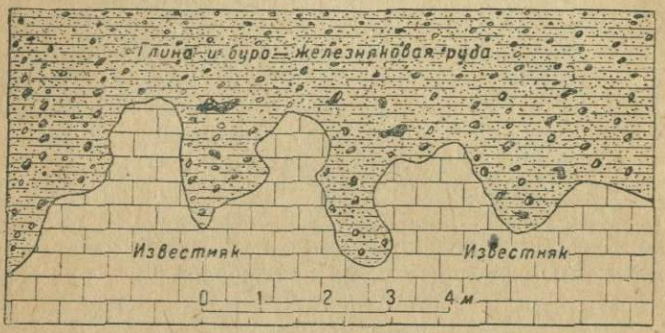


Рис. 29. Железные руды в коре выветривания известняка.

нием являются корки железняка в пустынных областях тропиков. Здесь железистые растворы (в этих областях это не гуминовые, но карбонатные растворы) движутся благодаря действию капиллярности вверх, где они высыхают и где кислород воздуха выделяет из них окись железа, которая также образует твердую сцементированную железняком корку, но непосредственно на поверхности.

Мы уже упоминали о том, что при растворении содержащих примеси известняков образуется очень богатая железом яркокрасная остаточная глина, называемая «терра росса». Когда кислые растворы просачиваются через «терра росса», то они при помощи обменного растворения собирают значительную часть содержащегося в ней железа в виде небольших конкреций (образование так называемых бобовых руд), или же они растворяют железо, но при соприкосновении с известью нейтрализуются, выделяя толстые корки и желваки гидрата окиси железа на извести или в пустотах известняка (так называемые карстовые железные руды) (рис. 29).

Содержание в продуктах выветривания марганца зависит от тех же процессов, как и содержание железа, поэтому можно было бы предполагать, что если в области выветривания содержится наряду с железом относительно значительное количество марганца, то выделялись бы только содержащие марганец железные руды. Однако, на деле при выпадении Mn и Fe происходит их пространственное

разделение, так как Mn выделяется раньше, чем Fe. Так образуются отдельные месторождения марганца карстового типа, или же руды, в которых Fe и Mn содержатся в равных долях, т. е. руды, сильно обогащенные марганцем.

Интересные случаи концентрации элементов в результате выветривания встречаются, в особенности, в тех случаях, когда выветриванию подвергаются ультраосновные железисто-магнезиальные силикатовые породы. В большинстве случаев они бывают уже превращены в серпентины под влиянием глубинной гидратации. При серпентинизации не происходит никакой концентрации элементов, которая становится, однако, очень интенсивной при выветривании выходящего на поверхность серпентина. В тропическом климате при наличии богатой растительности может сначала происходить очень сильное выделение железа на поверхности или близко от нее. Тогда образуются поверхностные, легко разрабатываемые массы железных руд, которые распространяются по всему району выхода серпентиновой породы. Большие количества таких руд добываются на острове Куба.

В наших широтах большая часть железа успевает мигрировать до своего вторичного выпадения, но зато вследствие менее интенсивного перемещения растворов в трещинах серпентина скопляется только что образовавшийся углекислый магний, который, по своему количеству, является важнейшим продуктом разложения этой породы. В серпентине образуются белые жилы магнезита, так называемый аморфный магнезит. Такие жилы м о г у т, кроме того, образовываться там, где богатые углекислотой восходящие термальные растворы поднимаются по трещинам серпентина. Так как одновременно в растворы переходит и кремнекислота, то, к сожалению, магнезит слишком часто окремневает, хотя обычно кремнекислота остается в верхних частях зоны выветривания в виде выделений халцедона. Отложения магнезита встречаются позднее в трещинах слабо разложившегося серпентина. Значительная часть железа выпадает (еще до того, как оно успевает мигрировать) в верхней богатой халцедоном зоне в виде бедного водой ярко-красного гидрата окиси железа, что вызывается большой концентрацией растворенных веществ в воде, вызывающей выветривание. Таким образом, над серпентином вверху образуется зона «красного выветривания», состоящая из пенистого халцедона и опала с ярко-красной пылью окиси железа. Под ним мы находим зону «белого выветривания», состоящую из несколько обесцвеченного серпентина, сплошь пронизанного белыми жилками магнезита.

Особый интерес приобретает выветривание серпентина, если наряду с железом и магнием в первоначальной ортосиликатовой породе содержалось в виде силиката некоторое количество никеля. Это встречается только в тех случаях, когда ввиду недостатка серы не могло произойти выделения его сульфида в форме магнитного колчедана, содержащего никель. При серпентинизации никель остается связанным, переходя в гидросиликат никеля, который еще совершенно скрыт в гидросиликате магния. В зоне белого выветри-

вания никель начинает мигрировать и в благоприятных для этого местах так сильно пропитывает серпентин, что этот последний можно разрабатывать в качестве никелевой руды. В зоне красного выветривания силикат никеля выделяется повсюду по трещинам и трещинкам, часто вместе с гидросиликатом магния, находящимся в состоянии геля (гарниеритовые руды), или в пустотах, сплошь пропитывая чешуйчатые тальковые продукты истирания разложившегося серпентина (шухардитовые руды).

Само собой разумеется, что при выветривании серпентина, содержащего магматические выделения хромистого железняка, гнезда хромистого железняка концентрируются в виде элювиальных россыпей и в виде скоплений глыб хромистого железняка.

Рис. 30. Фосфаты на поверхности известняка, рядом с выветренным шальштейном (тип месторождений Ланской области).

В породах, которые богаты микроскопическими выделениями фосфорнокислой извести (кристаллики апатита как акцессорные примеси), фосфорная кислота, вероятно в виде кислой соли (суперфосфата), переходит в раствор. Она снова выделяется там, где эти растворы приходят в соприкосновение с соседними известняками или с сильно разложенными, но еще содержащими известь частями породы по трещинам трения. Важнейшие, но к сожалению не имеющие промышленного значения месторождения фосфатов Германии, расположенные у Лимбурга на Лане, образовались в результате подобных реакций растворов выветривания богатых апатитом диабазов и шальштейнов (диабазовых туфов) с известняком (рис. 30).

3. Процессы, происходящие при седиментации

Механическая седиментация

Об основном принципе накопления элементов при механической седиментации мы уже упоминали при рассмотрении механического перемещения в главе, посвященной выветриванию. Этим принципом является разделение по величине зерна и по удельному весу. Если в результате выветривания произошло глубокое разрушение и вместе с ним разложение породы на ее отдельные составные части, то отложение этих отдельных частей может происходить в различных отдельных для каждого из них местах. Важное значение имеет, например, степень выветривания для полного отделения кварца от водного алюмосиликата глины. При выветривании в ледниковых областях главную роль играет мороз, а в тех тропических зонах, где осадков мало, жара. Оба эти фактора вызывают преимущественно механический распад. Кварц и полевой шпат образуют, примерно, одинаковые по величине зерна, которые не

могут быть отделены друг от друга при осаждении. Ни дилювиальные пески, ни аркозовые песчаники (песчаники, содержащие полевой шпат) формации красного лежня не могут служить сырьем для получения SiO_2 или глиноземного силиката (глины). Все осадочные образования, происходящие из областей, в которых при выветривании не удаляется железо, тоже не могут быть использованы именно из-за содержащегося в них железа. Но чрезвычайно ценны те осадочные образования, которые имеют своим источником области, подвергавшиеся процессу каолинизации с удалением железа (см. стр. 93), какими являются, например, обширные пространства, бывшие поверхностью суши во время третичного периода. В результате такого рода выветривания все алюмосиликаты без остатка переводятся в мелкочешуйчатый каолиновый минерал, при полном удалении всего железа. Содержащийся в породе кварц остается совершенно нетронутым, потому что он защищен мощным растительным покровом от какого бы то ни было механического воздействия. Если после этого какой-нибудь из ленивых речных потоков, прорезавших болотистые равнины третичного периода, размывал и увлекал с собой продукты такого выветривания, то мелкие чешуйки каолина уносились им гораздо дальше вглубь моря или озера, чем кварц, не содержащий больше никаких остатков неразложенного силиката. Таким образом, в одном месте отлагается важный для стекольной промышленности, практически совершенно свободный от железа и алюминия кварцевый песок, так называемый стекольный песок, а в другом — чрезвычайно тонкая, не загрязненная никакими посторонними зернистыми примесями глина.

Случаи, когда обладающие большим удельным весом руды отлагаются в результате механической седиментации сплошными пластами, является большой редкостью. Такие явления можно, собственно говоря, наблюдать только при отложении конкреций бурого железняка, вымытых из более древнего осадочного образования. Но чаще отдельные слои бывают так богаты какой-нибудь тяжелой составной частью, что эту последнюю бывает выгодно вымывать из них искусственно. Особенно близ морских берегов могут образовываться так называемые «морские россыпи», потому что здесь уже после образования осадочных отложений прибоем вымывается из них более легкий материал, и таким образом, происходит обогащение этих осадков более тяжелыми частями. Так, например, почти все монацитовые пески являются такими осадками берегового песка, и золотосодержащие конгломераты Witwatersrand'а считаются теперь, как уже было указано на стр. 91, морскими россыпями.

Тонко распределенные в механических осадках вещества могут благодаря перемещению в растворах выделяться в виде конкреций. Желваки железных руд, марганцевых руд, фосфатов часто встречаются в механических осадках, образуя нередко значительные промышленные месторождения. Такие желваки образуются большей частью при процессах так называемого диагенеза, т. е. при

наступающей (благодаря перемещению в растворах), через некоторое время после осаждения, цементации, в результате которой из песчаных масс образуются песчаники, а из илистых масс — глинистые породы.

Метаморфизм, т. е. полная перекристаллизация на большой глубине или в области контакта с горячими интрузивными массами, только в исключительных случаях приводит к образованию месторождений полезных ископаемых и то при условии добавочного присоединения материала из магмы. Этот случай мы разбирали уже на стр. 76 при рассмотрении образования месторождений, вызванного экскаляцией из магмы.

Осаждение из вод океанов и внутренних морей

Как известно, вещества, растворенные в воде, тоже не остаются вечно в растворе, но рано или поздно, в крайнем случае при полном испарении воды, снова из нее выделяются. Первыми всегда выпадают карбонаты, особенно углекислая известь. Морская вода находится с атмосферой в состоянии непрерывного обмена углекислотой, действуя регулирующе на содержание углекислоты в воздухе. При понижении температуры морская вода поглощает CO_2, при повышении температуры отдает ее в атмосферу. Нужно, кстати, отметить, что этот процесс имеет огромное значение для существования на земле органической жизни. Если содержание углекислоты в морской воде падает до такого предела, что известь не может больше оставаться в растворе в виде бикарбоната, то углекислая известь начинает выделяться в виде толкого, медленно опускающегося на дно ила. Этот последний в результате обменного растворения и собирательной кристаллизации «Sammelkristallisation» быстро цементируется на дне моря в виде мелких, тесно лежащих друг возле друга кристалликов, образуя плотный известняк. Однако, в большинстве случаев процесс такого неорганического выделения извести не успевает произойти. Тысячи видов животных всех классов, а также некоторые виды растений используют тенденцию воды к выделению извести, чтобы защитить и поддержать свои нежные организмы защитными оболочками и поддерживающими органами из углекислой извести. Благодаря этому, в море или во внутренних водных бассейнах, если только в их воде содержится достаточное количество растворенной извести, тотчас же начинает развиваться огромное количество таких организмов, и неорганическое выделение извести не успевает произойти. Различные моллюски, по количеству выделяемой ими из воды извести, играют подчиненную роль. Важнейшими организмами, выделяющими известь, являются в пресных водах харовые водоросли *(Characeae)*, а в морской воде — кораллы и, большей частью, микроскопические известковые водоросли. Даже низко организованные простейшие выделяют изящные оболочки (раковины фораминифер), или хотя бы мельчайшие известковые пластинки (кокколиты) (рис. 31). Но существование, тем не менее, чисто неорганических выделений изве-

сти доказывают нам состоящие часто из тонкослоистых корочек пресноводные известняки, представляющие отложение многих мелких озер и бассейнов — источников, богатых известью (известковые туфы).

Здесь следует упомянуть еще об одном особом виде выделения извести (наблюдаемом также при выделении из растворов и других веществ), так как он имеет большое значение для образования некоторых месторождений. Это образование так называемых оолитов. Если известь осаждается в виде тонких корок чисто неорганическим путем или же благодаря жизнедеятельности мельчайших организмов и это осаждение происходит в движущейся воде, то все мелкие посторонние тела, плавающие и поднимающиеся в воде, благодаря этому движению окружаются со всех сторон тонким слоем извести. На этот слой осаждается новый, и такое образование корочек продолжается до тех пор, пока ставшее более тяжелым зерно не спустится, наконец, на дно, где оно покрывается известковым илом или срастается с другими, спустившимися раньше шариками. Утловатая форма зерен, на которых начинают отлагаться известковые оболочки благодаря образованию корки, все более выравнивается, так что, под конец, на дно падают почти идеально шарообразные зерна. Эти шарики имеют почти одинаковую величину, так как они падают на дно в тот момент, когда вихревое движение, благодаря существующему в соответственном месте волнению, не может более поддерживать увеличивающееся в объеме и весе зерно.

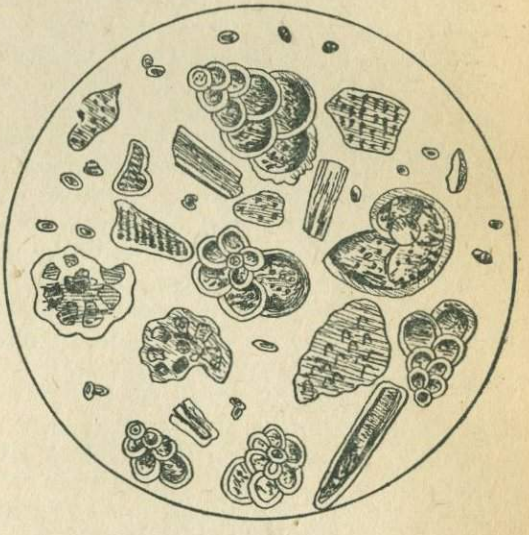


Рис. 31. Фораминиферы и кокколиты в отмученном мелу. Увел. 300 ×.

С оолитовыми породами легко смешать образовавшиеся совершенно иначе сферолитовые породы. Эти последние образуются благодаря тому, что в уже отложившемся иле уплотнение происходит радиально, начинаясь от многочисленных центров кристаллизации, и продолжается до тех пор, пока отдельные шарообразные конкреции не начнут соприкасаться и взаимно препятствовать дальнейшему росту. Как сферолитовые, так и оолитовые породы состоят из скопления небольших, плотных, сросшихся между собой шариков. Но сферолиты имеют радиально-лучистое

строение, без заметных концентрических наслоений, в то время как оолиды (оолиты) состоят из очень тонких концентрических оболочек и могут приобретать радиальную структуру только в результате позднейшей перекристаллизации [1].

Первоначальные карбонатные выделения состоят при неорганическом выделении б о л ь ш е ю ч а с т ь ю, а при органическом — в с е г д а из $CaCO_3$. Наличный Mg остается в растворе, пока имеется достаточное количество растворителя, в виде $MgSO_4$ и MgCl. Но если благодаря интенсивному испарению происходит обогащение раствора солями, то концентрация ионов Mg становится настолько сильной, что образуется и $MgCO_3$, и вместо чистого известняка осаждается доломитовый известняк или доломит [2]. Склонность Mg к образованию карбонатов, при значительной концентрации солей, настолько велика, что выделившаяся в результате органического процесса в виде $CaCO_3$ известь подвергается последующей доломитизации. Особенно распространены доломитизированные коралловые известняки, которые образуют огромные горы южнотирольского «доломитового» массива [3].

В углекислую известь почти всегда входит в виде изоморфной примеси немного, а в доломит значительно больше углекислого железа. При выветривании такого доломитового известняка это небольшое количество содержащегося в нем железа может, как уже было указано на стр. 94, концентрироваться до образования довольно значительных количеств.

Во внутренних водных бассейнах сухих областей, т. е. в соляных озерах пустынь, может иногда, благодаря известным местным условиям, содержаться очень много CO_2 и очень мало Ca и Mg. Тогда после полного выделения Ca и Mg образуется еще Na_2CO_3 (природная сода или трона). Выделения «Big Soda Lake» (Большого Содового озера) в Неваде [4] содержат 79,71% Na_2CO_3 + + $NaHCO_3$ и 16,19% кристаллизационной воды. Следовательно, 95,90% остатка, получающегося при выпаривании, представляет собою карбонат натрия.

Когда благодаря испарению морская вода настолько концентрируется, что выпадают и легко растворимые в воде собственно «соли», то первым выпадает сульфат кальция, и таким образом, если этому не препятствуют совершенно особые условия, существующие во внутренних водных бассейнах, происходит полное выделение содержавшегося в растворе кальция. Благодаря высокой упругости растворения остаточного раствора сернокислая известь, как нам теперь известно, выпадает большею частью в безводной

---

[1] K u m m. Zur Klassifikation und Terminologie der Sphärite. Abh. D. Geol. Ges. 1926, S. 1.

[2] P h i l i p p i. Ueber Dolomitbildung und chemische Abscheidung von Kalk. N. Jahrb. f. Min. Festband 1907, S. 307.

[3] K. H u m m e l. Ueber die Dolomitisierung der mitteltriadischen Kalke in Südtirol. Mon.-Ber. D. Geol. Ges. 1918, S. 287.

[4] A l l e n. Rept. U. S. Geol. Explor. 40 th Par., vol. 2, n. 784 (1877) no Clarke, Data of Geochemistry.

форме, т. е. в виде минерала ангидрита. Хотя граница между кристаллизацией содержащего воду гипса и безводного ангидрита из чистого раствора сернокислой извести и лежит, по Vans'Hoff[1], при 63,5°, но в растворах, которые наряду с $CaSO_4$ насыщены и NaCl, она спускается до 35°, а в растворах, насыщенных $MgCl_2$, даже до 25°. Поскольку затем позднее к ангидритовой породе получает доступ свежая вода, ангидрид жадно ее поглощает, и на месте выхода ангидрита образуется «гипсовая шляпа», которая благодаря довольно значительной растворимости гипса широко распространяется в результате перемещения при помощи растворов, заполняя также пустоты, образовавшиеся благодаря выщелачиванию месторождений поваренной и калийной солей, поэтому гипсовая шляпа соляных месторождений представляет собою явление, совершенно аналогичное с шляпой из окиси железа (железной шляпой) содержащих железо сульфидных месторождений.

Американские исследования[2] показали, что образование гипса из ангидрита прекращается уже при сравнительно небольшом давлении и что при давлении в 20—40 *ат* гипс не может существовать, поэтому на глубине около 200 *м* под давлением лежащих на ней слоев гипсовая шляпа исчезает, уступая место первичным отложениям ангидрита.

Внутренние озера, расположенные в областях распространения очень богатых магнием горных пород, т. е. особенно в районах распространения серпентина, содержат часто так много Mg, что при высыхании выделяется $MgSO_4$. Это и есть имеющие широкое применение в медицине природные горькие воды.

Собственно соляные месторождения состоят из сульфатов и хлоридов металлов Na, K и Mg. Когда отделившийся от моря бассейн или большое внутреннее озеро начинают высыхать, что бывает в тех случаях, когда вследствие сухого климата испарение превышает не только выпадение осадков, но и приток пресной воды из рек (если таковые вообще существуют), то, как было отмечено, сначала выделяется ангидрит, а уже затем начинает выкристаллизовываться NaCl, который составляет наиболее значительную часть всех растворенных в морской воде веществ.

Всякий приток пресной воды вызовет соответствующее ему непродолжительное выделение ангидрита. Если такой приток происходит через правильные интервалы, например, при каждом половодьи или во время повторяющегося ежегодно периода дождей, то выделения соли будут переслаиваться правильными прослойками, «годовыми кольцами» ангидрита, толщина которых редко превышает один сантиметр. Когда благодаря непрерывному выделению хлористого натрия произойдет относительное обогащение K и Mg, начинается выделение двойной соли, состоящей из боль-

[1] J. W. Vant' Hoff u P. Farup. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen XXXIII Sitz. Ber. Ak. d. Wiss. Berlin 1903, S. 1060.

[2] D. H. Newland. Relation of Gypsum Supplies to Mining. Mining a. Metallurgy. Sept. 1926, p. 51.

шого количества $MgSO_4$ и небольшого K_2SO_4, к которой присоединяются также все остатки Ca, еще содержащиеся, по закону действия масс, в растворе. Таким образом, образуется полигалит. Благодаря периодическим изменениям концентрации и эти соли будут отлагаться в виде «годовых колец», причем слои полигалита будут соответствовать времени наибольшей концентрации раствора. После израсходования всего кальция выделяется $MgSO_4$ в форме кизерита, частью тоже в виде годовых колец, частью в тесной смеси с кристаллами NaCl в виде соляной породы, которую, благодаря ее высокому сцеплению, называют твердой солью (кизеритовая твердая соль). В стадии выделения кизерита сгущенный раствор уже сильно гигроскопичен, и выделение может продолжаться только в том случае, если данный район характеризуется чрезвычайной сухостью и чрезвычайно высокой температурой воздуха. При нормальных условиях главная масса калийных и магниевых солей остается в растворе, что может, вероятно, продолжаться очень долго, пока, наконец, «остаточный рассол» снова не найдет стока к морю или пока, благодаря перемене климата, он не будет опреснен на месте во время дождевого периода.

Среди многих тысяч случаев, при которых на всем протяжении истории земли происходило выделение солей, случаи выделения калиево-магниевых солей насчитываются лишь несколькими единицами. В большом масштабе такое выделение произошло один раз в период цехштейна в области теперешней северной Германии, поэтому это месторождение является единственным действительно значительным, и по отношению к нему другие месторождения калийных солей (Верхний Эльзас, Сурия, а также недавно открытый Соликамск в СССР) являются второстепенными.

Если процесс доходит до выделения калиево-магниевых солей, то сначала выделяется карналлит $KMgCl_3$, а затем иногда каинит $KClMgSO_4$. Как правило же, каинит образуется в результате превращения сильвина и кизерита. Чистый хлористый калий, сильвин (KCl), образуется только в результате позднейших превращений большей частью из карналлита. Зато смесь сильвина с каменной солью, сильвинитовая твердая соль, может, повидимому, образовываться как первичное выделение, но карналлит может также образовываться в результате обратного процесса из твердой соли. Геотермические превращения перекристаллизовавшихся на больших глубинах калийных отложений являются частично очень запутанными, еще не изученными во всех подробностях процессами [1]. Некоторый остаток чистого или почти чистого $MgCl_2$ не выделяется даже при максимально высокой температуре воздуха и предельной концентрации. Что с ним происходит дальше — также неизвестно, как неизвестна судьба и остаточного калиево-магниевого рассола многих соляных месторождений, которые не прикрываются сверху калийными солями.

---

[1] F. Rinne. Die geothermischen Metamorphosen und die Dislokationen der deutschen Kalisalzlagerstätten. Fortschritte d. Mineralogie, 1920.

Большая мощность, которой достигают многие отложения соли, кажется необъяснимой, если допустить простое высыхание замкнутого морского бассейна. Месторождения соли мощностью в 200 *м* (а таких существует много) должны были бы образоваться, считая первоначальное содержание соли в морской воде равным 3,3%, в результате высыхания морского бассейна глубиной в 6 000 *м*, поэтому Ochsenius [1] выдвинул свою так называемую теорию барров (отмелей). Согласно этой теории, мощные отложения соли могут образоваться только в том случае, когда выделяющий соли бассейн имеет у своего края отмель или существующую только временами связь с открытым морем, и происходящая, благодаря испарению, потеря воды, постоянно или периодически (годовые кольца) восстанавливается притоком свежих соляных рассолов, поступающих через такую отмель. На примере большого соляного бассейна Карабугаза, расположенного у восточного берега Каспийского моря, мы видим, что такие условия действительно могут существовать. Иногда случается, что связь между морем и соляным бассейном устанавливается при помощи грунтовых вод, как мы это можем наблюдать на интересном случае Assalsee [2] (озеро Ассаль) в Эритрее. E. Fulda [3], однако, совершенно основательно указывает на то, что во многих случаях нет необходимости допускать существование таких условий. При испарении замкнутого моря раствор соли все более и более отступает в наиболее глубокие части бассейна, и в этих глубоких впадинах на дне соляного озера и выделяется вся соль, распределенная раньше во всем бассейне. Следовательно, если (мы будем придерживаться приведенного выше примера) на дне мелкого соляного озера имеются отдельные глубокие бассейны в 200 *м* глубины, занимающие $^1/_{30}$ всей поверхности озера, то в них может образоваться отложение соли мощностью в 200 *м* без необходимости допущения притока рассола извне. Кроме того, оказалось, что огромная мощность соляных отложений (в 1 000 *м* и более), многократно установленная при бурении на соль, произошла не как первичное выделение, но в результате образования больших «штоков» из сложных складок маломощных соляных слоев, о чем подробнее будет сказано при разборе месторождений соли.

При выделении солей во внутренних водных бассейнах, которые, как например Мертвое море, продолжают питаться реками, могут, конечно, происходить значительные отклонения от нормальных условий, примером которых является высыхание морской воды. Содержание калия может здесь быть значительно выше, более значительную роль могут играть соли кальция и т. п.,

[1] C. Ochsenius. Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze. Halle 1877.

[2] E. Fulda. Der Assalsee im Somalilande u. s. w. Mon.-Ber. D. Geol Ges. 1927, S. 70.

[3] E. Fulda. Die Entstehung der deutschen Zechsteinsalze. Abh. D. Geol. Ges. 1923, S. 1.

смотря по тому, какие вещества вносят с собою в растворах питающие такие бассейны реки.

Мертвое море содержит больше ионов Mg, чем ионов Na и K (15,18% и 11,22% всех растворенных в нем веществ), озеро Эльтон — даже 17,55% Mg, против 11,27% Na + K. Многие озера содержат значительно больше сульфатов, чем хлоридов, так, например, алтайские озера содержат только 20,02% Cl против 43,63% SO_4, а озера Laramie Lakes содержат даже в среднем всего 4,88% Cl против 62,34% SO_4. Озеро Chichenken'ов является гипсовым озером с 58,64%-ным содержанием SO_4 и 13,49% Ca и только 12,42% Na + K. Laacher'ское озеро содержит 9,90% Ca и 50,97% CO_3 и только 4,99% Cl, 2,97% SO_4, 27,05% Na + K. (Примеры взяты из Data of Geochemistry, Clarke.)

Выделения из осадков кремнекислоты и силикатов встречаются довольно редко. Большинство кремневых осадков накапливается в результате механического перемещения. Кремнекислота, содержащаяся в термальных источниках, выделяется обычно в непосредственной близости от выхода источника в виде кремнекислоты, сначала содержащей воду в форме опала, который, однако, часто скоро переходит в халцедон. Но небольшое количество кремнекислоты, вероятно, в коллоидной форме, остается в речной воде и, таким образом, попадает во внутренние водные озера и в моря. Там SiO_2 выделяется микроскопическими организмами, которые строят себе из нее нежные оболочки (кремневые водоросли и радиолярии) или скелеты (кремневые губки). Происходит ли в море неорганическое осаждение кремнекислоты, пока еще достоверно неизвестно. Часто находят осадочные породы, состоящие из SiO_2, которые содержат лишь ничтожные следы организмов, выделяющих кремнекислоту. Но в таких случаях неясно, насколько в этих породах первоначальные органические структуры уничтожены последующим обменным растворением.

Из соединений кремнекислоты, образующих сколько-нибудь значительные отложения в результате выделения из растворов, известны только силикаты железа. Они всегда находятся в тесной и очень интересной связи с часто встречающимися выделениями окиси закись-окиси и водной окиси железа. Об этих имеющих большое экономическое значение осадочных образованиях железных руд будет подробнее сказано ниже в специальной части, в главе, посвященной железу. Осадки окиси железа могут образовываться из растворов карбонатов железа, из коллоидных растворов гуминовых соединений железа, коллоидных растворов силикатов железа и, возможно, также из коллоидных растворов гидрата окиси железа (хотя коллоидные растворы $Fe(OH)_3$ всегда очень быстро свертываются).

В окисных осадках, наряду с вышеупомянутыми, известны только выделения окиси марганца, причем образующий их Mn содержится в растворе, повидимому, всегда в виде двууглекислого марганца. При местных перемещениях, ограниченных пределами данного отложения, некоторую роль играет может быть и колло-

идный раствор гидроокиси марганца. Осадочные выделения сульфидов составляют очень распространенное явление. Плотные сульфидные массы образуются таким путем очень редко. Из таких месторождений, имеющих по своим размерам промышленное значение, можно указать, например, на месторождение Meggen у р. Lenne. Согласно новейшим исследованиям, чрезвычайно сложные сульфидные месторождения горы Rammelsberg у Goslar'a являются, возможно, по своему происхождению осадочными.

Чрезвычайно распространено осадочное выделение сульфидов, происходящее одновременно с механическим осаждением, благодаря чему образуются глинистые осадочные породы, богатые органическими веществами, сплошь пронизанные сульфидами, распределенными в них в виде мельчайших частиц или в форме маленьких кристалликов или желвачков. Такие породы называют квасцовыми сланцами.

В верхних частях вод морей (например, в Черном море) господствует очень интенсивная жизнь. Трупы животных, особенно микроорганизмы, постоянно падают на дно. Благодаря свойственному всякому органическому соединению углерода стремлению к окислению, эти остатки организмов, уже на своем пути отнимают у воды весь растворенный в ней кислород. Так как вода Черного моря на дне никогда не возобновляется (сток через Босфор очень мелок), то уже на глубине 190—240 *м* находится вода, совершенно свободная от кислорода, которая благодаря большому содержанию полуразложившихся органических веществ обладает, даже сильно восстановительными свойствами. Таким образом, находящиеся в растворе ионы SO_4 восстанавливаются, и количество образующегося H_2S еще увеличивается благодаря сере, содержащейся в опускающихся разложившихся организмах. Анаэробные серобактерии собирают в себе серу в форме микроскопических, почти субмикроскопических шариков, и на дне осаждается содержащий серу и проникнутый H_2S вязкий черный ил. Все ионы тяжелых металлов, содержащиеся в воде или освобожденные гидролизом из силикатов осадка, тотчас же выделяются этим илом в виде сульфидов и остаются в нем в тонко распределенном состоянии. Выделившиеся тяжелые металлы состоят обычно на 99,9% из железа. Но, если, при известных условиях, имеются более или менее значительные количества других тяжелых металлов, то образующиеся осадки типа квасцовых сланцев будут, по содержанию других металлов, значительно отличаться от железосульфидных.

Знаменитый мансфельдский медистый сланец[1], имеющий большое значение по богатству медью и представляющий крупнейшие месторождения меди в Средней Европе, относится именно к таким квасцовым сланцам.

При отсутствии достаточного количества тяжелых металлов, в таких осадках, имеющих благодаря чрезмерному содержанию

[1] Pompeckij. Das Meer des Kupferschiefers. Branca-Festschrift 1914.

органических веществ восстановительные свойства, могут образовываться также отложения чистой серы.

Органические вещества при своем разложении легко способствуют образованию сульфидов. Это видно на примере такого чрезвычайного распространенного явления, что в богатых ископаемыми органическими остатками битуминозных слоях окаменелости, почти как правило, бывают превращены в серный колчедан, или, по крайней мере, покрыты коркой серного колчедана. В тех случаях, когда битумы встречаются в отложениях ангидрита, нередко можно встретить свободную серу и карбонат кальция, образовавшиеся из сульфата кальция.

Очень интересны наблюдения Kegel[1] над Riesenburg'скими месторождениями железных руд в Lahn'ской области. Здесь, в глубинах морского бассейна, характеризующихся восстановительной способностью, сначала образовывался серный колчедан. Железо находилось в виде карбоната в растворе, и после израсходования всего H_2S над серным колчеданом образовался осадок железного шпата ($FeCO_3$). Позднее к этим пластам получил слабый доступ воздух, сделавший возможным выделение Fe_3O_4, при одновременном удалении CO_2, и, наконец, образовалась та железная руда — Fe_2O_3 (красный железняк), которая, как правило, распространена в Lahn'ской области. Взаимная последовательность FeS_2, $FeCO_3$, Fe_3O_4, Fe_2O_3 представляет, следовательно, совершенно естественный ряд, соответствующий повышению содержания кислорода в морской воде.

Только один сульфат противостоит всем восстановляющим превращениям — это сульфат бария. Там, где присутствует барий, он отнимает последние остатки кислорода, образуя из сероводорода сульфат, поэтому концентрации барита осадочного происхождения особенно часты в битуминозных пластах. (В небитуминозных осадочных образованиях $BaSO_4$ бывает скрыт в других сульфатах). Известны баритовые желваки со дна Черного моря, а осадочное месторождение медного колчедана в Meggen сопровождается месторождением барита, которое, по W. E. Schmidt[2] характерным образом занимает как раз внешние, слегка доступные воздуху части прежнего седиментационного бассейна.

Если в вулканических областях в более молодые геологические периоды происходили эксгаляции борной кислоты или связанные с вулканизмом образования борных минералов, то во внутренних водных бассейнах соседних сухих областей скопляется борат кальция. Он осаждается в тонко распределенном состоянии в морских осадках, где впоследствии, благодаря обменному растворению, соединяется в желваки. Добыча таких желваков бората из рыхлых озерных осадков составляет в настоящее время важнейший

[1] W. Kegel. Zur Kenntnis der devonischen Eisenerzlager in der südlichen Lahnmulde. Z. f. prakt. Geol. 1923, S. 1.

[2] W. E. Schmidt. Ueber die Entstehung und die Tektonik des Lagers von Meggen. Jahrb. Preuss. Geol. L.-Anst. 1918, **11**, S. 23.

источник добычи бора (минералы пандермит в Малой Азии, колеманит и углексит в США). Кроме того, незначительное количество борной кислоты, содержавшейся в морском бассейне, из которого образовались северо-германские калийные соли, выделилось также в виде желваков боратита в верхних кизеритовых частях каменной соли.

Содержащаяся в растворе фосфорная кислота, обычно, расходуется живыми организмами, а затем попадает в осадки в виде костей, скорлуп (раковины Lingula) или панцырей (особенно панцырей ракообразных). Но часто P_2O_5 осаждается также в тонко распределенном виде среди механических осадков, впоследствии собираясь в желваках фосфата извести, в виде часто встречающихся фосфоритовых желваков. Подобным же образом ведет себя ванадиевая кислота. Но, в то время как фосфорная кислота встречается преимущественно в морских отложениях, ванадиевую кислоту находят особенно часто в яркокрасных песчаниках континентальных сухих областей. Кроме того, образующиеся здесь при концентрации ванадиевые минералы встречаются не в виде желваков, но в виде корок на поверхности слоев или на содержащихся в породе углистых древесных остатках и известковых желваках. Вместе с ванадием концентрируется обычно и небольшое количество урана.

Из тяжелых металлов, содержавшихся в породах, продукты разрушения которых послужили для образования красного песчаника, медь задерживается в песчанике, а затем, подобным же образом, выделяется обычно в виде карбоната и реже в виде сульфида.

Органические осадки

Организмы, населяющие гидросферу и поверхность литосферы, после своей смерти распадаются на свои первоначальные соединения, т. е. на CO_2, N, H_2O, обычно, конечно, проходя через целый ряд промежуточных соединений. Однако, с этим разложением связан и беспрепятственный доступ свободного кислорода воздуха, потому что с о з д а н и е всякого органического вещества является прежде всего в о с с т а н о в и т е л ь н ы м процессом. Жизненная э н е р г и я получается, конечно, в результате о к и с л е н и я этих веществ во время жизненного процесса. Подробнее об этом см. в главе об углероде. Осаждение твердых органогенных частиц называют также органическим осаждением. Мы уже упоминали о нем в предыдущей главе при рассмотрении осаждения извести. Когда окисление живой материи после ее смерти прерывается, особенно благодаря воздухонепроницаемой изоляции больших масс органического вещества, то взаимно реагировать друг с другом могут только уже содержащиеся в этом материале элементы. Кислород, азот и водород образуют, с частью углерода, газообразные или жидкие соединения, которые постепенно обычно лишь в течение длительных геологических периодов или при наличии особых условий удаляются. Последним конечным продуктом является

всегда остаток, содержащий 90—100% углерода — антрацит или графит. Промежуточные продукты, образовавшиеся из лигнина, целлюлозы или тому подобных продуктов, мы называем углями, а образовавшиеся из жира, масла и воска — битумами. Изложение химических процессов углеобразования и образования битумов завело бы нас далеко за пределы задач, поставленных этой книгой. Кроме того, это вопрос, входящий в область органической химии, а не химической геологии, и, как известно, детали этих чрезвычайно сложных процессов еще далеко не изучены. Мы упомянем здесь только, что в зависимости от характера послужившей для таких образований растительности и от степени углефикации существуют угли с самым разнообразным содержанием битумов. Более значительные скопления битумов бывают, вероятно, в большинстве случаев животного происхождения, так как белковые вещества, из которых, по преимуществу, состоят тела животных, переходят после их смерти в воскообразные вещества («трупный жировоск»). Особенно морские животные, богатые жиром и ворванью, могут образовывать значительные количества битумов, хотя и среди одноклеточных морских водорослей также имеются такие, которые собирают в своем теле капельки масла. Такие водоросли появляются в определенные времена года в огромных количествах и имеют безусловно большое значение для образования битуминозных горных пород [1]. Возможность того, чтобы содержащиеся в угольных пластах битумы могли из них выделяться и образовывать самостоятельные месторождения битумов или даже нефти, исключена, также как и переход уже образовавшихся углистых веществ в углеводороды. Гидрирование и ожижение угля являются искусственными процессами, аналогичных которым в природе не существует.

Геологическими условиями для образования угольных пластов являются, без сомнения, влажный и теплый климат, наличие большого количества девственной не выщелоченной почвы и изобилие воды, более или менее задерживаемой почвой. В образовании собственно болот, вроде современных торфяных болот или «Swamps» Флориды, по новейшим экологическим исследованиям W. Gothan [2], повидимому, нет необходимости. Совершенно достаточно бывает влажных и теплых первобытных лесов. Постоянный приток свежих почвенных частиц достигается лучше всего у подножья больших горных массивов, находящихся в процессе образования или только что образовавшихся, так как размывание их текучей водой достигает очень большого размера, поэтому угольные пласты образуются преимущественно в отложениях, накопившихся непосредственно после больших горообразующих процессов, и тянутся вдоль внешнего края этих гор в скопившемся у морского берега

[1] L. B. Becking. Preliminary statement regarding the Diatom-Epidemics at Copalis Beach. Econ. Geol. 1927, p. 356.

[2] W. Gothan in Klein: Handbuch f. d. deutschen Braunkohlenbergbau Teil 1, 3. Aufl. Halle (W. Knapp) 1927.

ине или галькe. Или же они образуются в больших областях опускания, в которые с гор сносятся необходимые для этого массы. Угленосные толщи, образовавшиеся у морского берега, узнают по присутствию слоев, содержащих морские окаменелости. Как сам угленосный бассейн, так и отдельные пласты бывают в так называемых паралических областях гораздо более правильными и сохраняющими на значительном протяжении свой характер. В так называемых лимнических бассейнах, представляющих собой поля опускания между горными массивами, условия залегания угольных пластов гораздо более неправильны. Отдельные пласты выклиниваются, соединяются по временам в мощные основные пласты, чтобы скоро опять разделиться, или же они внезапно уступают место крупной гальке.

Мы имеем в Средней Европе прекрасные примеры паралических и лимнических угольных образований. По северному краю прежней Варисцийской горной цепи («Каменноугольных Альп») тянется богатая выдержанная угленосная область, начинаясь на юге Англии, через Бельгию, вдоль по Нижне-Рейнской и Рурской областям, появляясь снова в Верхней Силезии. А внутри древних горных массивов лежат более мелкие угленосные бассейны: Saarbrücken, Zwickau, Waldenburg, отличающиеся неправильным залеганием пластов.

Следует еще упомянуть о том, что по новейшим исследованиям процесс углеобразования претерпевает временный перерыв на той своей стадии, которая, примерно, соответствует бельгийским и южнобаварским блестящим бурым углям, и что каменные угли, а потом и антрацит образуются только тогда, когда к фактору времени присоединяется еще горообразующее давление или давление лежащих сверху мощных пластов. Угли Подмосковного бассейна, которые никогда не были погребены под более или менее мощными пластами, находятся в настоящее время в стадии блестящих бурых углей, хотя они и имеют тот же возраст, что и каменные угли Верхней Силезии.

Геологические условия образования битумов еще далеко не так хорошо изучены, как условия образования углей. Все значительные отложения битуминозных пластов имеют несомненно морское происхождение. Битуминозные образования пресноводных озер имеют всегда незначительное протяжение, но могут достигать большой мощности и большой чистоты содержащихся в них битумов, как например отложения битуминозных сланцев Messel'a у Darmstadt'a. Какая конфигурация моря наиболее благоприятна для образования богатых битумами пластов, еще точно не известно. Песчаные осадки образуются в общем слишком быстро, так что образующиеся битумы слишком сильно загрязняются механическим осадком. Неорганическая составная часть богатых битуминозных сланцев состоит обычно лишь из очень мелкочешуйчатой глины. Наиболее благоприятны для образования битуминозных пластов несомненно очень тонкие осадки глинистых частиц или же одних только нежных кремневых скелетов, образующих битумы

организмов (т. е. кизельгуры и радиоляритовые породы). Глубоководные моря тоже, повидимому, мало благоприятны для образования битуминозных отложений, так как медленно падающие животные вещества на своем пути успевают слишком сильно разложиться еще до того, как они достигнут дна, особенно, если глубоководный морской бассейн не замкнут и в нем имеются глубоководные течения. Обширные сравнительно глубокие бухты с благоприятным для органической жизни содержанием солей и с ограниченным механическим осаждением ила, в которые течением или длительными береговыми ветрами сгоняются органические существа, являются, повидимому, наиболее благоприятными. Изученные Becking (l. c. стр. 108) условия, существующие в бухте Copalis, будут, может быть, иметь для вопросов происхождения битумов то же значение, какое имели 50 лет тому назад исследования Swamps Флориды для вопросов о происхождении угля.

По геологическим условиям своего образования, месторождения доступной для непосредственной добычи нефти, должны быть строго отграничены от битуминозных пластов. Только так называемые «нефтяные сланцы» («горючие сланцы») представляют собой битуминозные пласты, из которых при помощи искусственной дистилляции можно добывать нефть. Месторождения нефти всегда представляют собой очень пористые пласты, в которых благодаря порам могут скопляться жидкие битумы, причем образование этих последних в пределах таких пластов вовсе не обязательно. В громадном большинстве случаев они представляют собой рыхлые песчаники («нефтяные пески»), из которых при бурении, часто с большой силой (благодаря наличию газового давления), поднимается нефть. Вероятно, в большинстве случаев нефть проникает в эти пески из соседних глинисто-битуминозных сланцев или радиоляритов. Hummel[1] указывает, однако, что обычно битум не отделяется от тонкоглинистых осадков и что скорее в нефть переходят содержащиеся в песке, в гораздо меньшем количестве битумы, и эта нефть собирается в подходящих для такого скопления местах. Что в пористых отложениях нефть все время поднимается кверху — несомненно, и объясняется это тем, что капельки нефти более легкие, чем заполняющая вместе с ними поры вода, имеют непрерывное стремление вверх.

Если песчаный пласт выходит на поверхность, имея равномерное крутое падение, то нефть поднимается по нему все выше, пока, наконец, не выходит на поверхность в виде естественного нефтяного источника. Отсюда она уносится реками или же скоро отвердевает на воздухе, образуя черный асфальт, который часто покрывает все находящиеся поблизости от выхода нефтяного источника растения вязкой коркой или покрывает толстым слоем озера (например, асфальтовые месторождения Тринидада). Если же нефтеносный песок лежит горизонтально под непроницаемым

[1] K. Hummel. Befindet sich das Erdöl in Oelsanden stets auf sekundärer Lagerstätte? Centralbl. f. Min. 1925, B. S. 161.

слоем, или, особенно, если он образует выгнутую кверху складку — антиклиналь, то нефть задерживается расположенной выше глиной, скопляется и под конец настолько полно вытесняет всю воду, что пропитывает собою все поры нефтеносного песка (рис. 32). Если такую нефтяную антиклиналь начинают бурить, она освобождается от нефти сначала благодаря собственному газовому давлению,

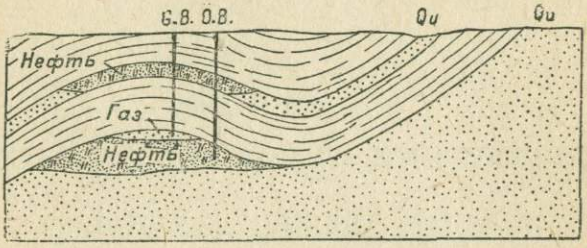


Рис. 32. Скопление нефти в антиклиналях (пунктиром обозначен проницаемый песок, штрихами — непроницаемая глина) *G. B.* — бурение на газ, *O. B.* — бурение на нефть, *Qu* — естественный выход нефтяного источника.

а потом при помощи откачивания, вода же в ней поднимается до тех пор, пока она не достигнет буровой скважины и не обводнит эту последнюю. Вода, поднимающаяся по таким обводненным скважинам, всегда сильно солона. Она происходит, повидимому, еще из того моря, которое было населено образовавшими нефть организмами, и различные растворимые соли были выщелочены ею из распавшегося органического вещества. Последнее предположение особенно вероятно потому, что такая вода содержит поразительно большое количество иода.

Вторая часть

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ЗАМЕЧАНИЕ

Техническая классификация элементов

Основанием для классификации элементов могут служить самые разнообразные их свойства. Классификация, принимаемая обычно в учебниках химии, исходит (имея в виду цели теоретических химических исследований) совершенно основательно из различного отношения элементов к окислению. Геохимическое подразделение, которое вводят V. M. Goldschmidt и Washington (сравни стр. 24) и по которому у Goldschmidt элементы делятся на атмофильные, литофильные, халькофильные и сидерофильные, а у Washington на металлогенные и петрогенные, чрезвычайно ценно для изучения месторождений полезных ископаемых. Но эта схема уже потому неприменима для подразделения веществ, что понятия, вводимые ими, относительны, и один и тот же элемент может и должен быть отнесен к двум различным классам. То же можно сказать с еще большим правом о шести классах Вернадского[1] (благородные газы, нейтральные элементы, циклические элементы, рассеянные элементы, элементы сильно радиоактивные, элементы редких земель). При рассмотрении нахождений элементов, которые имеют техническое применение (т. е. месторождений), нельзя игнорировать и способ их технического применения. Но непременным условием всякой такой схемы является условие простого ее расположения в пределах периодической системы элементов.

Мы хотим положить в основу такое подразделение, которое пользовалось бы применяемыми в технике обозначениями: «легкие металлы, благородные металлы, металлы, применяемые в черной металлургии. Металлы, которые не применяются, хотя бы частично, при «облагораживании» стали, мы назовем: «прочие металлы, не применяемые в черной металлургии».

---

[1] W. Vernadsky. La Géochemie, Paris 1924. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. изд. 4-е (2-е русское) М.-Л. 1934.

Наряду с понятиями — легкие металлы, металлы, применяемые в черной металлургии, и металлы, не применяемые в черной металлургии, — существуют еще понятия: благородные газы, благородные земли (редкоземельные металлы), радиоактивные металлы и «неметаллы» в узком значении этого слова.

В периодической системе элементов эти 8 групп можно легко разграничить друг от друга, если вернуться к старой форме ее изображения, примененной вначале Менделеевым и принятой в настоящее время также и Ферсманом. Благодаря тому, что триплеты стоят по середине, все тяжелые металлы попадают в середину таблицы, в общее поле, и благородные металлы тоже оказываются вместе.

87 Ra, Ac, Th, Pa, U — радиоактивные элементы

Все гибридные элементы, вроде Sc (благородная земля, очень близкая к Al), Co, Ni-халькофильный металл черной металлургии, As, который, так же как и «металл» Sb, употребляется для придания твердости свинцу и также образует сульфосоли, и «металлический неметалл» Te, занимают при таком расположении очень характерные места.

I. ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

(Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al)

1. Литий

По своему геохимическому положению элемент литий является совершенно литофильным и относится в пределах литосферы к верхней оболочке горных пород (Sal). В железном ядре и в окисно-сульфидной зоне он, очевидно, совсем не содержится. В эклогитовой зоне и в стоящей к ней очень близко по своему химическому составу оболочке «Sima» он, очень вероятно, встречается лишь в самых минимальных количествах.

При геохимическом разделении литий почти полностью входит в остаточную кристаллизацию. Диаметр атома лития мал, и поэтому он не может замещать в кристаллической решетке калиевых и натриевых полевых шпатов эти легкие металлы. Радиусы ионов Na и K равны 0,95, иногда 1,33. Включение значительно меньшего иона (радиус 0,60) ощутительно нарушило бы кристаллическую решетку полевых шпатов.

Таким образом, литий, который конечно также мало может войти в первичную кристаллизацию, стоящую очень близко к Sima, как и в главную кристаллизацию, остается в магме до остаточной кристаллизации. Здесь он встречается со значительными скоплениями фтора, хлора и фосфорной кислоты. В остаточной магме содержится такое количество свободной кремнекислоты, которое допускает образование одних только метасиликатов. При этом Li разделяет склонность, оказываемую калием и натрием алюмокремнекислотам. Все естественные силикаты лития являются алюмосиликатами. Сподумен это — $LiAl(SiO_3)_2$, петалит—соль, относящаяся к степени более сильного окремнения (соль поликремневой кислоты), — $LiAl(Si_2O_5)_2$. Соответственно с их образованием часто встречаются силикаты, содержащие фтор (литиевая слюда), — $F_2(LiK)_2\ Al_2Si_3O_9$ и фосфаты, для которых характерно, что они являются фторофосфатами. То же представляют собою двойные соли лития и алюминия (амблигонит $Li(Al \cdot F)PO_4$). При выветривании литий, вероятно, соединяется с вездесущим хлором, образуя легко растворимые хлориды. Литий может, повидимому, входить, несмотря на значительно меньший радиус его атомов, в гораздо более простую кристаллическую решетку хлористого натра.

Но так как количество Na в 530 раз превышает количество лития, то содержание в хлористом натре лития не поддается определению. В области выветривания Li скрыт в каменной соли. Следы фосфата лития содержатся в костях позвоночных[1]. В оставшейся недифференцированной магме Li, благодаря малому содержанию, обнаружить невозможно. Только в области пегматитовой остаточной кристаллизации он появляется на короткое время.

Как известно, литий содержится также, хотя и в чрезвычайно малых количествах, в воде многих целебных источников. Термы являются часто, полностью или частично, продуктами конденсации магматических эксгаляций. Но в то же время возможно, что очень легкая растворимость хлористого лития и связанная с ней значительная ионизация этих солей обусловливают относительно более сильное извлечение следов лития из породы, подверженной действию теплой воды. Если так, то обогащение некоторых минеральных источников литием можно, до известной степени, считать местной концентрацией, происходящей в определенной, тесно ограниченной фазе области выветривания. В гейзерах Иеллостоунского парка, в Неваде, мы можем допустить магматическую концентрацию. В веществах, растворенных в воде Old Faithfull, содержится 0,40% Li, наряду с 26,42% Na, т. е. отношение Li : Na составляет 1 : 66; это значит, что в нем концентрация Li в 8 раз превышает нормальную. Горячий источник Steamboat Springs содержит 0,27% Li наряду с 30,35% Na, т. е. отношение Li : Na будет 1 : 112 (пятикратная концентрация). Богатый солями источник в Wiesbaden'e, Li которого мог быть выщелочен уже раньше из окружающих горных пород, содержит 0,22% Li и 36,18% Na. (Отношение 1 : 164, концентрация трехкратная).

Несомненным продуктом выщелачивания является литий, содержащийся в Königsquelle Bad Elster'a. Этот источник выходит на поверхность в области распространения богато пегматитами кислого гранита каменноугольного возраста, но содержащаяся в нем CO_2 происходит — если он ювенилен — из вулканического цикла третичного периода. В веществах, растворенных в воде Königsquelle, мы находим 0,23% Li и 32,51% Na, что составляет отношение 1 : 141, или четырехкратную концентрацию, которую можно объяснить первичной пегматитовой концентрацией выщелоченных горных пород.

Оба крупнейших мировых месторождения лития находятся в США, одно в Южной Дакоте (рудник Etta в области Peak на юге горной цепи Black Hills), другое в Калифорнии (Pala Alta в округе San Diego).

Месторождение рудника Etta (называемое также Etta Knob по холму, на котором оно расположено) было недавно очень подробно описано Schwartz[2]. Месторождение представляет собою круглую пегматитовую трубу, которая поперек пересекается богатым грана-

[1] Desgrez et Meunier. Sur la présence du lithium et du strontium etc. Compt. rend. t. 185, p. 160.

[2] G. M. Schwartz. Geology of the Etta Spodumen Mine. Econ. Geol. 1925, S. 646.

том слюдяным сланцем, и является ответвлением соседнего гранитного массива Harney Peak. Гранит Harney Peak имеет ясно выраженный пегматитовый характер, так что отходящие от него остаточные магмы должны были быть особенно богаты легко летучими составными частями. Месторождение начали разрабатывать из-за содержащихся в нем, наряду с литиевыми минералами, небольших количеств оловянных руд. Оно содержит, кроме того, вольфрамит, берилл, немного золота и ниобо-танталовых минералов. Богатство легко летучими составными частями обусловливает, как всегда в пегматитах, крупнокристаллическое строение, достигающее в кристаллах алюмосиликата лития — сподумена наибольшей известной до сих пор величины. Здесь были найдены массивные столбообраз-

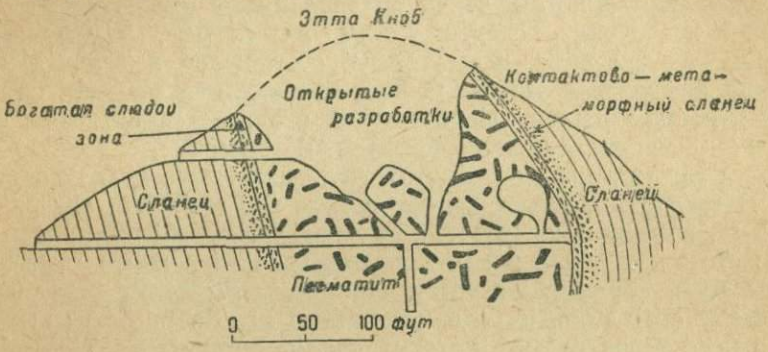


Рис. 33. Разрез через месторождение лития Etta Knob (по Шварцу); кристаллы сподумена.

ные кристаллы сподумена, имеющие толщину, равную 1—2 *м*, длину, равную 21 *м* и вес 37 *т*. Вместе с сподуменом встречается также и амблигонит, который образует близ Keyston'a кристаллические похожие на полевой шпат массы, имеющие форму линз и вес, равный 900 *т*. В районе этого месторождения находят также довольно значительные количества литиево-железного минерала трифилина, а также литиевой слюды (рис. 33).

У Pala Alta в Калифорнии месторождение образуют пегматитовые линзы в сланце. В этом месторождении сподумен и амблигонит тоже являются наиболее важными минералами. В некоторых рудниках встречается распространенная в качестве полудрагоценного камня аметистово-лиловая разность сподумена — «кунцит». Акцессорными минералами и здесь являются лепидолит и литиево-железный фосфат — трифилин и содержащий марганец литиофиллит. Характерным для этого месторождения является розово-красный литиевый турмалин, т. е. минерал, содержащий бор.

Наряду с этими двумя американскими месторождениями, некоторую роль играет также амблигонитовое месторождение Caceres в Испании, подробно описанное Dörpinghaus. Амблигонит заполняет здесь жилообразные трещины в граните. Образование его относится к древнейшей фазе пневматолитового заполнения трещин. Позднейшими образованиями, вытесняющими отчасти амблигонит, явля-

ются оловянный камень, кварц и богатые алюминием водные силикаты (пирофиллит $HAl(SiO_3)_2$ и мусковит $H_2KAl_3Si_3O_{12}$).

Только временно и в незначительном масштабе разрабатывалось месторождение тонкочешуйчатой литиевой слюды в контактовом известняке близ Rozena в Моравии. Во всех других месторождениях литиевые минералы добывались только при случае, как побочный продукт. (В Caceres добыча олова обычно превышала добычу лития.) Пегматитовая жила, которую начали разрабатывать на полевой шпат близ Utö, недалеко от Стокгольма, дала петалит и небольшое количество лепидолита, и разрабатывалась во время мировой войны на эти минералы. Кроме того, ряд оловорудных жил дает иногда литиевые минералы, особенно такие жилы, которые по содержанию полевого шпата ближе всего приближаются к пегматитам. Богатые полевым шпатом жилы оловянных руд Zinnwald'a в верхних Рудных горах содержат большое количество богатой железом разности литиевой слюды (цинвальдит), встречающейся также и в месторождении оловянных руд у Geyer. Его иногда выбирают вручную и продают как сырье для производства окиси лития. То же можно сказать и о жилах оловянной руды Montrebas во французском центральном плато, Северной Каролины и Coolgardie в Западной Австралии. Количества сподумена, годные для продажи, добывались также в 80-х годах прошлого столетия в некоторых оловянно-вольфрамовых месторождениях штата Массачусетте [1].

Некоторое значение может получить в будущем месторождение лепидолита, сподумена и петалита, расположенное у водопадов Lamprey в Манитобе. Общее количество добываемых ежегодно литиевых минералов очень невелико и, кроме того, трудно определимо, так как относительно их нет статистических данных. В США в 1922 и 1923 гг. было добыто 2 000 и 2 100 *т*. Сведения, касающиеся Испании, дают для некоторых лет 20—30 *т* амблигонита. В Чехословакии в 1927 г. было добыто 47 *т* литиевой руды лепидолита. Вряд ли можно допустить, чтобы продукция всех стран, кроме Северной Америки, в сумме превышала 100 *т*, так что в настоящее время количество мировой добычи литиевой руды можно определить, примерно, 2 000—2 200 *т*.

Цены на литий очень меняются, так как предложение и спрос сильно колеблются, поэтому также они значительно зависят от спекуляции. Стоимость амблигонита с содержанием LiO_2 от 8—9% достигала в 1926 г. 200—250 марок за тонну, а стоимость силикатов лития равнялась, примерно, половине.

По количеству расходуемых солей лития, важнейшей отраслью промышленности, потребляющей литий, является пока все еще пиротехника (приготовление красных фейерверков). В медицине охотно применяют соли лития, особенно соли органических кислот (лимонной и виннокаменной), из-за легкой растворимости мочекислого лития, поэтому соли лития и содержащие литий минеральные воды

1* В СССР крупное месторождение сподумена известно у сел. Завитой в Забайкалье.*

являются хорошим средством для борьбы с отложениями в организме мочевых кислот, т. е. с подагрическими явлениями. В последнее время литий находит значительное применение в стекольной промышленности для получения некоторых сортов молочного стекла и, кроме того, в производстве легких «аккумуляторов Эдисона» и в качестве паяльной соли при пайке алюминия.

2. Натрий

Натрий составляет 2,63% всех элементов, входящих в состав доступной нам части земной коры, и стоит среди наиболее распространенных элементов на шестом месте. Чаще его встречаются только O, Si, Al, Fe, Ca. Частота его нахождения зависит от того, что Na участвует в образовании полевых шпатов, а плагиоклазы, как мы видели на стр. 14, составляя 40,2% всех горных пород, являются самым распространенным минералом и больше чем вдвое превышают количество ортоклаза, который по распространенности стоит на втором месте. Первоначально $^9/_{10}$ всей массы натрия входит в состав полевых шпатов, и отсюда следует, что он является в силикатной оболочке элементом главной кристаллизации. Однако, область распространения натрия сравнительно велика. Известково-натриевые полевые шпаты входят также в состав основных силикатных пород, и притом очень характерно, что при уменьшении содержания кремнекислоты уменьшается и содержание натрия. Таким образом, натрий не совсем чужд Sima и даже не совсем чужд эклогитовой оболочке. В то время как плагиоклаз содержится в кислых породах, гранитах, диоритах в виде олигоклаза, представляющего собою изоморфную смесь свыше $^3/_4$ натриевого полевого шпата и только $^1/_4$ известкового полевого шпата, в основных породах (базальтах и т. п.) мы находим обычно лабрадор, содержащий более 50% известкового полевого шпата (анортита). Однако, в сульфидноокисной зоне и, особенно, в железной зоне натрий, повидимому, совершенно отсутствует.

С другой стороны, натрий входит в довольно значительном количестве, в форме чистого или почти чистого натриевого полевого шпата (альбита и олигоклаз-альбита), в остаточную магму. Альбитовые пегматиты являются чрезвычайно распространенными породами. Характерной чертой в геохимии натрия является его склонность к образованию щелочных силикатов железа, по типу алюмосиликатов. В бедных алюминием и богатых натрием породах часто образуется молекула $NaFe(SiO_3)_2$.

Натрий не играет сколько-нибудь значительной роли в минералах, принадлежащих к гидротермальным и пневматолитическим эксгаляциям. Частично он содержится в определимых количествах в растворах, но редко из них выделяется. Корки хлористого натрия часто образуются у выхода вулканических фумарол, некоторые рудообразующие термы вызывают изменение соседних пород в парагонит[1] (водный алюмосиликат натрия); это изменение могло прои-

[1] Killing. Ueber eine Umwandlung von Phyllit in ein dichtes Faragonitgestein. Centralbl. f. Min. 1913, S. 203.

зойти только благодаря приносу натрия. Высоко пневматолитический минерал криолит представляет собою фтористую соль натрия и алюминия. Этот минерал очень редок и встречается в значительном количестве только в одном месте на восточно-гренландском острове Disko. (Более подробно об этом интересном месторождении см. в главе об алюминии.)

При выветривании силикаты гидролитически расщепляются и, таким образом, прежде всего образуется растворимый гидросиликат натрия ($NaHSiO_3$). Этот последний скоро превращается содержащейся во всякой дождевой воде углекислотой в Na_2CO_3. В виде этого соединения он может довольно широко мигрировать и иногда, в сухих областях, снова выделяться. Он образует тогда выделения природной соды (Na_2CO_3) или троны ($Na_2CO_3 . NaHCO_3$), например, в содовых озерах северной Африки. Если в результате одновременного выветривания серного колчедана в растворе содержатся ионы серной кислоты, то образуется сульфат натрия, который тоже может выделяться лишь в соляных озерах сухих областей в виде глауберовой соли, глауберита и тенардита. В горько-соленых озерах, в воде которых содержится главным образом $MgSO_4$, можно обычно обнаружить Na_2SO_4 (часто даже в количестве, превышающем $MgSO_4$).

Поскольку в растворе содержится Cl, всегда тотчас же и в максимальном количестве образуется NaCl. Хлор, потребный для образования NaCl, собирается, если в больших, обладающих постоянным течением реках могут смешиваться растворы выветривания, происходящие из разных областей, поэтому реки, и особенно морская вода, содержат натрий только в форме NaCl, и в результате высыхания отдельных участков морей и более крупных озер образующиеся соединения натрия являются всегда каменной солью. Даже в тех озерах, в которых выделяется глауберова соль или трона, наряду с этими последними всегда образуются довольно значительные количества хлористого натра. Весь натрий, образовавший однажды соединение с хлором, остается в виде хлористого натра на протяжении всех геологических эпох. Даже в том случае, когда отложения каменной соли приходят в соприкосновение с расплавленно-жидкими массами лавы, каменная соль не разлагается и происходит только возгонка NaCl.

Благодаря легкой растворимости хлористого натрия, только небольшая часть наличного на земле NaCl, как бы случайно, находится в твердом состоянии, основная же часть хлористого натра содержится в виде раствора в морской воде.

При существующих условиях несомненно, что содержание соли в океане медленно и постепенно увеличивается. Основываясь на количестве растворенных в настоящее время солей, пытались вычислить возраст океанов, т. е. время, прошедшее с момента конденсации водяных паров тогда еще в горячей атмосфере. Но определить количество солей, вносимых в океан ежегодно всеми реками, трудно, и сделать это можно только приблизительно. Кроме того, неизвестно, были ли первоначальные конденсации пара и первоначальная ат-

мосфера свободны от хлористого натра. Найти достаточно основательную причину, которая бы доказывала его присутствие в то время, невозможно. Основываясь на содержании поваренной соли и принимая во внимание попадание в реки циклического натрия, т. е. такого, который произошел не в результате выветривания, а благодаря растворению существовавших ранее отложений каменной соли, и из соли, приносимой ветром, максимальный возраст океана установили в 175 млн. лет.

Время, которое может пройти до тех пор, пока океан не будет представлять собой совершенно насыщенный раствор хлористого натра, т. е. будущее океана, огромно. До настоящего времени среднее содержание соли в морской воде достигло 3½%, тогда как вода может растворять, как известно, до 35,5% NaCl.

Еще одним смелым умозаключением, построенным на допущении постепенного увеличения содержания соли в океанах, является объяснение физиологического раствора поваренной соли как оставшегося от древнейших геологических времен раствора соли, каким тогда была вода океанов. Как известно, у всех животных вообще, имеющих в своем теле отделенную от внешнего мира жидкость, в этой жидкости содержится поваренная соль в количестве всего 0,6—0,9% NaCl, поэтому предполагают, что эта концентрация соответствует той, которая существовала в то время, когда возникали соответственно организованные живые существа. Жизненный процесс однажды установился именно при таком содержании поваренной соли, которое и сохранилось, благодаря наследованной передаче, на протяжении всего времени геологических формаций.

В настоящее время для получения натрия и всех его соединений играет роль только каменная соль. Прежде, а в менее цивилизованных странах и теперь как сода, так и глауберова соль добываются непосредственно из их природных месторождений, поэтому мы скажем здесь несколько слов о месторождениях соды и глауберовой соли [1].

Соляные озера, содержащие соли натрия (натровые озера), распространены гораздо больше, чем это, обычно, считают. Нет ни одной местности, обладающей более или менее сухим климатом, в которой при известных условиях нельзя было бы добывать соду или глауберову соль. Уже в Венгрии в области Theiss встречаются содовые почвы, из которых в больших прудах добывают карбонат натрия; осаждение соды из стоячих вод распространено в южной Сибири и Манчжурии. В Иране, Армении и в Малой Азии, тоже во многих местах, небольшими предприятиями добывается природная сода. Но самые значительные содовые озера находятся в северной Африке, и самое название натрон (а следовательно, и натрий) происходит от египетского месторождения соды Wadi Natrun.

---

[1] Подробнее смотри у Dammer u. Tietze. „Die Nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze und Kohlen". 2 Aufl. Stuttgart (F. Enke) 1927 u. 1928.

Во всех озерах содержатся одновременно и карбонат и хлорид натрия. Возможность получения из них чистого карбоната основана на различных кривых насыщения этих двух солей. Растворимость в воде хлористого натра, как известно, очень мало зависит от температуры. Летом, когда происходит усиленное испарение, осаждается много поваренной соли. Сода же, напротив, несмотря на увеличивающуюся благодаря испарению концентрацию, остается в растворе. Зато зимой, когда вода охлаждается, осаждается значительная часть карбоната натрия. Растворимость Na_2CO_3 в воде при низкой температуре так мала, что соду можно выделить из подогретого раствора простым подливанием холодной воды, т. е. при помощи разбавления, или, вернее, несмотря на разбавление раствора. Это именно явление и происходит в содовых озерах во время зимних дождей. Но приток пресной воды одновременно растворяет осевшую летом поваренную соль, и, таким образом, на дне озер образуется увеличивающийся из года в год слой соды, конечно, смешанный еще с поваренной солью; на этом слое каждое лето снова образуется корка каменной соли. В мексиканских содовых озерах этот процесс вызывают искусственно, нагревая воду на солнце и вызывая, таким образом, осаждение каменной соли, а затем охлаждая ее в больших сосудах в тени, для получения соды.

В США также имеется много содовых озер, но сода добывается из них только в том случае, когда в них содержатся еще и другие ценные вещества, например, как это здесь часто бывает, бораты.

О сульфате натрия можно сказать почти то же, что и о карбонате, — он тоже осаждается при охлаждении. В холодное время года на берегах Большого Соленого озера и других североамериканских озер прибоем выбрасывается глауберова соль в форме маленьких, величиной с горошину, желвачков, которые толстым слоем покрывают берег и, таким образом, могут добываться. Однако, они тотчас же растворяются, как только повысится температура воздуха, а вместе с ней и температура воды.

На практике добыча природных карбоната и сульфата натрия не играет никакой роли. Искусственный карбонат больших содовых заводов так дешев (42—45 марок за тонну), что добыча этого природного соединения имеет смысл только в том случае, когда условия транспорта сильно удорожают производство искусственной соды. Но в таких удаленных местах, обычно, и потребность в соде бывает невелика.

Все же содовые озера северной Африки, особенно озеро Magadi, запасы природной соды которого исчисляют в 107 млн. *т*, дают возможность вывозить ежегодно 13 000 *т* соды.

Веществом, близким к глауберовой соли, является минерал глауберит, двойная соль Na и Ca ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$). Он трудно растворим и поэтому, раз выделившись, может сохраняться в виде собственно соляного отложения на протяжении целых геологических эпох. В сухих областях внутренней Испании, близ Aranjuez'a в миоценовых отложениях, расположено месторождение глауберита, из которого ежегодно добывается 10 000 *т* сырья.

Месторождения каменной соли [1]

Месторождения каменной соли очень распространены. Еще в древнейшие времена соль играла значительную роль в качестве пищевого продукта. Южные и бедные осадками страны всегда, конечно, добывали значительную часть нужной им соли в морских лагунах. В тех областях, в которых внутри страны имеются соляные озера, соль из этих последних добывается, конечно, так же, как и на морских лагунах (Южная Африка, Большое соляное озеро в штате Utah (США), соляные озера Туркестана, Ванское озеро в Армении, соляные озера в Астраханской области и т. п.). В северных странах, особенно в Германии, соль, начиная с самых древних времен, с большим трудом добывается из содержащих соль источников (соляных источников). Многие названия местностей, имеющие корни Hall, Sulz... (Sulzbach) или Sod... (Soden), показывают нам, как стара эта промышленность. Большинство соляных источников получают, как мы это теперь знаем, содержащуюся в них соль из больших отложений каменной соли, которые залегают на глубине, недоступной для средневековой техники. В горном деле, до начала прошлого столетия, в средней Европе были известны разработки каменной соли только на севере Восточных Альп (Salzburg Salzkammergut). Но и здесь соль не выламывалась, а пустоты, сделанные искусственно в каменной соли, заполнялись водой, что способствовало образованию концентрированного рассола. Это объясняется тем, что альпийские месторождения соли чрезвычайно сильно пересланваются глиной и часто даже представляют собою глину, густо наполненную кусками соли, величиной с лесной орех. Только этим содержанием соли в глине можно объяснить, что альпийские месторождения соли сохранились, несмотря на сильное движение горного массива, и местами, внутри гор, лежат выше соседних долин, что позволяет разрабатывать их штольнями. Там, где вода получает доступ к отложению соли, она растворяет ближайшие его части, но остающаяся глина образует вскоре водонепроницаемый слой, который препятствует дальнейшему растворению соли. Совершенно сходные месторождения соли, относящиеся к тому же горизонту (верфенские слои альпийского триаса), разрабатываются в Швейцарии у Bex'a.

Плотные отложения соли встречаются в самых различных формациях. Наиболее древними месторождениями соли являются месторождения, расположенные на северо-востоке США и относящиеся к верхнему силуру. В центральной Европе нахождение месторождений такого возраста невозможно, так как варисцийскими горообразующими процессами пласты были подняты крутыми складками до каменноугольных отложений, сдавлены и рассланцованы. При таких горообразующих движениях соляные пласты неминуемо должны были прийти в соприкосновение с глубокими подземными водами, которые должны были растворить их

[1] Сравни Fürer „Salzbergbau und Salinenkunde". 1900; Buschmann. Das Salz. 1909; Fulda B KH. Dammer u. Tieze (l. c.).

в течение короткого геологического периода, поэтому в Европе древнепалеозойские месторождения соли известны только в Прибалтийских странах, где на поверхность выходит несколько бедных соляных источников, происходящих из лежащих там еще совершенно горизонтально девонских (а может быть и верхнесилурийских) пластов[1]. Древнейшее и, одновременно, наиболее значительное месторождение калийной соли в средней Европе принадлежит цехштейну. Оно образовалось, следовательно, во время первого затопления морем, которое покрывало среднюю Европу после поднятия и последовавшего затем сноса каменноугольных Альп. Неглубокий морской бассейн покрывал тогда всю северо-западную Германию от Гельголанда до Эрфурта и от Касселя до Берлина. К нему присоединялись три более маленьких бассейна к северу от Кельна, в области верхнего течения рек Werra и Fulda и у Бромберга. Здесь в результате ряда последовательных выделений (причем иногда с выделением калийных солей) друг на друге отлагались слои соли, образуя отложение мощностью в несколько сот метров (подробнее о чередовании пластов см. в главе о калии). Примерно к тому же возрасту относятся и месторождения западного склона Урала, у Соликамска.

По окончании цехштейнового периода климат средней Европы продолжал оставаться теплым и довольно сухим. Море мелких бассейнов все время омывало то опускающийся, то снова поднимающийся континентальный массив, так что, вплоть до верхнеюрского времени, все время существовали условия, благоприятные для образования отложений соли.

В верхнем пестром песчанике (pëm) соль выделялась, примерно, в тех же областях, как и в цехштейне. К этому времени относится обширная залежь каменной соли в среднем раковинном известняке юго-западной Германии. Она простиралась от Эрфурта до окрестностей Базеля. Старинная разработка соли у Heilbronn'a является наиболее известным местом добычи этого месторождения. Еще раз мы встречаем выделения соли в среднем кейпере, являющемся главным соленосным горизонтом севера Франции и южной Англии. Под конец соль отложилась в Мюндских мергелях, в верхней части юрской формации. Затем в нижнемеловой период центральная Европа в большей своей части снова стала материком и следующее затопление морем, во время верхнего мела, оказалось пресноводным, причем могли образовываться большие песчаные отмели, но никак не отложения соли. Лишь в третичный период снова создались условия для отложения соли скорее в больших замкнутых внутренних морях, вроде современного Каспийского моря, чем в лагунах по краям океана. Во время третичного периода соль отлагалась главным образом в его самом большом и последнем периоде, т. е. во время миоцена. В это время образуются большие отложе-

[1] Scupin. Die Aussichten der Erdbohrungen von Salzen im Bereich des osteuropäischen alten Rotsandsteins. Kali 1923, S. 161.

ния соли в восточной Европе. К ним относятся знаменитые старинные разработки каменной соли у Велички, близ Кракова, а также разрабатывавшиеся еще римлянами месторождения Praho va в Румынии. В Верхне-Рейнской долине тоже образовались тогда отложения соли, причем здесь опять выделялись калийные соли. То же относится и к большим месторождениям соли у южного подножья Пиринеев (Cardona, Suria), образовавшихся в более раннюю эпоху третичного периода, в эоцене. Верхнемиоценовые месторождения соли распространены также и в Туркестане. Как в Испании, так и здесь благодаря сухому климату соли подходят так близко к поверхности, что их возможно разрабатывать открытыми работами, наподобие каменоломен. Мощные массивы чистой соли, покрытые лишь тонким слоем глины, встречаются в нижнем Поволжьи и в пустыне Каракум.

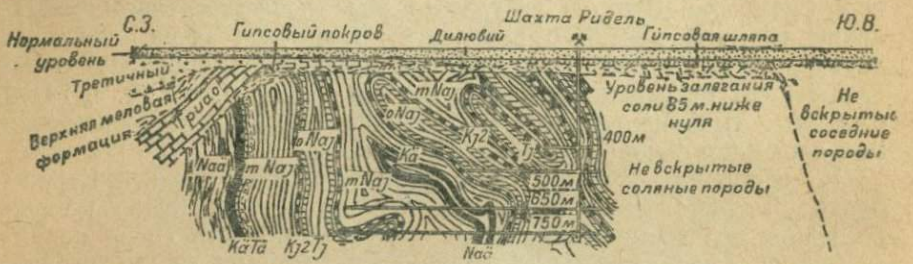


Рис. 34. Разрез через горную выработку калийного месторождения (по Fulda). *Nää* — более древняя каменная соль, *Kä* — более древнее отложение калийной соли, *Tä* — серая соленая глина, A — главный ангидрит, *mNaj* — средняя более молодая каменная соль, *Kjl* — калийный пласт „Riedel", *Tj* — красная соленая глина, *oNaj* — верхняя более молодая каменная соль.

В зависимости от своего происхождения соль должна всегда образовывать широко распространенные отложения в морских осадках. Но иногда многие месторождения соли образуют так называемые соляные штоки. Они представляют собою сравнительно небольшие скопления соли, всего в несколько сот метров длины и ширины, которые, наподобие масс эруптивных пород, своими крутыми, отвесными стенами прерывают более молодые пласты. Пласты, как это можно установить, вытягиваются по краям таких штоков круто кверху. Особенно важно, что в соляном штоке мы находим ту же последовательность пластов, какая нам благодаря бурению или горным выработкам известна в горизонтально лежащей части соленосного горизонта, с тою только разницей, что в штоке они изогнуты в причудливые складки (рис. 34). Более твердые пласты, например слои ангидрита, оказываются разорванными на куски, а менее твердые вытеснены между обломками кверху.

Это явление объясняется тем, что молекулы кристаллов каменной соли способны к такому легкому перемещению, что эти последние ведут себя по отношению к огромной силе горообразующего давления почти как жидкость, правда жидкость, обладающая та-

ким сильным внутренним трением, что такое движение может обнаружиться только на протяжении целых геологических периодов. Эта подвижность каменной соли достигается способностью молекулярного обменного растворения. Следы жидкости, содержащиеся в каменной соли в форме микроскопических включений, действуют под влиянием высокого давления как растворитель, а при низком давлении, т. е. в местах, где господствует низкое давление, снова выделяют растворенную в них соль. Таким образом, соль должна удаляться из мест максимального давления и устремляться в места минимального давления. Но хлористый натр имеет также очень простую кристаллическую решетку, в которой обнаруживается множество плоскостей, обладающих минимальным сцеплением, параллельно которым могут перемещаться части решетки.

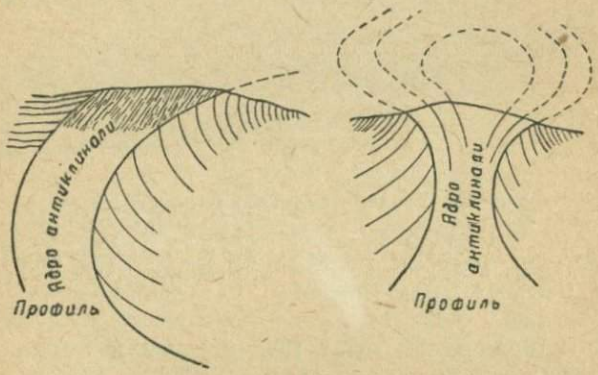


Рис. 35. Протыкание пород соляными массами в виде S-образных кривых.

Благодаря этому свойству соляная масса тоже легко уступает одностороннему давлению. Milch показал, что при уменьшении, путем нагревания, сцепления в куске соли бруски каменной соли можно не только сгибать, но и, буквально, вязать узлами.

Следовательно, «подвижность» каменной соли много больше подвижности окружающих осадочных пород, и так же как мы можем выдавить влажный слой глины в швах между большими глыбами песчаника, так и слой каменной соли будет выдавливаться кверху в слабых частях покрывающих его горных пород, например в местах пересечения трещин.

Зависит ли движение соли кверху в отдельных штоках только от тяжести покрывающих его пластов или также и от тангенциального давления образующих складок, является пока еще спорным вопросом. Во всяком случае ясно, что если область мощного отложения соли подвергается образующему складки давлению, то складки должны принимать совершенно особенную форму, наподобие того, как сдавливаемый руками, наполненный водой резиновый сосуд выпирал бы между пальцами рук.

Так образуются в разрезах те своеобразные, характерные для соляных штоков Румынии и других областей S-образные кривые,

которые, как пытается доказать M. Kraus [1], обладают закономерной формой логарифмической спирали (рис. 35). Соляные штоки Румынии являются еще ясно выраженными заполнениями складок, а те штоки, в которых соль цехштейна поднимается почти до поверхности, представляют собою обычно продолговатые, напоминающие валы образования. Совершенно круглые вертикальные штоки, которые разъедают более молодые пласты, как «экзема» кожу [2], и даже возвышаются над поверхностью, образуя невысокие холмы, встречаются на побережье Мексиканского залива, особенно в южном Техасе и в Луизиане. Это так называемые «соляные купола», которые получили большое значение не только благодаря соли, из которой они состоят, но главным образом благодаря высокому содержанию серы в сопровождающем их гипсе и благо-

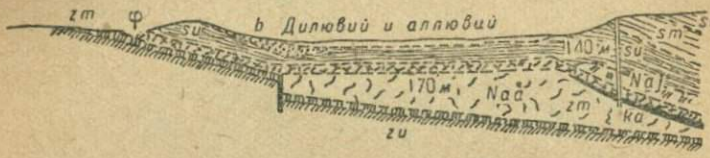



Рис. 36. Уровень залегания (по Fulda).

b — третичная система,
so — верхний, *sm* — средний, *su* — нижний пестрый песчаник
гипс (направо в глубине ангидрит)
Naj — более молодая каменная соль,
ka — отложения калия,
Naä — более древняя каменная соль,
zm — средний цехштейн,
zu — нижний цехштейн.

даря связи, которая существует между ними и месторождениями нефти.

Каменная соль очень легко растворима в воде. Самая незначительная водопроницаемость окружающих ее горных пород, всякая возможность движения воды, хотя бы и самая слабая, вызывают выщелачивание соли, поэтому соляные штоки подходят очень близко к поверхности только в тех местностях, которые отличаются совершенно сухим климатом (например соляной шток близ Cardona), или же в тех случаях, когда поднятие его происходит очень быстро. В богатой осадками Северо-Германской низменности, соляные штоки доходят обычно только до определенного уровня, лежащего немного ниже уровня моря. На этом уровне они бывают как бы срезаны сверху. Образуется горизонтальный соляной уровень (Fulda) [3] (рис. 36).

Поверх этого лежат еще только нерастворимые и труднорастворимые остатки соли, превратившийся в гипс ангидрит и обломки обрушившихся благодаря растворению соли покрывающих пород. Гипсовая шляпа, которая совершенно соответствует железной шляпе месторождений сульфидных руд, часто значительно возвы-

[1] M. Kraus. Salzauftrieb und logarithmische Spirale. Z. f. prakt. Geol. 1922. S. 71.

[2] Lachmann. Исследования строения соляных масс. Kali 1910, 188.

[3] Fulda. Ueberblick über die Salzlagerstätten Deutschlands. Kali 1925, H. 2.

шается над поверхностью. Гипсовые горы Lineburg'a и Spremberg'a представляют собою такие гипсовые шляпы поднимающихся из глубины соляных штоков.

Применение каменной соли в промышленности очень разнообразно. Количество соли, применяющейся в качестве пищевого продукта, в широком смысле этого слова, очень велико, так как, кроме собственно столовой соли, сюда должна быть отнесена вся соль, потребляемая консервной промышленностью для засола. Только северная рыбная промышленность и мясная промышленность Южной Америки и Австралии потребляют огромные количества соли. Еще больше количество соли, потребляемое масляной, жировой и мыловаренной промышленностью, частью непосредственно в виде соли, большей же частью в виде искусственной соды, получаемой из соли. Кожевенная промышленность расходует большие количества для засолки шкур. Металлургия применяет все большие и большие количества соли для «хлорирующего обжига», т. е. для перевода сульфидов при окислении серы в растворимые в воде хлориды, которые затем выщелачиваются из руды (в частности так обрабатываются бедные медные руды). Керамическая промышленность потребляет много соли для производства глазури и применяющихся в глазировании смесей солей. Все увеличивается потребление соли для приготовления охлаждающих смесей и т. д. Натрий применяется в химической промышленности для самых разнообразных целей.

Как уже было упомянуто, в большинстве стран ¾ всей добываемой соли получается путем выкристаллизовывания из растворов, из морей, из озер, из природного рассола или из раствора каменной соли, полученного искусственно из содержащих соль горных пород. Но в Германии это соотношение до сих пор является обратным. Только ¼ всей соли получается таким способом, ¾ разрабатывается горными выработками в виде собственно каменной соли. Большие соляные разработки Германии, рентабельность которых обеспечена добычей калийных солей, могут производить большое количество недорогой каменной соли. Цена на нее низка настолько, что Германия может добывать количество, вдвое превышающее ее потребление, и, таким образом, половина всей продукции может итти на экспорт.

Мировая продукция соли, начиная с 1922 г., составляет ежегодно около 21 млн. *т*. Из них 5 млн. падает на США, 3 млн. на Германию, по 2 млн. на Англию, Индию и Китай и по 1 млн. на СССР, Францию и Испанию.

Из всей расходуемой в Германии соли 41% потребляется в химической промышленности, 27% остальными отраслями промышленности и 32% уходит на народное питание и скотоводство [1].

---

[1] В 1927 г., считая в тыс. *т*, производство соды 760; едкий натр и красочная промышленность 140; кожевенная 200; в других областях техники 400; поваренная соль 400; консервная промышленность 86; корм скота 214; вывоз 806.

3. Калий

Геохимия калия очень близка к геохимии натрия и, хотя и отличается во многих подробностях от этой последней, но разница эта не принципиальная, а скорее количественная.

Калий, как и натрий, является весьма характерным элементом силикатной оболочки и еще больше, чем натрий, элементом наружных частей литосферы. В основные магмы калий входит значительно меньше, чем натрий. Бедные кремнекислотой, но богатые калием лейцитовые породы играют в петрографии совершенно особую роль. Несмотря на небольшое содержание кремнекислоты, они не являются типичными «породами Sima», но отклоняющимися бедными кремнекислотой разностями пород группы «Sal». В настоящих породах группы «Sima» незначительное количество присутствующего калия встречается в форме содержащего калий алюмосиликата магния — биотита. Этот минерал встречается также в гранитах, но наряду с ним в этих породах содержится гораздо более важный калиевый минерал — ортоклаз (калиевый шпат), который и является главным носителем этого элемента в гранитах. Небольшая часть калия находится, кроме того, всегда в плагиоклазовых породах в изоморфной связи с альбитовой молекулой, так как $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ очень легко, особенно при высокой температуре, образуют изоморфные смеси [1]. Следовательно, большое количество калия входит с самого начала в силикаты главной кристаллизации.

В остаточные магмы калий входит еще в большем количестве, чем натрий. Калиевошпатовые пегматиты встречаются значительно чаще, чем альбитовые пегматиты, но зато калиевый полевой шпат и, вообще, калийные силикаты почти совершенно отсутствуют в минеральных ассоциациях гидротермального происхождения. Тем не менее мы должны допустить, что в остаточных растворах, эксгалирующихся из гранитов и других родственных им пород, содержится сравнительно большое количество иона K, только он не отлагается, как например альбит, непосредственно в трещинах, но расходуется для глубокой серицитизации и, реже, биотитизации соседних пород.

Процесс распада калиевых силикатов аналогичен с тем, который мы рассматривали для натриевых полевых шпатов, с тою только разницей, что он еще резче делится на отдельные ступени. Сначала всегда происходит разложение на каолин, повидимому, благодаря тому, что в ортоклазе совершенно отсутствует содержащаяся в плагиоклазе известь, и вся углекислота растворов выветривания уходит без остатка на образование карбонатов щелочей. Goldschmidt [2] показал, что для питания растений гораздо большее значение имеет калий, содержащийся в биотите, чем содержащийся в калиевых полевых шпатах.

[1] E. Mäkinen. Ueber Alkalifeldspäte. Geol. Fören. Förhand. 39, 122, 1917.
[2] V. M. Goldschmidt. Hvorfra faar planterne sit kali. Tidskrift for Skogruk Christiania 1922, H. 3.

Поведение калия, уносимого растворами выветривания, совершенно иное, чем натрия. Мы уже видели, что в литосфере содержится, примерно, одинаковое количество K_2O и Na_2O, — первого 2,40%, а второго 2,63%. Однако, в морской воде мы находим только 0,06% против 3,5% NaCl, следовательно, калий должен был на своем пути к океану где-то задержаться. Это и происходит в действительности благодаря сильной абсорбции калия верхними частями коры выветривания, так называемыми «почвами», а в значительной степени также абсорбции его тонкочешуйчатыми и коллоидными глинами и, кроме того, благодаря поглощению его растениями. Глинистые, каолиновые, латеритовые и также железистые почвы всегда содержат значительные количества калия, но находящийся в почве калий непрерывно извлекается растениями, так что в сельскохозяйственных районах его приходится вносить искусственно. Следовательно, большое количество освобождающегося при выветривании калия находится не в океане, но в совокупности всего растущего и живущего на границе между атмосферой и литосферой или гидросферой живого вещества. Как известно, до конца прошлого столетия зола растений (поташ) была единственным сырьем, из которого добывался калий, почему, еще и теперь в странах, где распространены английский и латинский языки, элемент калий называют «Potassium».

Но так как растения содержат очень мало калия (10—30% золы, 0,15—5,0% высушенного живого вещества, 0,15% в древесине бука, 5% в листьях табака), то в настоящее время получение калия из золы растений не имеет экономического значения. Калий может добываться только там, где он, благодаря особым условиям, смог концентрироваться в морской воде и в воде озер. Попытки получить его непосредственно из богатых калием силикатных пород при помощи извлечения кислотами, т. е. путем искусственного выветривания, оказались нерентабельными. Во время мировой войны во многих странах пробовали получить калийные соли из легко разлагаемых силикатов калия, особенно из лейцита $K\,Al\,(SiO_3)_2$, который распадается уже при действии холодной соляной кислоты. Практически дело сводится к тому, чтобы примешивать к почве измельченные в порошок богатые калием силикаты — лейцит и биотит и предоставить растениям самим извлекать потребный им калий посредством кислот, вырабатываемых кончиками их корешков. Понятно, что такого рода калийное удобрение очень мало эффективно. Единственно пригодным является улавливание пыли в цементных печах. При этом из 100 частей богатых калием мергелей получается 1 часть K_2O, из которой, однако, смотря по типу породы, часто только половина растворима и, следовательно, может быть непосредственно использована растениями. При выделении из раствора K и Na разделяются, так как KCl и NaCl не являются строго изоморфными, хотя и кристаллизуются оба в форме кристаллов правильной сингонии, обладающих кубической спайностью. То, что KCl и NaCl не выделяются из растворов одновременно в виде изоморфной смеси, зависит от различной

величины радиусов их ионов, который составляет у K 1,33 Å и только 0,98 Å у натрия.

Делались различные попытки добывать калий путем испарения из озер, содержащих калий в большем количестве, чем вода океанов. В течение многих лет калийные соли добывались в качестве побочного продукта из озер Death Valley в Северной Америке, которые эксплоатировались из-за содержащегося в них бора. (Растворенные в воде озера Searless вещества состоят из 43% NaCl, 13% KCl, 20% Na_2SO_4, 20% Na_2CO_3 и 4% $Na_2B_4O_7$). Но в настоящее время это производство приостановлено, так как оно не может конкурировать с ввозом европейских калийных солей. Сейчас опять говорят о проекте добычи калия из Мертвого моря в Палестине. В Мертвом море содержится 2,4% KCl и, следовательно, концентрация этой ценной соли здесь в 800 раз больше, чем в воде океана. Этот бассейн, вероятно, представляет собою остаточный рассол происходившего когда-то, как показал St. Loewengart[1], позднетретичного морского выделения солей. Но и здесь вопрос о рентабельности остается нерешенным. Конечные рассолы морских лагун также содержат более или менее значительные количества KCl, но разделение их на соли магния и калия экономически невозможно. Собираются сделать попытку добывать из рассолов на солеварнях Калифорнии до нескольких тысяч тонн хлористого калия.

Источниками получения калия, из которых этот элемент можно было бы добывать в качестве побочного продукта производства, рентабельность которого основана на получении основного продукта, являются, кроме упомянутых выше улавливания цементной пыли и извлечения калия из борных озер Северной Америки, производство иода из золы морских водорослей, которые содержат в растворимой в воде части наряду с 1% иода 25% K_2O, а в нерастворимой 5,1—5,6% P_2O_5, добыча селитры из селитряниц, как она производится в Бенгалии (подробнее об этом см. в главе об азоте), использование мелассы сахарной свеклы, которая содержит 30—60% поташа, частью как такового, а частью в виде «бардяного угля» (превращенной в золу мелассы). Это последнее производство является, собственно, только частичным возмещением извлеченного сахарной свеклой из почвы калия, так как оно применяется только для удовлетворения потребности калия свекольных полей. (Аналогично применению золы, получаемой при сжигании картофельной ботвы).

Очень своеобразным и иногда выгодным источником калия является шерстяной жир овец. В необработанной шерсти содержится 60—70% жира и грязи, в которых содержится 5,6% K_2O. Но, как правило, из них извлекается только жир (ланолин). Различные

---

[1] St. Loewengart. Das Tote Meer, seine Entstehung und die Möglichkeit seiner Ausbeutung. Z. f. prakt. Geol. 1928, S. 86.

источники калия и способы его промышленного получения подробно описаны P. Krische [1].

Для технического использования калий остается только добывать из очень редких отложений соли, которые образовывались в тех случаях, когда процесс высыхания замкнутых морских заливов приводил к выделению калийных солей. Пятнадцать лет тому назад такие месторождения солей были известны только в формации цехштейна в северной Германии. Потом такие залежи были открыты и в третичных отложениях, тогда еще немецкого, Эльзаса и, таким образом, до мировой войны калийная монополия оставалась за Германией. Вскоре после этого калийные соли были найдены в северной Испании в соляных месторождениях Cardona, и совсем недавно удалось установить присутствие калийных солей в СССР, в районе Соликамского месторождения соли, а также в ряде месторождений Казахстана.

Месторождения калийных солей Германии

Запасы калия Германии, даже после отделения Эльзас-Лотарингии, все еще в 10 раз превышают найденные до сих пор запасы всех других стран. Первые большие месторождения калийных солей, техническое значение которых было в 1856 г. установлено Justus Liebig, тоже были открыты в Германии. При описании месторождений соли мы уже указывали на большой бассейн цехштейнового моря, занимавшего всю северную Германию. В этом бассейне благодаря тому, что он снова и снова покрывался морем, несколько раз, местами трижды, после выделения всей каменной соли, осаждались калийные соли вместе с солями магния. Эти отложения соли залегают в большей части северной Германии на глубине больше 1 000 *м*, и, следовательно, в таких местах недоступны для разработки. Но благодаря описанной на стр. 124 пластичности каменной соли она во многих местах поднялась кверху, образуя тесно ограниченные «соляные штоки» и увлекая с собою и калийную соль. В таких местах эта благородная соль становится доступной для добычи. Кроме того, мы можем, насколько это позволяет сильная складчатость внутри соляных штоков, установить, как в этих местах сложено месторождение соли и какова последовательность залегания слоев каменной и калийной солей.

В сравнительно горизонтальном залегании мы находим соль на доступной глубине вокруг Гарцских гор и к югу от Тюрингенского леса. Вместе с E. Fulda [2] мы различаем Южно-Ганноверский район, в северной части которого, в долине среднего течения p. Lein, соль начинает приобретать форму штоков, район южного Гарца, вокруг Bleicherode, район Unstrutsaale с Heldrungen, Rossleben, Mansfeld'ской мульдой и район Magdeburg-Halberstad, в котором у Stassfurt'a и Schönebeck'a соль еще продолжает залегать

[1] P. Krische. Das Kali. Bd. I, Stuttgart (F. Enke) 1923, S. 290—364.
[2] E. Fulda. Das Kali. Bd. II, Stuttgart (F. Enke) 1928.

плоско и на небольшой глубине, а у Vienenburg'а и в Asse начинает принимать форму удлиненных куполов (соляных куполов). Исключительно штоковый тип месторождения распространен к северу от западной окраины Гарца (Северно-Ганноверский район). Здесь известно не менее 18 соляных штоков и на Северно-Германской низменности находится еще 12 одиночных соляных куполов у Stade под Hamburg'ом, у Lüneburg'а, у Lübtheen в Mecklenburg'е, у Salzwedel'а и даже у Берлина (Rüdersdorf) и Sperenberg.

У Stassfurt'а отложение соли в цехштейновых слоях изогнуто в большую плоскую горную складку, так что соль поднимается до глубины менее 100 *м* от поверхности. Вершина свода покрыта гипсовой шляпой, и верхние слои соленосной свиты, а вместе с ними и калийные соли, на вершине выщелочены. На этом удобном для разработки месте уже давно производится добыча каменной соли. Когда выработки по бокам свода были перенесены на большую глубину для того, чтобы избежать затруднений, вызываемых притоком воды над солью, были встречены принятые сначала за очень неприятные, бесполезные «отбросные соли», калиево-магниевые соли. На них лежал плотный слой ангидрита, а в дальнейшем над ангидритом был найден верхний пласт соли (более молодая соль).

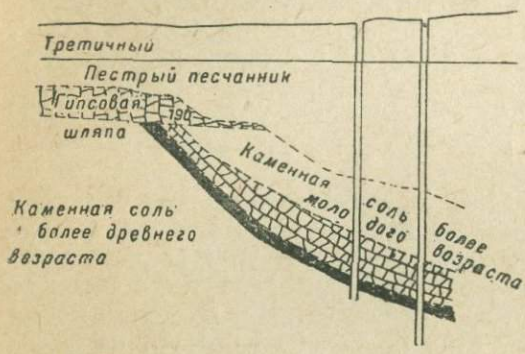


Рис. 37. Разрез через месторождение соли у Beienrode.

Когда узнали ценность калийных солей, то в начале этого столетия началась настоящая калийная лихорадка. Вокруг Гарца были заложены тысячи буровых скважин. Полученные разрезы всегда можно было подразделить на 4 основные ступени (рис. 37):

Более молодая соль (свыше 200 *м* мощности).

Главный ангидрит (и серая соленосная глина 42 *м*).

Калийная соль (6—40 *м*).

Более древняя соль (многие сотни метров).

Только в Северно-Ганноверском районе оказались среди более молодой соли, как это было выяснено после детальных исследований, еще и меньшие отложения калийных солей, мощностью в 5 и 10 *м*. После того, как большой бассейн цехштейнового периода уже сильно был уменьшен испарением, в эту область еще несколько раз в виде небольших затоплений врывалось море, причем перед этим каждый раз происходило местное выделение калиево-магниевой соли. Более молодое отложение калийной соли было найдено на калийном руднике Riedel, залегающее, примерно, на 128 *м* выше главного ангидрита (расстояние измеряется поперек толщи сильно

изогнутых пластов). На калийном руднике Ronnenberg было найдено другое более молодое отложение калия, которое залегает только на 43 *м* выше верхнего края ангидритового пласта. На калийном руднике Mariaglück наверху залегает кизеритовая зона, т. е. начало последнего месторождения калиево-магниевых солей, образование которого, однако, не было закончено, или же оно было выщелочено тотчас же после образования.

В изолированном южном бассейне цехштейнового моря, который, по мере выделения соли, все время уменьшался, отложения более молодой каменной соли достигают в среднем только 5 *м* мощности, а главный ангидрит с глиной, имеющей здесь красный цвет, только 20 *м*. Выделения калия тоже залегают здесь не непосредственно под ангидритом, но образуют 2 калийных пласта — 3 и 4 *м* мощности, которые лежат на глубине 100 и 160 *м* в более древней соли. Следовательно, смена затоплений и высыханий протекала здесь совершенно иначе, чем в главном бассейне (рис. 38).

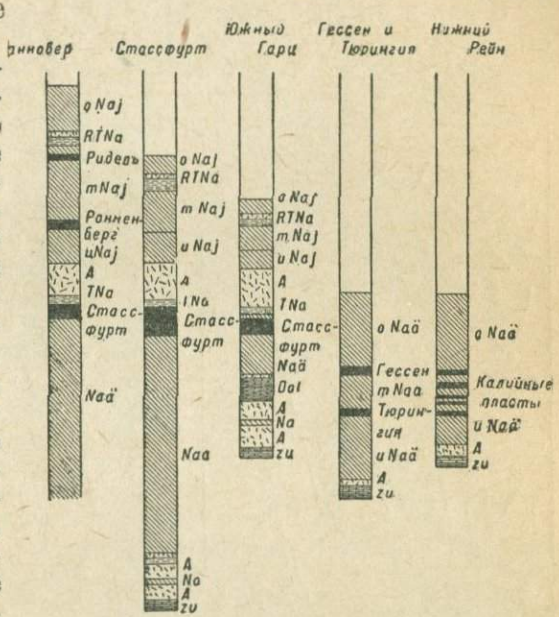


Рис. 38. Нормальный разрез через соленосные горы в германском цехштейне, по Fulda.

oNaj — верхняя более молодая каменная соль
rTNa — красная солончаковая глина (с ангидритом),
mNaj — средняя более молодая каменная соль,
uNaj — нижняя более молодая каменная соль,
A — ангидрит,
TNa — серая солончаковая глина,
Naä — древняя каменная соль,
Na — каменная соль в среднем цехштейне,
zu — нижний цехштейн,
Dol — главный доломит
— пласты калийной соли.

Примерно то же можно сказать о Нижне-Рейнском бассейне. Здесь более молодая соль отсутствует вовсе, а средние части более древней соли, мощность которой достигает здесь в среднем 200 *м*, содержат множество небольших пластов карналлита и твердой соли. Этот бассейн простирается на некоторое расстояние через границу Голландии, так что и эта страна имеет небольшие запасы калийных солей.

Большая главная залежь состоит главным образом из карналлита ($KCl \cdot MgCl \cdot 6H_2O$), а частью и из сильвинита [смесь сильвина (KCl) с каменной солью], или из твердой соли (смесь сильвина с каменной солью и кизеритом). Каинит ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) встречается только по бокам складок соленосных пластов близ гипсовой шляпы. Он образовался, очевидно, в результате бо-

лее позднего превращения и теперь нигде больше не разрабатывается, так как в этих районах слишком велика опасность затопления. То, что поступает в продажу под названием каинита не является таковым в минералогическом смысле, а представляет собою сильвинитовую или карналлитовую сырую соль с 12—15%-ным содержанием K_2O (рис. 39).

Очень ценятся отложения твердой соли. Они особенно распространены в Werra'ской области и в районе южного Гарца; более молодые отложения калия Hannover'а являются большей частью сильвинитами (пронизанные каменной солью сильвиновые породы).

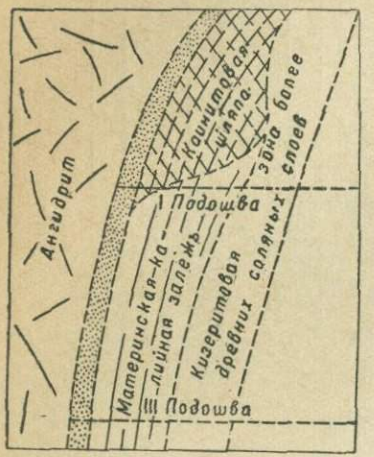


Рис. 39. Каинитовая шляпа в круто залегающем месторождении калия.

Мощные отложения калия состоят из карналлита, так как первичное осаждение, при нормальном течении процесса, повидимому, всегда приводит к выделению этого минерала. Облагораживание, состоящее в образовании пород, содержащих сильвин и каинит, происходит только в результате переотложения либо в пределах существующего еще соляного бассейна, либо благодаря доступу воды и частичному выщелачиванию через большой промежуток времени после образования отложения соли и включения его в свиту осадочных пород.

Калийные месторождения Верхнего Эльзаса

Месторождения калийных солей Верхнего Эльзаса принадлежат к среднему олигоцену, т. е. примерно соответствуют возрасту среднегерманских бурых углей. По своей величине они много меньше месторождений северной Германии, но соли их отличаются очень высокими качествами. Это большей частью сильвиниты, не требующие особой переработки (отделения магния от калия) и залегающие местами на небольшой глубине, поэтому в Эльзасе добыча по сравнению с запасами относительно велика. Соглашение, состоявшееся между Калийным синдикатом Германии и Societé commerciale des potasses d'Alsace, установило, по отношению к вывозу калийных солей в Северную Америку, участие Германии в размере $^2/_3$ всего вывозимого продукта, а Франции — в размере $^1/_3$.

Эльзасская калийная соль образует две залежи, которые входят в состав мощной свиты пластов, состоящих попеременно из соли и глины. Нижняя залежь залегает на юге на глубине, примерно, 280 *м*, а к северу опускается до глубины 750 *м*. Она имеет мощность в 3,50 *м* и состоит из сильвинита (каменная соль и сильвин) с содержанием чистого калия, равным 22% против среднего содержания, равного 8—12% в калийных солях Германии. Верхний пласт состоит из почти чистого сильвина и может тогда достигать

30% содержания чистого калия. Он залегает на 20 *м* выше нижнего пласта и имеет всего 1 *м* мощности. В отделенной провалом от всего месторождения восточной его части этот верхний пласт отсутствует вовсе и поэтому его нет и в том конце месторождения, который у Buggingen'а переходит на территорию Германии. Запасы калия Эльзаса определяются в 1,8 млрд. *т* сырой соли.

Испанское месторождение калия

Соляные горы Cardona и Suria в бассейне Ebro относятся к нижнему олигоцену и, следовательно, только немного старше Эльзасского месторождения. Эти горы содержат на большом протяжении множество, по большей части, маломощных пластов сильвинита в верхней своей части и карналлитовой породы в нижней. В двух больших седловинах соль поднимается до поверхности и уже в течение долгого времени разрабатывается там открытыми работами (климат делает это возможным). Соляной шток у Cardona содержит только каменную соль, но близ Suria в соляном штоке и в его, залегающем на большой глубине боковом продолжении были обнаружены промышленно значительные количества калийных солей.

Новое месторождение калийных солей в Соликамске

У Соликамска расположено мощное месторождение соли, известное уже давно, благодаря тому, что оно питает целый ряд соляных источников. Оно залегает в пермских отложениях, прикрытых более молодыми пластами, отличающимися небольшой мощностью, и относится, примерно, к тому же горизонту, что и германские месторождения соли в цехштейне. Бурением было обнаружено, что Соликамское месторождение содержит множество небольших пластов калийных солей, которые объединяются в группы. Сумма мощности всех пластов калийной соли составляет в верхнем сильвинитовом горизонте 5—10 *м* с содержанием 14% чистого калия. Средний горизонт, состоящий из карналлитовой породы и содержащий 5—10% чистого калия, имеет мощность в 20—40 *м*, а нижний сильвинитовый горизонт имеет годную для разработки мощность, равную 13—15 *м*, и содержит 8—22% K_2O. Верхний горизонт калийных солей залегает на глубине 70 *м*, а нижний — 250 *м*. Горизонтальное простирание этого месторождения, повидимому, очень велико.

Более мелкие месторождения калия в Польше

Калийная соль встречается также в солях цехштейна Wapno, Inowraclaw'а (Hohensalza) и Schubin'а. Эти отложения представляют собою особый восточный бассейн северо-германского цехштейнового моря и являются как бы мостом между этим последним и месторождением Соликамска. Однако, калийная соль из этих месторождений не добывается, так как соляные разработки у Inowraclaw затоплены. У Wapno и Schubin'а залежи соли и присутствие в них калия известны только по данным бурения, причем у Schubin'а соль залегает на глубине 1 636—2 149 *м*.

Небольшое количество калия добывается из миоценовых соленосных отложений в восточно-галицийском предгорьи Карпат. Здесь свита пластов соленосной глины и каменной соли, имеющая 100 *м* мощности, содержит 3 горизонта калийных солей, которые образуют большие линзообразные массы, то появляющиеся, то снова выклинивающиеся. У Kalusz верхнее отложение — сильвинитовое — достигает местами 4 *м* мощности; среднее является каинитовым, но местами переходит в карналлитовое и имеет мощность, равную 6—18 *м*. Нижнее, состоящее из сильвинита, достигает 12 *м* мощности (рис. 40). Добыча ведется уже несколько десятков лет, но количество добытых солей незначительно — меньше, чем продукция какой-либо одной из более крупных калийных разработок в Германии.

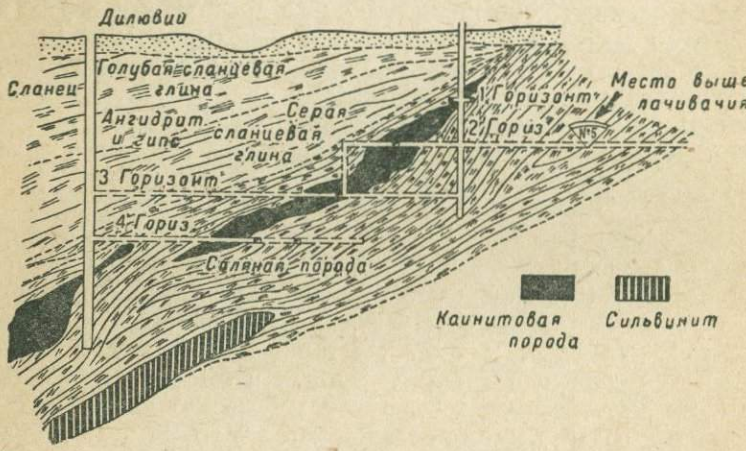


Рис. 40. Разрез через месторождение калия у Kalusz (по Schlesinger).

Мировая продукция

Продукция калия достигла своего наибольшего подъема в 1922 г. Добыча сырой соли составляла в Германии 13 млн. *т* со средним содержанием около 10% чистого калия. В следующие затем годы продукция Германии несколько снизилась, что было вызвано законом о снижении добычи калия. Добыча калия в Эльзасе поднялась в 1925 г., благодаря вступлению в эксплоатацию новых шахт, до 1,9 млн. *т* (что составляет 0,3 млн. *т* чистого калия). В Америке в 1921—1925 гг. было добыто 23 000—50 000 *т* сырой соли — количество, не влияющее на мировое хозяйство. США должны были ввезти в 1927 г. в 6 раз больше того, что было ими добыто. В 1927 г. мировая продукция составляла 18,2 млн. двойных центнеров чистого калия, из которых на Германию падает 14,2, на Францию — 3,7, на Польшу — 0,3 (276 000 *т* сырой соли). В Америке снова было добыто 23 000 *т* калийной соли.

Из всего количества добытой калийной соли не менее 95% идет на удобрения, но наряду с этим некоторую роль играет произ-

водство поташа и едкого калия, которые, преимущественно, употребляются в стекольной промышленности (калийное стекло) и в мыловарении (зеленое мыло). Применение калия в медицине по количеству очень незначительно (марганцево-кислый калий, бромистый калий, хлорновато-кислый калий). Несколько больше калия расходуется для приготовления калийных квасцов, применяемых при крашении и в бумажной промышленности.

4. Рубидий и цезий

Оба эти элемента, благодаря тому, что их химические свойства очень близки к свойствам калия, самостоятельно в природе почти не встречаются. Они «скрыты» в природных соединениях калия (сравни стр. 52). Если бы они не были обнаружены еще Kirchhoff и Bunsen благодаря необычным линиям их спектра и в связи с этим их не стали бы усердно искать количественно, то может быть открытие их задержалось бы еще надолго. Самостоятельных месторождений рубидия и цезия не существует вовсе. Рубидий не имеет даже самостоятельных природных соединений, а из соединений цезия нам известен только один минерал «поллукс» ($4CsAl(SiO_3)_2 H_2SiO_3$) и то чрезвычайно редкий. Он был найден как исключительная редкость в граните на о. Эльба и в штате Мэн и содержит 30% Cs_2O.

Рубидий был в разное время обнаружен в морской воде, при этом как в воде северных морей (Новая земля, Белое море, Балтийское море), так и южных (Красное море). Содержание рубидия в растворенных в воде веществах никогда не превышает 0,04%, и соотношение $Na : Rb = 90 : 1$, повидимому, не меняется при изменении концентрации. Поразительно, что во всех анализах, при которых удается определить Rb, K содержится в меньших количествах, чем среднее его содержание в обычных анализах. Это зависит, повидимому, от того, что оба эти родственные элемента можно определить каждый в отдельности, только при низком содержании калия.

С другой стороны, наличие Rb и Cs может быть установлено отдельно в тех случаях, когда K, а вместе с ним и Rb и Cs встречаются в значительной концентрации. Эти элементы содержатся в стассфуртском карналлите, а также в сильвине и лангбейните (по 0,015—0,037% в каждом).

То, что Rb и Cs скрыты всегда в калийных солях, а не в натриевых, объясняется большой близостью радиусов их ионов Na 0,98, K 1,33, Rb 1,49, Cs 1,65). Более значительная разница между радиусами ионов K и Cs делает понятным существование самостоятельного цезиевого минерала. На калийных заводах северной Германии добывают все наличное содержание небольших количеств этих элементов, которые идут для приготовления химических реактивов. В технике оба эти элемента пока применяются мало, так как для них не найдено еще применения, которое окупило бы большие расходы, связанные с их получением.

Фактом, чрезвычайно интересным в геохимическом отношении, является содержание Rb и Cs в литиевом минерале лепидолите, которое может доходить до 0,5% Rb.

Вкратце геохимия этих двух элементов может быть изложена следующим образом. В главной кристаллизации, в калиевых силикатах кислых магм они совершенно скрыты. В остаточной кристаллизации они несколько концентрируются в литиевом минерале лепидолите, а цезий, хотя и как величайшая редкость, — в самостоятельном минерале поллуксе. При выветривании они полностью соединяются с калием и могут быть обнаружены только в виде незначительных следов в богатых калием растворах выветривания и в продуктах выделения из этих растворов.

Следует еще упомянуть об одном важном факте, а именно, что K и Rb оказались, по новейшим исследованиям, слабо радиоактивными. Но эта радиоактивность, во всяком случае, очень незначительна. По Koenigsberger[1] теплообразование будет составлять у урана $7\,900 \cdot 10^{-4}$ *б кал* в год, у тория $2\,300 \cdot 10^{-4}$, у рубидия $2{,}38 \cdot 10^{-4}$, а у калия всего $1{,}24 \cdot 10^{-4}$ *б кал*.

5. Бериллий

Бериллий (в англо-американской литературе из-за сладковатого вкуса его солей этот элемент называют также глицинием glucinium и дают ему обозначение Gl) исключительно однообразен по своему геохимическому распространению. Он встречается только в остаточных магмах и, реже, в остаточных эксгаляциях силикатовых пород, богатых кремнекислотой, т. е. в пегматитах. Это свойство он разделяет с двумя соседними элементами, с одновалентным литием и с трехвалентным бором. Причина же этого явления заключается в незначительной величине объемов их атомов, которая препятствует их вхождению, в виде изоморфных смесей в силикаты магния и кальция.

Бериллий, следовательно, совершенно исключается из первичной и из главной кристаллизации. За исключением очень редкого бората бериллия гамбергита $Be_2(OH)BO_3$, он встречается в природе в виде силикатов, алюминатов и алюмосиликатов: хризоберилл $BeAl_2O_4$, фенакит Be_2SiO_4 и берилл $Be_3(Al_2SiO_3)_6$. Все эти бериллиевые минералы почти не разлагаются при выветривании и остаются поэтому в нерастворимых остатках, образующихся при выветривании горных пород. Часть их представляет собою драгоценные камни, которые часто находят в россыпях (сравни стр. 90) Что происходит с незначительными следами бериллия, которые все же постепенно переходят в растворы, неизвестно. По всей вероятности они в виде минимальных примесей скрыты в растворимых солях магния. Местом нахождения бериллия, до настоящего времени, являются только те разнообразные месторождения, кото-

[1] Koenigsberger. Über die Wärmeentwicklung im Kalisalz durch das radioaktive Kaliumisotop. Kali 1928, S. 266.

рые разрабатываются с целью добычи драгоценных камней. Совершенно прозрачный берилл, окрашенный небольшой примесью хрома в зеленый цвет, называется изумрудом и является одним из наиболее ценных драгоценных камней. Высоко ценится также и голубой, прозрачный как вода, аквамарин. Фенакит встречается на Урале вместе с изумрудом. Из подробного описания этого месторождения, данного Ферсманом[1], видно, что здесь бериллиевые силикаты содержатся в пегматите, который пронизывает бедный кремнекислотой серпентин, отдавая этому последнему часть своей кремнекислоты (т. е. пегматит десилифицируется серпентином). Этим, вероятно, объясняется редкость месторождений ортосиликатов в парагенезисе минералов остаточных магм, обычно, очень богатых кремнекислотой. Хризоберилл встречается в богатых драгоценными камнями пегматитах Minas Geraes в Бразилии, а его разновидность — александрит — в россыпях драгоценных камней Цейлона и в россыпях оловянного камня в Тасмании. Египетский изумруд сопровождается турмалином, так же как и бразильский аквамарин, а изумруд из Северной Каролины — минералом литиевых пегматитов — сподуменом.

По характеру своего месторождения исключением является колумбийский изумруд, интересные находки которого были недавно описаны Kellner[2]. Здесь силикат бериллия и алюминия встречается в виде тонких жил и импрегнаций в сравнительно молодой (принадлежащей меловой формации) сланцеватой глине вместе с известковым шпатом. Это месторождение является, следовательно, не пегматитовым, а также и не пневматолитическим (как большинство оловянных руд), но гидротермальным. Однако, изучение местности показывает с несомненностью, что и здесь доставлявшие бериллий растворы происходили из гранита.

В последнее время пытаются ввести бериллий в современную промышленность легких металлов. Это объясняется тем, что металлический бериллий обнаруживает при сплавлении с алюминием много полезных свойств. Он является одним из наиболее легких металлов, среди тех, которые устойчивы на воздухе. Его удельный вес (1,85) только немногим больше удельного веса магния (1,75) и значительно меньше удельного веса алюминия (2,56). Бериллиевые пегматиты, содержащие обыкновенный берилл, очень распространены, и в них попадаются кристаллы берилла толщиной в руку и длиной до 2 *м*. Таким образом, если бы в металлургии легких металлов возникла потребность в бериллии, то она в значительной степени могла бы быть удовлетворена разработкой пегматитов, содержащих берилл. Но было бы утопией предполагать, чтобы предметы и конструкции из металлического бериллия могли бы вытеснить употребление алюминиевых предметов, что бериллий является, якобы, «металлом будущего». Относительное

[1] A. Fersmann, Abh. z. pr. Geol. Heft 18.

[2] J. G. Kellner. Beiträge zum Smaragdbergbau in der Republik Kolumbien. Z. f. prakt. Geol. 1927, S. 70.

распространение бериллия все же не превышает 0,0005%, и если бы даже удалось, в результате деятельных поисков, найти большое количество годных для разработки месторождений берилла, то даже в лучшем случае бериллий сможет занять в металлургии легких металлов такое же место, какое вольфрам занимает в металлургии железа. Количество этого металла на земле никогда не будет достаточным для того, чтобы он мог конкурировать с алюминием, не говоря уже о железе. Кроме того, не надо упускать из вида, что бериллы всегда, хотя часто и в значительном количестве, встречаются вросшими в полевой шпат, и что удельный вес полевого шпата и берилла почти одинаковы, так что процесс обогащения оказывается очень затруднительным. Вдобавок, берилл содержит только 14% BeO, т. е. 5% металлического бериллия, получение которого по крайней мере так же трудно, как и получение металлического алюминия из боксита.

6. Магний

Геохимическая роль магния существенно отличается от роли щелочей. Хотя Mg также является в силикатной оболочке элементом главной кристаллизации (это видно уже из его относительного распространения, которое составляет 2,08% известной нам части литосферы), однако, кристаллизация силикатов магния происходит всегда до кристаллизации щелочных силикатов и при этом почти всегда вместе с силикатами закиси железа, которые очень легко образуют изоморфные смеси с силикатами магния. Радиус ионов Mg равен 0,78, а радиус ионов двухвалентного железа 0,83 Å. Кроме того, магний входит также в довольно значительных количествах и в первичную кристаллизацию, в виде алюмината (шпинель) и в виде граната (альмандин и пироп). Мы можем поэтому предполагать, что он будет присутствовать также и в окисно-сульфидной оболочке в форме шпинели.

Во время первых фаз главной кристаллизации прежде всего образуется ортосиликат магния (оливин) с различным, часто довольно значительным содержанием железа (гортонолит). Под действием силы тяжести оливин опускается в глубину, и так как он здесь снова расплавляется, то в нижних частях скопляется бедная кремнекислотой и более богатая магнием и железом магма, т. е. образуется «Sima». На больших глубинах «Sima» застывает, по всей вероятности, непосредственно в эклогит (сравни стр. 30) или же превращается в этот последний уже после своего застывания. Те части «Sima», которые поднимаются благодаря тектоническим движениям между глыбами «Sal» кверху, образуют ультраосновные изверженные породы — серпентины, перидотиты и пироксениты.

Так как в среднем составе больших масс эруптивных магм содержится больше кремнекислоты, чем это необходимо для образования ортосиликатов, то благодаря выделению и опусканию оливина происходит обогащение магмы кремнекислотой. Тогда начи-

нают выделяться метасиликаты, которые мы встречаем в основных породах частью чистыми, а частью смешанными с еще не опустившимся оливином. Метасиликат Mg тоже принимает в себя, в виде изоморфной примеси, много силиката закиси железа, но преимущественно образует двойную соль с метасиликатом кальция. Так образуется диопсид и его многочисленные разности, которые мы объединяем под названием «авгиты». Благодаря содержащемуся в них железу авгиты образуют главную массу «фемических» или «цветных» составных частей горных пород. Если содержащиеся в магме легко летучие составные части, а особенно водяные пары, не находят выхода, то содержащий железо метасиликат кальция и магния выкристаллизовывается в виде «роговой обманки», причем он всегда принимает в себя небольшую часть Al. В авгитах главной кристаллизации часто тоже содержится алюминий, но прежде всего в них переходит весь тот остаток TiO_2, который при первичной кристаллизации не имел случая отделиться от первичной магмы.

Выделения сначала ортосиликата магния в виде оливина, а затем метасиликата магния и кальция в виде авгита и роговой обманки происходят до тех пор, пока магма сохраняет состав полевых шпатов (в данном случае, с избытком свободной кремнекислоты). Незадолго до этого происходит выделение остатка магния в виде алюмосиликата калия и магния (биотит), который, как правило, так же как и роговая обманка, уже не отделяется под действием силы тяжести, поэтому кварцево-полевошпатовые породы и полевошпатовые породы содержат в качестве окрашенных, фемических составных частей, большею частью только биотит и роговую обманку.

Во время кристаллизации полевых шпатов и кварца выделения магния не происходит. Следовательно, тот последний остаток Mg, который еще остается в магме, должен будет войти в остаточную кристаллизацию. В пегматитах содержится лишь немного силикатов магния, но чаще фосфаты магния. Преимущественно же Mg так же, как Ca и Fe, соединяются с углекислотой, в изобилии содержащейся в остатках магмы. Легкая растворимость этих карбонатов обусловливает то обстоятельство, что скопления их в водных растворах образуются уже после конденсации водяных паров. Привнос магния в окружающие породы в пневматолитической фазе ухода легко летучих составных частей встречается, но редко. Добавление магния посредством гидротермальных, даже обычно ясно выраженных апомагматических гидротермальных растворов, очень распространено. В различных местах встречается доломитизация известняка, а в крайних случаях и превращение известняка, через доломит ($CaCO_3 . MgCO_3$), в чистый магнезит. Количество анкеритовых жил (анкерит $CaCO_3 \cdot (MgFeMn)CO_3$) с рудами тяжелых металлов и без них огромно.

При выветривании силикатов сначала обычно образуется гидросиликат магния, т. е. ортосиликат, а оливин очень скоро переходит в соответственный гидросиликат (серпентин). Серпентинизация оливиновых пород начинается уже на глубине; как только

наступает полное охлаждение, капиллярная вода («горная влага») получает со всех сторон возможность доступа в трещины и трещинки, находящиеся между зернами оливина и в них самих. Следовательно, серпентинизация является процессом, родственным выветриванию, но не связанным с границей литосферы и атмосферы.

При собственно поверхностном выветривании весь магний, через промежуточную ступень гидросиликата, соединяется с углекислотой, содержащейся в воздухе или в дождевой воде. Но так как чистый $MgCO_3$ довольно трудно растворим, то часто карбонат магния выделяется снова, отлагаясь в трещинах и щелях выветривающейся горной породы. В верхней части большинства серпентиновых масс черная порода бывает вся пронизана жилками и жилами белого, чрезвычайно тонко кристаллического магнезита, который, вероятно, первоначально отлагался в виде коллоида $MgH_2(CO_3)_2$, а затем тотчас же кристаллизовался и который поэтому называют аморфным магнезитом. Он происходит из верхних частей разлагающейся горной породы и выделяется во время прохождения через лежащий несколько глубже немного разрушенный серпентин.

Образование аморфного магнезита является лишь промежуточной фазой, так как вскоре весь магний всегда переходит в раствор, большею частью в виде доломита, или же, в присутствии большого количества извести, в виде содержащегося в известковом шпате карбоната магния.

Однако, мы должны допустить, что более сильные кислоты вскоре соединяются с магнием. Уже в озерах пустынных областей, обычно, выделяется мало доломита, и высыхающие озера состоят обычно из раствора сульфата магния. Эти растворы играют некоторую роль как «горькие воды». В высыхающей морской воде после выделения сульфата (кизерит, $MgSO_4$) остается значительное количество $MgCl_2$, который под конец осаждается в виде двойной соли вместе с калием в карналлите, или же остается частично в растворе в виде гигроскопического природного остаточного рассола магния. Большие количества остаточных рассолов с высокой концентрацией ионов магния могут по закону действия масс образовывать с известняком доломит. Доломитизация коралловых рифов в тропических морях является важным и очень распространенным процессом. Возможна ли, как последующий после доломитизации и осаждения доломита процесс, еще и магнезитизация или осаждение магнезита, является пока спорным вопросом. В Манчжурии магнезиты встречаются в виде обширных пластов, которые одни исследователи считают осадочными [1], а другие — метасоматическими превращениями пластов известняка.

Между месторождениями магния следует различать такие, которые служат для добычи самого элемента и его соединений, и такие, из которых добывают углекислый магний для производства огнеупорного материала, т. е. месторождения магнезита. Из магне-

[1] K. Niinomy. The Magnesite Deposits of Manchuria. Econ. Geol. 1925, p. 25.

зита можно, конечно, получать и другие соединения магния, а также и металлический магний, что иногда и делают. Но сырье для этой последней цели, в виде «остаточных магниевых рассолов», имеется на калийных заводах не только даром, но и в таком количестве, что большая его часть выбрасывается. Удаление остаточных рассолов является даже трудным и дорогим процессом благодаря ядовитому действию, которое оказывают соли магния, в более значительной концентрации на животных и на растения. Всякая новая возможность получения из остаточных растворов магния или его соединений не только не вызывает расходов на приобретение сырья, но является даже некоторой экономией, поэтому месторождения магния первого рода идентичны с месторождениями калийных солей, в которых всегда содержится карналлит ($KMgCl_3$) или кизеритовая твердая соль ($MgSO_4 \cdot H_2O + NaCl$). Даже при все увеличивающемся за последнее время применении сплавов магния в промышленности легких металлов еще долго не будет ощущаться недостатка в сырье, поэтому здесь мы остановимся только на месторождениях магнезита.

Месторождения магнезита

Месторождения магнезита различаются двух родов: месторождения аморфного магнезита и месторождения кристаллического магнезита.

Аморфные магнезиты встречаются почти везде, где в областях глубокого выветривания и незначительного сноса серпентиновые массы подходят близко к дневной поверхности, но только в единичных случаях они годны для разработки. Их можно разрабатывать либо в том случае, когда магнезит пронизывает породу такой плотной сетью сильно разветвленных трещин, что между ними сохраняются только остатки серпентина, или же когда магнезит отлагается в отдельных, особенно широких, трещинах, так что такую магнезитовую трещину можно разрабатывать как рудную жилу. Иногда считают, что месторождения последнего рода образованы не проникающей сверху, содержащей углекислоту дождевой водой, но поднимающимися снизу термальными водами. Хотя возможность такого образования магнезита и допустима, но, в общем, мало вероятно, чтобы тогда образовывались жилы чистого магнезита без примеси сульфидных руд, окиси железа и т. п.; в обоих случаях кварц может настолько сильно пропитывать магнезит, что последний становится совершенно непригодным.

В настоящее время самыми значительными промышленными месторождениями магнезита являются месторождения о. Эвбея, в большом количестве встречающиеся в выходе серпентина, имеющем 18 *км* в длину и от 5 до 7 *км* в ширину. Обычно они представляют собою заполнения трещин, достигающие от 1,3 до 1,7 *м* мощности. Состав их, выведенный на основании большой средней пробы, выражается, по Krusch [1], следующим образом:

[1] P. Krusch. Magnesit в книге. Dammer-Tietze. Die nutzbaren Mineralien. I, Bd., II, Aufl. Stuttgart (E. Enke) 1927, S. 487.

94,46% $MgCO_3$, 4,4% $CaCO_3$, 0,08% Fe_2O_3, 0,52% SiO_2 и 0,54% H_2O, но встречаются разности, содержащие 99% $MgCO_3$. Продукция магнезита на о. Эвбея составляла в 1916 г. 223 500 *т*. После войны эта цифра немного понизилась. Наиболее значительные месторождения расположены у Mantoudi, Limni, Daphropotamos'a.

Калифорния также обладает значительными месторождениями аморфного магнезита, хотя годовая продукция составляет здесь только 20 000—25 000 *т* каустического жженого магнезита и 3 000 *т* продукта жженого намертво.

Другие месторождения аморфного магнезита, которые только начинают разрабатываться, находятся в Македонии, особенно у Kayatschali. Магнезит образует здесь мощные жилы в серпентине, в то время как дальше на восток у Kran Mahale он переходит в сетчатый тип, и может поэтому добываться там открытыми работами.

Часть магнезитовых месторождений Урала также относится к типу аморфного магнезита. В Германии жилообразные скопления магнезита известны в серпентине близ Baumgarten'a и Zobten'a в Силезии, а распределенные в виде сетки обломки магнезита, небольшой мощности, иногда добываются в никелевых рудниках Frankenstein'a как побочный продукт.

Кристаллические магнезиты образуются в результате превращения известняка под действием богатых магнием гидротермальных остаточных растворов, имеющих магматическое происхождение. Они широко распространены в определенном известняковом горизонте на севере и на юге восточных Альп. Ввиду их стратиграфического постоянства не раз высказывалось предположение об их осадочном происхождении, но то обстоятельство, что они встречаются в виде штоков в известняке и что эти магнезитовые штоки через доломит постепенно переходят в чистый известняк, сильно говорит в пользу их метасоматического происхождения. Особенное внимание следует обратить на то, что в магнезитовых массах часто встречаются сульфидные руды, те же сульфиды, преимущественно железа и меди, те же блеклые руды, которые по трещинам сланца образуют поблизости анкеритовые меднорудные жилы. (Mitterberg, в Salzburg'e и Kitzbuchel в Тироле). Во всяком случае, с другой стороны, надо указать на то, что благодаря более легкой растворимости $CaCO_3$ просачивающиеся воды могут извлекать кальций из содержащих магний известняков и относительно обогащать их карбонатом магния. Но возможность образования таким путем магнезита через промежуточную стадию доломита еще не доказана.

Самые значительные месторождения этого рода расположены в восточных Альпах и притом обычно в так называемой зоне вакк, относящейся к верхнему палеозою. Наиболее крупными месторождениями являются на севере Veitsch в Steiermark'e, а на юге Radenthein в Каринтии. Магнезиты Veitsch'a, так же как и другие месторождения северных Альп, образуют большие линзы в сильно метаморфизированных давлением глинистых сланцах, в которых най-

лены ископаемые, частью относящиеся к карбону. Считают, что раньше в этих сланцах определенный горизонт занимали известняки, которые при образовании складок были разорваны и раздавлены на отдельные линзообразные куски; последние в дальнейшем были доломитизированы, а потом и магнезитизированы поднимающимися растворами. В магнезите еще часто встречаются остатки доломита, но остатков извести в северных Альпах обнаружить не удалось, поэтому Mohr [1] считает, что превращение происходило без поступления магния извне путем выщелачивания извести из доломитизированного известняка, т. е. путем одного из многих, постоянно наблюдаемых при метаморфизме горных пород «экономящих пространство» процессов, иначе говоря, удалением наиболее легко растворимого вещества. Магнезиты сопровождаются часто гидросиликатом магния — тальком и магния и алюминия — румпфитом. При образовании этих минералов несомненен приток магния (из терм или из соседнего магнезита). Талък образуется на основе горных пород, богатых кремнекислотой, а румпфит — на основе пород, богатых глиноземом. Своеобразными и характерными породами для глубокой метаморфической перекристаллизации северо-альпийских месторождений магнезита являются так называемые пинолитовые магнезиты. Они представляют собой породы, состоящие из плотно лежащих плоских кристаллов магнезита, размером несколько больше чечевицы, между которыми тянутся тонкие линии богатого графитом черного глинистого сланца. Эти породы образовались благодаря кристаллизации чистого $MgCO_3$ в загрязненном раньше глинисто-углистыми примесями известковом сланце. Северо-альпийские магнезиты простираются от Semmering'a через Veitsch и Trieben до Dienten в Salzburg'e.

Radenthein'ские магнезиты находятся в форме неопределенно ограниченных зон в известняке главного кристаллического массива и постепенно, через промежуточную ступень доломита, переходят в этот известняк.

К востоку магнезитовая зона северных Альп продолжается в Карпатах. Магнезит добывается открытыми, имеющими высоту в 60 *м* разработками у Lubenz в Gömör'ской области, встречается также и у Jolsva, но добывается в этой области только 25 000—30 000 *т*, в то время как продукция Австрии достигала в благоприятные годы до 425 000 *т*.

Временное значение приобрели также месторождения магнезита Kvickjock в Norbotten в Швеции. По Svenonius'y [2], они образуют линзы в хлоритовом и амфиболовом сланце и содержат линзы доломита. Очевидно, это образования, аналогичные месторождениям Veitsch'a, но более древние или более сильно метаморфизированные.

Часть месторождений СССР тоже состоит из кристаллического

[1] Mohr. Zur Entstehungsfrage der alpinen Spatmagnesite. Tscherm. Mitt. 1925. S. 137.

[2] Svenonius. Forskningsresor i Kvikkjokks Fjälltrakter. Sver. Geol Undersök.-Ser. C. N. 146.

магнезита. В б. Златоустовском горном округе они залегают в нижнедевонском доломитовом известняке, в б. Свердловском округе они встречаются, повидимому, в таком большом количестве, что долгое время смогут удовлетворять всю мировую потребность. Особенно высокими качествами отличаются магнезиты Южного Урала.

Самые крупные месторождения США тоже относятся к типу кристаллических магнезитов. Они встречаются в виде мраморовидных масс вместе с серпентином и особенно распространены в Steven County, в штате Вашингтон. В Канаде магнезит добывается в округе Granville-District, в провинции Quebec.

Небольшая часть добываемого магнезита употребляется для получения, путем обжига, чистой углекислоты, но основная его масса находит себе применение в керамике. Искусственный мрамор, ксилолит, бесшовные полы, магнезитовый цемент изготовляются из каустического магнезита, а высоко огнеупорные кирпичи из жженого намертво магнезита, в котором MgO выкристаллизовывается в виде микроскопических зернышек периклаза. Обожженный магнезит тем более огнеупорен, чем чище сырье, однако, для изготовления огнеупорных материалов для железной промышленности предпочитают магнезит с содержанием железа, которое довольно значительно в восточно-альпийских магнезитах. 6—7% $FeCO_3$ считается благоприятной примесью, и к свободному от железа аморфному магнезиту иногда добавляют небольшое количество Fe_2O_3 в виде ржавого продукта разложения серпентина. Мировая продукция магнезита составляла в 1913 г. 551 000 *т*, в 1924 г. 378 000 *т*.

* В 1933 г. добыто магнезита; в СССР — 380 300 *метр. т.* В Австрии 164 331 *метр т* и в Чехословакии — 50 000 тыс. *т.* *

До мировой войны $^4/_5$ этого количества падало на долю Австро-Венгрии, а после мировой войны примерно половина. В настоящее время Америка добывает $^1/_4$, а Греция $^1/_7$ всей мировой продукции.

7. Кальций

Геохимическая роль кальция очень близка к роли магния, поскольку и этот первый элемент является в силикатной оболочке одной из важнейших составных частей главной кристаллизации. Кальций тоже больше склоняется к Sima, чем к Sal, однако, его основной характер далеко не так ясно выражен, как у магния. В ультраосновных магмах он сильно отступает на задний план. В основных и промежуточных магмах он распространен и встречается как в окрашенной составной части (авгит, роговая обманка), так и в полевом шпате (причем он входит в анортитовую часть известково-натровых полевых шпатов). Распределение содержания извести в ряде пород, начиная от норита и габбро (и их излившихся разностей — базальтов и диабазов) через диорит и до сиенита, совершенно закономерно. В сильно основных породах полевой шпат очень богат известью, но окрашенные составные части являются в норите еще чистыми железисто-магнезиальными сили-

катами, а в габбро — богатыми магнием, но содержащими известь пироксенами. Чем выше становится содержание кремнекислоты и, одновременно, щелочей, тем меньше извести содержится в полевых шпатах и тем больше — в цветных минералах.

В пневматолитическом парагенезисе минералов кальций, так же как и магний, играет весьма подчиненную роль, хотя сравнительно редкий пневматолитический минерал датолит и является силикатом бора и кальция, а более распространенный аксинит — силикатом кальция, алюминия и бора.

Во время гидротермального процесса минералообразования кальций снова получает большое распространение. В форме фтористого кальция (плавикового шпата) он даже участвует в пневматолитическом парагенезисе минералов. Он чрезвычайно распространен в форме известкового шпата, но относительно этого так легко образующегося минерала никогда нельзя точно установить, являются ли источником содержащейся в нем извести магматогенные растворы или окружающие породы.

Поразительно, что в некоторых метеоритах находят как редкость сульфид кальция (ольдгамит), поэтому не исключена возможность того, что кальций благодаря своей незначительной «халькофилии» (сравни стр. 24) содержится также и в окисно-сульфидной зоне, из которой незначительное его количество могло, возможно, мигрировать даже в железное ядро.

При выветривании содержащаяся во всех силикатах известь тотчас же переходит в раствор (в виде карбоната кальция), из которого последний чрезвычайно легко выкристаллизовывается, как только парциальное давление углекислоты в растворе уменьшится настолько, что сможет наступить диссоциация $CaH_2(CO_3)_2$ на $CaCO_3 + H_2CO_3$. Выделение известкового шпата из растворов выветривания мы встречаем почти в каждом кубическом метре той части горных пород, которая подвержена действию атмосферных влияний. Непрерывная смена выделения и обратного растворения, зависящая от наличного количества углекислоты, приводит к большому многообразию геологических явлений, к образованию известковых капельников (сталактитов и сталагмитов), лессовых конкреций, известковой накипи, известкового туфа, луговой извести и т. п. В континентальных областях с сухим климатом углекислая известь выделяется в пересыхающих водоемах со стоячей водой. Примером выделений могут служить мелкие известковые озера пустыни Калахари, а в виде ископаемого образования — известковая накипь и пресноводные отложения извести в осадочных породах красного лежня.

Легкое растворение и обратное выделение углекислой извести было, уже с древнейших геологических эпох, использовано органической жизнью для образования защитных и опорных приспособлений из углекислой извести, а у позвоночных животных из фосфорнокислой извести, получающейся благодаря превращению вводимой в организм углекислой извести. Начиная от простейших, на примере кораллов, морских ежей и морских лилий, моллюсков

до улиток и цефалопод, мы видим животных, которые в течение своей жизни выделяют часто такое количество $CaCO_3$, которое в сотни, а у кораллов и в тысячи раз, превышает вес их тела. Из растений только низшие известковые водоросли принимают сколько-нибудь значительное участие в обратном выделении содержащегося в растворах выветривания $CaCO_3$. Высшие растения имеют для поддержки целлюлозу и лигнин — образования, не зависящие от минеральных веществ, содержащихся в питательных растворах.

Огромная способность живого вещества к распространению, постоянное стремление заполнить всякое пространство, предоставляющее возможность для его существования, явились причиной того, что со времени появления на земле жизни всякое неорганическое выделение извести, особенно в морях, стало исключительным явлением и, наоборот, органическое выделение стало правилом. Фораминиферовый мел, литотамниевые известняки, коралловые и мшанковые известняки, эхинодермовые известняки и отложения ракушечника всех видов и во всех формациях являются органическими образованиями извести. Является ли в породах, образовавшихся из известкового ила и в нечистых известняках (мергелях, глинистых мергелях и т. п.), мельчайший известковый ил результатом неорганического выделения, или же он образовался благодаря тонкому истиранию более крупных органогенных известковых частиц, установить невозможно. Тем более, что очень мелкозернистые массы извести, благодаря легкому обменному растворению, очень быстро становятся мелкокристаллическими и при этом тонкие органические структуры исчезают. При давлении горных пород и значительном нагревании образуются даже кристаллические известняки и мрамора, поэтому относительно более древних пластов, находимых нами только в метаморфизированном виде, мы не можем установить, является ли их происхождение органическим или неорганическим.

Неорганическое выделение извести, безусловно, с у щ е с т в у е т и мы можем наблюдать его в высыхающих морских бассейнах, где оно наступает незадолго до начала выделения солей, причем благодаря увеличившейся упругости растворения ионов магния всегда образуется доломит.

В воде с высокой концентрацией солей ион углекислоты не удерживается, если ему предоставляется возможность свободного выхода в атмосферу, поэтому, начиная с известной концентрации, в растворе уже не остается больше CO_3, необходимого для образования $CaCO_3$. Кальций выделяется тогда в виде сульфата и притом, благодаря высокой упругости раствора, в виде ангидрита. Лишь позднее, при соприкосновении с пресной водой, и то только при условии не слишком сильного давления вышележащих слоев (сравни стр. 101) образуется гипс. Последний остаток находящегося в растворе кальция входит незадолго до выделения хлористого натрия, а частично и во время этого выделения, в состав сложного сульфата Ca — Mg — K — полигалита.

Рассмотрение отдельных месторождений кальция лежит далеко за пределами возможности этой книги. Из всех кальциевых минералов в технике находит применение, конечно, почти исключительно углекислая известь. В конечном результате, в технике всегда применяются приготовляемые из углекислой извести окись кальция и гидроокись кальция (т. е. получаемые путем обжига из известняка гашеная и негашеная известь). Она используется благодаря ее свойству интенсивно реагировать как основание, будь то в «растворах», где она связывается с углекислотой воздуха и вызывает схватывание, будь то в цементной печи, где она образует силикаты, будь то при соединении с углеродом в карбиде или же в виде дефекационной грязи в сахарной промышленности, и во многих других химических процессах, где она применяется как дешевое основание для нейтрализации кислот.

При металлургических процессах часто добавляется необожженный известняк, что вызывается тем, что температура процесса, в котором должна участвовать окись кальция, так высока, что и без того происходит диссоциация карбоната. Таким образом, для образования шлака в доменные печи достаточно вводить углекислую известь, так же как и карбонат в расплавленную массу стеклоплавильных горшков. Кроме известняка, техническое применение находит себе только еще гипс, но применение его в виде штукатурки и т. п. чисто строительное, а не химическое. Оно основано не на химических превращениях, но только на отдаче кристаллизационной воды при обжиге и на ее обратном поглощении при схватывании. Только в качестве удобрения используются химические свойства гипса, превращающего карбонаты щелочей в их сульфаты. Особенно важна при этом фиксация летучего карбоната аммония в виде сульфата аммония. Мы можем поэтому отказаться от описания многочисленных месторождений гипса. Эти месторождения всегда связаны с пластами, отложившимися из мелких морских бассейнов в областях с сухим климатом, поэтому гипс встречается, обычно, вместе с месторождениями каменной соли, но известны также случаи, когда концентрация морской воды оказывалась недостаточной для выделения каменной соли и образовывался только гипс, или же такие, когда вся каменная соль была без остатка извлечена из гипса растворами. Примером первого случая может служить месторождение гипса Neuland, Kr. Löwenberg в Силезии и, особенно, месторождение знаменитого «Парижского гипса» на Монмартре. Ко второму типу относятся отложения гипса, простирающиеся по южной окраине Harz'a на протяжении 45 *км* в виде цепи холмов и особенно интенсивно разрабатываемые у Osterode и Nordhausen. В Германии важными месторождениями гипса являются «гипсовые шляпы» соляных месторождений цехштейна (сравни стр. 126). Большие возвышающиеся над равниной гипсовые холмы у Lüneburg, Segeberg, Lübtheen и Sprengenberg относятся к этому типу.

Известняки, т. е. карбонат кальция, в зависимости от их чистоты, от вида примесей и от структуры, делятся на следующие

сорта: обыкновенный известняк, отличающийся сплошной структурой и содержащий менее 5—10% примесей; известковый мергель, содержащий до 15% глины и мелкого песка; мергель, содержащий до 30% глины; глинистый мергель, содержащий до 75% глинистой массы. Кремневые известняки содержат много SiO_2, железистые известняки — много $FeCO_3$, доломитовые известняки — много $MgCO_3$. Травертином называются скорлуповатые и даже крупнопористые массы извести, выделившиеся из воды источников. Мел состоит, как известно, из рыхлых скоплений микроскопических известковых оболочек, большею частью оболочек фораминифер. В пресноводных озерах из рыхлых скоплений тонких известковых корок, отлагающихся на водяных растениях и вскоре снова отваливающихся, образуются озерный мел и луговая известь. Мел и луговая известь перед обжигом обычно прессуются в бруски, имеющие форму кирпичей. Иногда стремятся использовать как раз тонкопористую структуру мела, например, для целей фильтрования. При выветривании доломитовых известняков $CaCO_3$ растворяется быстрее $CaMg(CO_3)_2$, поэтому на поверхности доломитовых известняков легко образуется рыхлый остаток сравнительно чистого доломита, так называемая доломитовая зола.

Кристаллическими известняками является большинство «мраморовидных» известняков. Очень важной структурной разновидностью известняка является литографский камень, отличающийся плитчатой отдельностью и чрезвычайно тонким и равномерным зерном (диаметром от 0,001 до 0,009 *мм*). Он добывается в больших каменоломнях в окрестностях Золенгофена в западной Баварии. Изготовляемые из него плиты распространяются по всему миру.

Что касается добычи известняка и производства жженой извести, то здесь приходится руководствоваться почти исключительно условиями транспорта и спросом. Несмотря на то, что часто целые горные массивы состоят из известняка, добыча его почти не производится, потому что редкое население этих районов не нуждается в извести. С другой стороны, для разработки небольших известковых холмов Rüdersdorf'a, близ Берлина, существуют грандиозные предприятия, производящие даже подземную добычу известняка.

Вопрос о том, является ли данное месторождение известняка месторождением «полезного ископаемого», зависит, конечно, также и от техники его добычи. Не имеет смысла разрабатывать подземное месторождение известняка, если поблизости известняк можно легко добывать открытыми разработками. Подземные разработки известняка в слюдяном сланце рудных гор должны были прекратиться, несмотря на очень хорошее качество материала, когда известь стала дешево доставляться в специальных вагонах по железной дороге из Rübeland'a в Harze или из Kauffung в Силезии. В Kauffung, например, известняк, без необходимости подъема, доставляется из больших каменоломен прямо в печи, а оттуда непосредственно в вагоны.

С несколько большим выбором относятся к известняку, добываемому для производства цемента. Хотя теоретически портландский цемент можно с соответственными добавками выжигать из всякого известняка, бедного Mg и Fe, содержащего более 60—65% $CaCO_3$, однако, при производстве цемента несомненно будут выбирать такие месторождения, известняк которых будет требовать небольшого количества добавок, и где эти добавки могут добываться поблизости. «Месторождения» известняка, годного для цементной промышленности, расположены в Германии, преимущественно у Münster'a и у Oppeln'a. Знаменитые, годные для производства цемента известняки, добываемые у Portland в Англии, по имени которых цемент, полученный из искусственной смеси, называют «портландским». Известняк с 60—76% содержанием $CaCO_3$ и с благоприятным химическим составом остатка, из которого можно без добавок выжигать цемент, дает так называемый романский цемент. Уже при 78—90% $CaCO_3$, обычно, образуется так много силикатов, что полученная из таких известняков жженая известь может затвердевать еще под водой (гидравлическая известь).

Известь, применяемая в строительной промышленности в виде раствора или для производства «известково-песчаного» кирпича (песок и известковый раствор), составляет больше половины всей добываемой извести. Много извести потребляется также в виде добавок при металлургических процессах.

Железоделательные заводы, конечно, берут охотно известняки, содержащие железо, и существуют все переходы между бедными железными рудами и богатыми железом рудами и богатыми железными добавками (сравни, например, железные руды и добавки в Lahn-Dill'ском округе в главе «Железо»). При основном процессе получения стали для футеровки мартеновских печей охотно применяют доломит, содержащий 3—5% Al_2O_3 и 2,5—4% SiO_2, поэтому такие доломиты можно добывать даже при не совсем благоприятных условиях транспорта или добычи.

Для удобрения, конечно, очень охотно применяют известь с небольшим содержанием фосфора, в то время как, например, при производстве карбида кальция содержание фосфора не должно превышать 0,006% (условие, которому удовлетворяют лишь немногие известняки и которое делает такие известняки очень ценными). Очень высокие требования предъявляют к извести, применяемой в содовом процессе по способу Леблана; такая известь должна содержать 98—99% $CaCO_3$. Известь, употребляемая в стекольной промышленности, которая должна быть практически совершенно свободной от Fe и Mg, но может, конечно, содержать SiO_2, является ценным продуктом, который допускает подземную разработку и транспорт на значительное расстояние. Большое значение придают полному отсутствию железа в известковых добавках в фарфоровой промышленности. Известь для сахарных заводов должна быть, по возможности, совершенно свободна от SO_4 и щелочей и может содержать лишь незначительные количества $MgCO_3$. Для приготовления хлорной извести тоже употребляют возможно более чистую

известь, и особенно охотно берут мел благодаря высокой способности к реагированию этого тонкопористого материала.

Доломиты дают после обжига очень хорошо связывающий и после схватывания очень крепкий раствор, поэтому доломитовый известняк охотно применяют для производства штукатурных растворов и облицовочной штукатурки.

Мировой статистики добычи извести не существует. В 1925 г. продукция жженой извести составляла в Германии 4,5 млн. *т*. Для технологических целей (т. е. кроме строительного известняка) было израсходовано 2,2 млн. *т* необожженного известняка, к которым надо прибавить еще 115 000 *т* жженого доломита. Продукция Англии держалась, примерно, на той же высоте, а продукция Франции составляла, примерно, 60% этого количества. (По B. Dammer в кн. Dammer-Tietze «Die nutzbaren Mineralien», II Aufl., Bb. 1).

8. Стронций

Стронций не является особенно редким, но принадлежит к тем элементам, которые часто встречаются в количестве, достаточном для определения при анализах горных пород. В сводке Clarke[1] (изд. 1908 г.) число анализов изверженных горных пород с количественно определимым содержанием стронция указывается равным 520. Среднее содержание этих анализов дает 0,034%. В осадочных породах стронций не был найден (при общих анализах 78 образцов глинистых сланцев, 253 песчаников и 345 известняков).

В какой форме стронций содержится в изверженных породах, мы еще не знаем, однако, можно с уверенностью допустить, что он содержится в виде изоморфной примеси к силикатам кальция. О барии (см. «Барий») мы знаем, что он, прежде всего, содержится в известковых полевых шпатах, и очень вероятно, что то же относится и к стронцию. Богатые анортитом среднекислые и слабо основные породы будут поэтому содержать больше всего Sr.

При выветривании этот элемент несомненно, так же как и кальций, переходит в карбонатную форму и только из морской воды, точно так же как и кальций, выделяется организмами. В своих очень интересных исследованиях Самойлов[2] указал на то, что существуют известные классы животных, которые при построении своих скелетов предпочитают стронций кальцию и благодаря этому накопляют его в своих органогенных выделениях. Скелет представителя группы радиолярий Acantharia содержит $SrSO_4$. Карбонат стронция обнаружен и в костях человека[3].

Но в отложениях известняка богатые стронцием организмы распределяются так равномерно, что до сих пор не удалось обнару-

[1] F. W. Clarke. The data of geochemistry. U. S. Geol. Surv. Bull. 330.

[2] J. Samojloff. Paläophysiologie (Paläobiochemie) und ihre geologische Bedeutung. Mon. Ber. d. Geol. Ges. 1922, S. 227.

[3] Desgrez et Meunier. Sur la présence du Lithium et du Strontium etc. Compt. rend. t. 185, p. 160.

жить известняков со сколько-нибудь значительным содержанием стронция. Таким образом, стронций остается как в изверженных породах, так и при выветривании и седиментации совершенно или почти совершенно «скрытым».

Только при диагенетических превращениях внутри известковых осадков могут образоваться местные скопления чистых соединений стронция и вместе с этим собственно месторождения стронция. Концентрации стронция известны либо в виде карбоната (стронцианит), либо в виде сульфата (целестин). Причиной концентрации является, повидимому, слабая растворимость $SrCO_3$ или вернее $SrH_2(CO_3)_2$ в воде, содержащей углекислоту, и большое сродство Sr с радикалом SO_4, которое, в свою очередь, вызывается более слабой растворимостью $SrSO_4$ по сравнению с $CaSO_4$. Природные месторождения стронция находятся, следовательно, всегда в содержащих известь, но обычно не чисто известковых, а глинисто-известковых (мергелистых) пластах и являются либо месторождениями стронцианита, либо месторождениями целестина.

Месторождения стронцианита

Стронцианит, а вместе с ним и элемент стронций, получили свое название от месторождения этого минерала в рудных жилах у Strontian в Argillshire, но он встречается здесь, так же как и в рудных жилах Гарца, всегда только в верхних горизонтах, поэтому нет необходимости допускать, что этот элемент поднялся из глубин вместе с ювенильными растворами последней остаточной кристаллизации, но весьма вероятно, что и в рудных жилах он является продуктом миграции из соседних пород или из лежащих сверху, близких к поверхности, пластов. Но стронцианит, содержащийся в рудных жилах, имеет исключительно минералогический интерес. Месторождения стронцианита промышленного значения имеются только в немногих местах на земле, и только одна область, а именно область Münster'a в Вестфалии, играет довольно значительную роль в мировой продукции стронцианита [1].

В Мюнстерском меловом бассейне, в сенонских пластах, особенно в верхнем сеноне, т. е. в самой верхней части меловой формации, находятся многие сотни трещин, заполненных этим минералом. Область, в которой были обнаружены такие жилы, составляет не менее 17 000 *км*^{2}. Стронцианит всегда встречается только там, где соседние породы содержат известь; в промежуточных песчаных пластах жилы стронцианита тотчас же прерываются. Отдельные жилы можно в прямолинейном направлении проследить на расстоянии 2 *км*. Обычно они имеют мощность, равную всего 20—30 *см*, но расширяются местами до толщины в 2 *м*, а часто выклиниваются в узкую, не содержащую минерала трещину; отдельные месторождения удалось проследить на глубину до 95 *м*.

[1] J. Becker. Ueber den Strontianit und den Strontianitbergbau im Münsterlande. Z. f. prakt. Geol. 1921, S. 145.

Кристаллы стронцианита растут, обычно, начиная от обоих зальбандов по направлению к середине трещины. Структура жил является, следовательно, двусторонне симметричной. Вместе со стронцианитом, обычно, встречается небольшое количество серного колчедана, который особенно сильно скопляется у зальбандов. Стронцианитовый район Мюнстера приобрел, вскоре после открытия применения стронция в сахарной промышленности, большое экономическое значение. В 1883 г. на добыче стронция было занято не менее 2 350 рабочих. В настоящее время добыча стронция в этом районе совсем незначительна и производится у Drensteinfurt.

Другое технически пригодное для разработки месторождение стронция расположено у Barslow, в Калифорнии. Здесь имеется не заполнение трещин, но метасоматическое замещение линз известняка карбонатом стронция. Так как это замещение произошло недостаточно полно, то в результате получилось сравнительно мало чистое сырье. Во время войны, когда Америка была лишена возможности приобретать немецкий продукт, а потребность в стронции для пиротехники была очень велика, это месторождение временно разрабатывалось.

Месторождения целестина

Месторождения целестина встречаются как в известняках, так и в гипсе. Распространены находимые во многих местах, и особенно в мергелистых пластах, желваковые образования, характерные для концентрации, происходящей при процессах диагенеза. В Германии известен важный целестиновый район, в котором производится добыча этого минерала у Stadtberge в южной Вестфалии и, особенно, у Giershagen, Helmscheid и Obergembeck.

Пласты, в которых здесь находят целестин, относятся к верхнему цехштейну. Близ Giershagen целестин образует плотный слой, мощностью от 1 до 1,7 *м*, сопровождаемый слоем известняка — толщиной в 30—70 *см*, пронизанного жилами целестина. Этот целестиновый слой образует только одну выклинивающуюся во все стороны линзу, имеющую около 500 *м* в длину и 25 *м* в ширину. В сырье содержится 90—93% $SrSO_4$. Подобный же слой мощностью в 1 *м* был открыт у Helmscheid, но простирание его еще неизвестно. У Obergembeck целестин также образует неправильное отложение, толщиной в 2 *м* и шириной в 25 *м*, которое можно проследить на 200 *м* к югу и на 450 *м* к северу. Образование этих отложений целестина можно себе, повидимому, представить следующим образом: в местах соединения пластов, по которым циркулировали грунтовые воды, встретились растворы выветривания, те, которые содержали, благодаря окислению серного колчедана, сильно распространенного в подстилающих кульмских пластах, много ионов SO_4, с теми, которые извлекли из окружающих известняков много $SrCO_3$. Путем аналогичного процесса в природе часто, совершенно очевидно, образуется и сульфат бария, поэтому отложения целестина часто образуются поблизости от поверхности на-

легания известняков на кульмские сланцы, а иногда встречаются и непосредственно на кульмском сланце (рис. 41) [1].

Главным поставщиком целестина и стронциевых минералов являются в настоящее время окрестности Бристоля в Англии. Целестин встречается там в простирающихся на большое пространство узких, имеющих постоянный горизонт пластах пестрого мергеля, относящегося к кейперу. Взаимное осаждение из содержащих стронций и серную кислоту растворов выветривания происходило здесь, повидимому, в открытых водоемах среди сухих областей седиментации. Однако, и здесь встречаются жилообразные заполненные целестином поперечные трещины, что указывает на то, что здесь некоторую роль играли позднейшие превращения и диагенетиче-

Рис. 41. Разрез через месторождение целестина близ Obergembeck (по Kipper).

ские новообразования. Пронизанные целестином мергеля добываются в карьерах и затем подвергаются обогащению. Менее значительные месторождения целестина близ Kingston в Канаде, в которых целестин сопровождается сульфидами (свинцовым блеском и цинковой обманкой), тоже залегают в известняке.

В виде жильной массы в гипсе целестин встречается у Concordet недалеко от Nyons, во Франции. Он образует здесь заполнение трещины или пустоты мощностью до 5 м. Гипсовый шток сопровождается известковыми сланцами, которые пронизаны прожилками целестина. Возможно, что и здесь происходило обменное выделение сульфата и карбоната, с тою только разницей, что здесь процесс шел в области сульфатных пород. На границе можно наблюдать постепенный переход от целестина к гипсу.

Сходные с описанными выше условия существуют в знаменитом серном месторождении Сицилии, где целестин встречается повсюду вместе с серой и притом в таких количествах, что может выгодно добываться. Растворы выветривания, содержавшие кислород и карбонаты, просачивались через отложение серы, образовывали из серы ионы сульфата, которые в первую очередь вызывали выделение стронция из карбонатных растворов.

[1] Kipper. Die Zechsteinformation zwischen dem Diemel und Itiertale. Glückauf 1908, S. 1029.

К этому же типу относится, очевидно, и недавно открытое месторождение целестина на р. Пинеге в б. Архангельской губернии.

Стронций, как известно, широко применяется, благодаря его свойству окрашивать пламя, для производства фейерверков, но главным образом в сахарной промышленности. Плохая растворимость сахарата стронция позволяет извлекать из мелассы остатки сахара.

Мировая продукция стронция не очень велика. В настоящее время добывается от 500 до 1000 *т* с 70% Sr стронцианита и 1000 *т* целестина, с 56,5% Sr ежегодно. Однако, цифра добычи этих двух минералов сильно колеблется. В 1913 г., например, было добыто 24 000 *т* целестина (преимущественно в Англии), в то время как в 80-х годах прошлого столетия примерно такое же количество было добыто преимущественно в южной Вестфалии и Вальдеке. Требования, предъявляемые промышленностью к этому материалу, в смысле его чистоты, сравнительно высоки. Тяжелые металлы, особенно часто встречающаяся примесь свинцовых руд, должны быть тщательно отделены путем обогащения.

9. Барий

Геохимическая роль бария очень сходна с ролью стронция, но она несколько нагляднее, так как относительное распространение этого элемента в два с половиной — три раза больше относительного распространения стронция, благодаря чему барий определен в гораздо большем количестве анализов изверженных горных пород и отдельных силикатов. Барий также найден при анализах смесей сланцев и смесей песчаников, хотя и в несколько меньшем количестве, чем в изверженных породах. (В изверженных породах 0,09%, в сланцах и песчаниках 0,04%).

Барий тоже входит в силикаты как изоморфный заместитель кальция, но, кроме того, известен и чистый бариевый полевой шпат, соответствующий анортиту, — цельзиан. Мы вправе поэтому предположить, что незначительное содержание бария в содержащих анортит изверженных породах заключено по преимуществу в молекуле полевого шпата, хотя барий найден также в слюдах и авгитах. Замечательно, что барий особенно часто находят в горных породах, содержащих калий. Больше бария встречается, конечно, в тех породах, которые богаты анортитом, чем в тех, которые содержат богатые альбитом плагиоклазы и ортоклазы. Этот элемент связан главным образом с богатыми полевым шпатом основными породами (порфиритами и андезитами). Если же он и встречается в кислых породах, то чаще в породах, богатых калием, чем натрием. Цельзиан может, повидимому, образовывать с ортоклазом такие же смешанные кристаллы, как альбит с анортитом.

В противоположность кальцию, а вероятно, и стронцию, барий в более сильной степени участвует в остаточной кристаллизации. А так как, как мы уже видели, калий также встречается чаще в остаточной кристаллизации, то отсюда понятна концентрация ба-

рия в кислых породах, богатых калием. Соответственно с этим высокое содержание бария встречается особенно часто также и в гидросиликатах, содержащих калий, — в слюдах, где оно может достигать 6% BaO. Характерно, что чистый бариевый полевой шпат был найден в контактной зоне гранитовых пород.

В пневматолитических остаточных магмах и растворах барий содержится очень редко. Очень распространен барий в гидротермальных ассоциациях минералов, хотя часто нельзя точно установить, не был ли барий термальных выделений вторично извлечен растворами из силикатов окружающих пород, так как барий явно предпочитает менее горячие апомагматические растворы, которые по своему химическому составу уже достигли значительного приближения к окружающим породам (сравни стр. 75).

При выветривании, благодаря легкой растворимости хлористого бария, барий быстро переходит в раствор, но везде, где содержащие барий растворы выветривания приходят в соприкосновение со следами серной кислоты, выделяется трудно растворимый сульфат бария — тяжелый шпат. Тяжелый шпат был найден в накипи источников Karlsbad, Teplitz, Plombières и многих других минеральных источников. Соляной источник в шахте «Güte des Herrn» близ Lautenthal, в Гарце, образовал в горных выработках—там, где он встретился с просачивающимися из сульфидных рудных жил водами, огромные сталактитовые образования, состоящие из почти чистого тяжелого шпата (94,3% $BaSO_4$). Удалось установить, что здесь ежедневно осаждалось 20 *кг* $BaSO_4$. На некоторых вестфальских рудниках образования тяжелого шпата превратились в настоящее бедствие. Водоотливные трубы, в которых поверхностные воды из пестрого песчаника и цехштейна встречались с кислыми водами рудников, в течение нескольких месяцев совершенно зарастали толстым слоем отложений тяжелого шпата [1].

Сульфид бария гораздо легче растворяется в воде, чем его сульфат, поэтому в восстановительной атмосфере, в которой вместо ионов SO_4 присутствуют только ионы HS, выделения бария не происходит. Выделение бария всегда связано со средой, богатой кислородом. Этим объясняется часто встречающаяся комбинация бария и марганца, который тоже легко растворим в виде бикарбоната и гумата в растворах выветривания, но тотчас же выделяется в виде перекиси при избытке кислорода (см. ниже).

Количество месторождений марганца и железа и марганца, связанных с тяжелым шпатом, очень велико. В псиломелане (перекиси марганца, выделившейся в коллоидальной форме) всегда можно обнаружить значительное содержание бария.

Таким образом, в большие области осаждения барий вносится лишь очень постепенно растворами выветривания, в которых он то

[1] P. Krusch. Die Zusammensetzung der westfälischen Spaltenwasser und ihre Beziehung zur rezenten Schwerspatbildung. Mon. Ber. D. Geol. Ges., 1904, S. 36.

восстанавливается, то снова окисляется. (Подобно тому, как калий удерживается на континентах благодаря абсорбции; сравни стр. 129). В общем, содержание бария в осадочных породах вдвое меньше его содержания в изверженных породах. Но особенно богаты барием осадочные породы областей с сухим климатом: например, красные пропитанные сильно окисленным железом массы песчаника, относящиеся к формации пестрых песчаников. Морские осадки высыхающих внутренних морей, например германский цехштейн, тоже богаты барием. В Вальдеке известняки цехштейна содержат, по некоторым данным, 0,2% $BaCO_3$, но обычно барий и в известняках содержится в виде тонко распределенного сульфата, который концентрируется в желваки (в изобилии находимые, например, в цехштейне Вальдека). Отдельные желваки тяжелого шпата были также добыты посредством драгирования из ила со дна таких частей моря, для которых характерна восстановительная обстановка. Здесь эти образования объясняются тем, что как только выделятся хотя бы следы свободного кислорода, он прежде всего идет на образование сульфата бария, наряду с образующимися другими сульфатами, так что именно здесь становится возможной концентрация, хотя и небольших количеств, но чистого бария. Группа корненожек *Xenophyophora* содержит в своем организме микроскопические зернышки $BaSO_4$.

Из геохимического положения бария вытекает, что в качестве промышленных месторождений этого элемента речь может итти только о месторождениях тяжелого шпата. Только ювенильные гидротермальные месторождения бария в очень незначительной своей части состоят из карбоната. Карбонат бария — витерит на тех немногих рудниках, где он встречается в виде пустой породы, выбирается ручным способом и затем продается. Витерит содержится главным образом в некоторых богатых карбонатами свинцово-цинковых рудных жилах, и только один единственный рудник во всем мире добывает витерит как основной продукт. Это—рудник Settlingstone в Northumberland, на котором добывается девять десятых всего поступающего на рынок естественного $BaCO_3$. Здесь мы также встречаем свинцовый блеск. На коротком отрезке жилы, ограниченном сбросами, свинцовая руда совершенно отступает, и все ее заполнение состоит из витерита, который обычно встречается только как пустая порода вместе со свинцовой рудой. Витерит, которого ежегодно добывается только 6 000—9 000 *т*, идет для приготовления применяемых в лабораторной химии соединений бария, т. е. хлористого бария и едкого барита, а частично для производства соединений бария, употребляемых в пиротехнике. Наибольшая же часть бария идет на приготовление белых красок и белых наполнителей для бумажной и текстильной промышленности. Для этой цели пользуются исключительно тяжелым шпатом, примерно три четверти продукции которого потребляется красочной промышленностью. Важнейшими продуктами являются: тонко измельченный тяжелый шпат, растворенный в виде сульфида и снова осажденный в виде сульфата; сульфат бария (blanc fixe) и особенно

барито-цинковые белила (литопон, по формуле $BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS$).

Месторождения тяжелого шпата

Месторождения тяжелого шпата были описаны в очень подробной работе R. Bärtling [1]. Описание германских месторождений тяжелого шпата важно потому, что по размерам добычи тяжелого шпата Германия стоит далеко впереди всех остальных стран и на значительном расстоянии за нею следует Северная Америка. Причина концентрации тяжелого шпата на территории Германии заключается, повидимому, в широком распространении умеренно кислых полевошпатовых изверженных пород в германском красном лежне и в последовавшем за извержением интенсивном выветривании, начавшемся в условиях сухого климата. Благодаря этому содержавшийся в растворах выветривания барий быстро выделился и задержался в этой стране. Позднейшие ювенильные растворы также имели возможность насыщения тяжелым шпатом из пермских изверженных пород и верхнепермских и третичных осадочных пород. Мы видим, что в Германии тяжелый шпат всегда связан с изверженными породами красного лежня и с продуктами их механического распада или химического выщелачивания (с пестрым песчаником или с породами цехштейна).

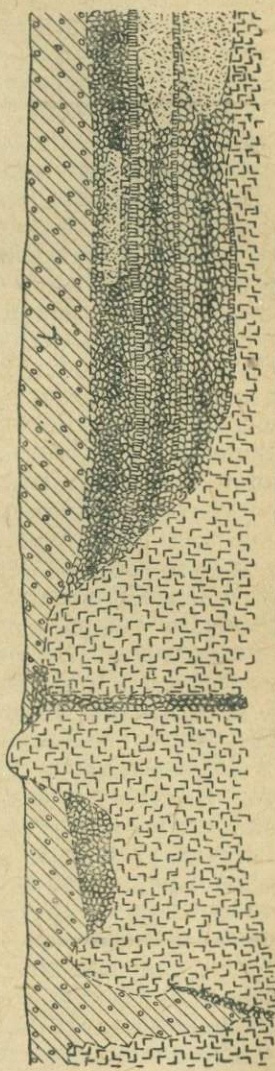


Рис. 42. Разрез через месторождения тяжелого шпата у Bleiwäsche, по Bärtling.

Месторождения тяжелого шпата в форме жил очень распространены в Германии. Bärtling [2] различает среди них не менее восьми типов. К типу связанных с сульфидными рудами относятся месторождения Lauterberg и Nassau,

[1] R. Bärtling. Die Schwerspatlagerstätten Deutschlands. Stuttgar (F. Enke) 1911.

[2] R. Bartling, l. c

которые можно определить как чрезвычайно богатые тяжелым шпатом жилы медных руд (Южный Harz и Hessen). К этим месторождениям близок также тип Hallwanger, который сопровождается содержащей цинк блеклой рудой и располагается по краям Freudenstädter'ского грабена (восточный Schwarzwald), Riecheldorf'ский тип связан не с медными, но с никелевыми и кобальтовыми рудами; важнейшим местом его разработки является рудник тяжелого шпата Nentershausen.

С богатыми окисленными железными рудами связаны жилы тяжелого шпата в Шварцвальде (рудник Clara близ Oberwolfach и др.) и родственный им тип Schmalkalden (особенно у Hergesvogtei), которые, наряду с тяжелым шпатом, содержат и много плавикового шпата. Плавиковый шпат содержат также и жилы Gottesberg'a в Силезии, которые, однако, связаны генетически не с железными рудами, а с жилами свинцового блеска. Наконец, жилы спессартского типа залегают в цехштейне и в пестром песчанике. Они состоят из чистого тяжелого шпата, к которому по трещинам примешиваются только налеты окиси железа. Тяжелый шпат не всегда отлагается по ясно ограниченным трещинам.

Часто встречаются метасоматические замещения известняка. В Германии разрабатываются четыре важных месторождения такого рода, а именно Rösteberg, Leutnitz, Bleiwäsche и Allendorf. В месторождении Rösteberg у Grund, в Гарце, доломитовая порода цехштейна целиком изменена и теперь видны только отдельные остатки ее, которые как бы свободно плавают в основной массе тяжелого шпата. Замещение происходило, большею частью по трещинам сброса, по которым небольшие глыбы цехштейнового известняка и доломита обрушивались в подстилающие сланцы кульмской формации. Одновременно с баритизацией, обычно, возникали и распространенные на большом пространстве массы бурых железняков. В стороне от трещин массы тяжелого шпата постепенно переходят в известняк, содержащий тяжелый шпат и, наконец, в чистый известняк. Совершенно аналогичные условия существуют у Leutnitz в Türinger Wald. Здесь также известняки цехштейна замещены тяжелым шпатом, и замечательно, что в подстилающих более древних породах были найдены трещины, заполненные тяжелым шпатом. Постепенный переход от известняка к тяжелому шпату выражается здесь в том, что сначала в известняке встречаются скопления кристаллов тяжелого шпата, имеющие форму розеток, которые постепенно начинают преобладать и под конец совершенно вытесняют известняк. Как и большинство метасоматических тяжелых шпатов, сырье, добываемое в Leutnitz, не очень чисто, но сильно пронизано пленками окиси железа. Однако, в последнее время удалось получить из него при помощи специального процесса очистки снежно белый продукт. Месторождение Bleiwäsche у Brilon представляет собой замещение известняков и мергелей верхнемеловой формации (сеномана) тяжелым шпатом. Пласты глины, залегавшие раньше между мергелями, остались незамещенными и образуют поэтому теперь прослойки между тяжелым шпатом. Меловые мергеля по-

крыты толстым слоем глины и лежат на девонском известняке. Даже там, где теперь уже нет сеноманских мергелей, часто еще находят под глиной более или менее значительные массы тяжелого шпата, особенно же в углублениях на поверхности известняка (рис. 42). Отдельные куски тяжелого шпата встречаются в глине повсеместно. Качество тяжелого шпата из Bleiwäsche особенно высоко. Кроме того, в известняке поблизости от тяжелого шпата, а также и в нем самом, часто встречаются, на что указывает само название месторождения, гнезда и отдельные кристаллы свинцового блеска. Здесь приток бария объясняется, повидимому, восходящими растворами. Месторождение Allendorf в южной Вестфалии (в 20 *км* от Arnsberg) представляет собою следующее: неправильно ограниченные части известняка, залегающего на границе между средним и верхним девоном, замещены тяжелым шпатом. На глубине тяжелый шпат, вероятно, ассоциирован с серым колчеданом, на что указывает в изобилии находящийся в месторождении ячеисто-пористый бурый железняк. Замечательно высокое содержание в тяжелом шпате сероводорода, который обнаруживается как в шпате, так и на размольной установке благодаря неприятному запаху и отравлению воздуха.

Замечательное метасоматическое месторождение тяжелого шпата находится в Бельгии у Fleurus. Главную массу руды составляет мощная жила, проходящая в каменноугольном известняке, а над поверхностью этой породы расстилается обширное, мощное метасоматическое отложение, так что все месторождение, общие запасы которого исчисляются свыше миллиона тонн, имеет в разрезе вид гриба. Месторождение залегает под сравнительно тонким покровом глины и песка; самый шпат — очень чистый, рыхлый и мелкозернистый, с отдельными более плотными частями, количество которых увеличивается по мере углубления.

К Италии относится в настоящее время месторождение Monte Calisio («Calesberg») близ Trient, принадлежавшее раньше Австрии. Относительно этого месторождения не установлено, следует ли считать его метасоматическим или осадочным. Оно представляет собою линзовидные массы чистого белого тяжелого шпата, которые по краям зазубрены чередующимися прослойками известняка с тяжелым шпатом и чистого известняка.

В США ¾ всей продукции тяжелого шпата добывается в Washington County штата Missouri. Эти месторождения относятся к элювиальным. Докембрийский известняк пронизан множеством большею частью мелких и всегда не пригодных для разработки жил тяжелого шпата. На поверхности этот известняк покрыт слоем остаточной глины выветривания, мощностью около 8 *м*, в котором и концентрируется тяжелый шпат, благодаря тому, что известковая составная часть вымывается растворами и остаются только тяжелый шпат и глинистый нерастворимый остаток (рис. 43). Прежде, при помощи небольших, расширяющихся книзу в форме колокола шахт, производили выемку глины и добычу тяжелого шпата. В настоящее время здесь работают большими карьерами

с применением экскаваторов. Добыча является рентабельной, так как свыше 5% добываемой массы представляет собою тяжелый шпат. Шпат — белый, очень чистый и довольно мягкий. Тяжелый шпат из различных месторождений Виргинии, повидимому, имеет тоже элювиальное происхождение. И здесь этот минерал встречается частично в глинах — продуктах выветривания кристаллического сланца — и в слюдяном сланце. Но там, где известняк совершенно подвергся денудации, на лежачем боку сланца располагается неправильное, плотное отложение тяжелого шпата, образовавшееся, вероятно, в результате обменного растворения, которое местами продолжается на значительное расстояние вдоль нижней границы известняка между сланцем и неизмененным известняком.

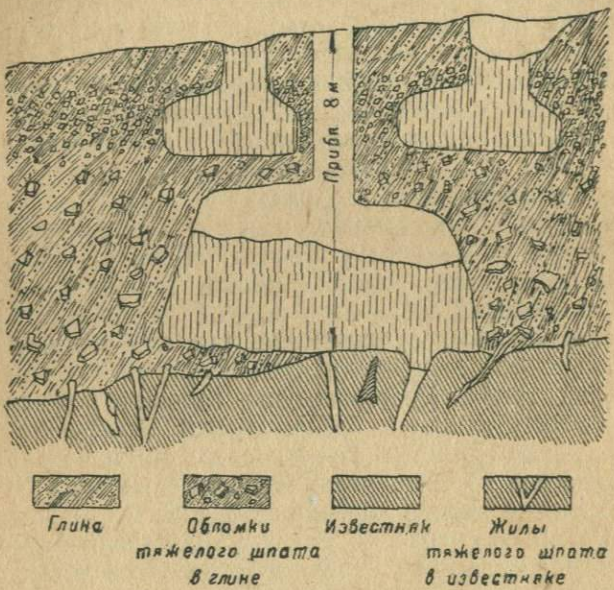


Рис. 43. Элювиальное месторождение тяжелого шпата в Missouri.

Совершенно своеобразным и для Германии очень важным месторождением тяжелого шпата является месторождение Meggen на Lenne. Оно образует залежь (на границе между леннскими и бюдестеймскими сланцами, т. е. почти на границе между верхним и средним девоном), простирающуюся на значительное расстояние и сложенную в крутую, усложненную сбросами и отдельными седлами, мульду, частично опрокинутую на юго-восточном краю.

Эта залежь имеет мощность в $1\frac{1}{2}$—6 *м*, постепенно выклиниваясь к востоку до полной непригодности для разработки. Тяжелый шпат этого месторождения имеет благодаря тонко распределенному в нем битуму темносерый цвет и выглядит почти как темный известняк, поэтому он применим не для всяких целей, но особенно он пригоден для производства баритово-цинковых

белил, так как чрезвычайно легко поддается восстановлению. Замечательной особенностью этого месторождения является то обстоятельство, что оно не на всем своем протяжении, а только на востоке и на западе, состоит из тяжелого шпата. В нижней его части, с обоих концов, по направлению к середине отлагается плотный, тоже битуминозный серный колчедан, мощность которого быстро увеличивается и который по всей средней зоне полностью замещает тяжелый шпат. Можно с уверенностью допустить, что вся эта залежь является осадочным образованием мелкого водного бассейна, в котором, благодаря гниению органического вещества, происходили восстановительные процессы, а с берегов в него вносились продукты выветривания горных пород в виде растворов железа и бария, а может быть вносился и H_2S органического происхождения. W. E. Schmidt[1] следующим образом объясняет наблюдающееся здесь распределение серного колчедана и тяжелого шпата: в проветриваемых плоских частях у краев отложения сероводород, содержавшийся в воде, мог окислиться до образования серной кислоты, которая и вызвала выпадения тяжелого шпата. На глубине же бассейна осаждался сульфид железа. По краям отложения железо, в виде сульфата, а на глубине его барий, в виде сульфида, остались в растворе.

К осадочным месторождениям тяжелого шпата относится может быть и Bennisch'ское месторождение в Австрийской Силезии (теперь отошло к Чехословакии). И здесь тяжелый шпат плотный, серого цвета напоминает известняк. Он образует четыре линзы, залегающие согласно с пластами горных пород, мощностью в ½—1½ *м*. Длина линз по простиранию лишь немногим превышает 60 *м*. Интересно, что в этом месторождении встречаются свинцовый блеск и серный колчедан, что дает право предполагать здесь наличие метасоматоза.

Мировую продукцию тяжелого шпата из-за недостаточных статистических данных трудно определить. До войны в Германии ежегодно добывалось около 300 000 *т*, в Англии 50 000 и в Америке 40 000. В настоящее время продукция Германии упала до 250 000 *т*, а Америки увеличилась до 200 000 *т*, в то время как продукция Англии осталась, примерно, на том же уровне. Добыча всех других стран лишь немногим больше одной десятой части мировой продукции*. В 1933 г. бариевых минералов добыто: в США 152 297 млн. *т*, в Германии 143 456 *т*, в Индии 67 685 *т**.

10. Алюминий

После кислорода и кремния алюминий является самым распространенным элементом земной коры, участвующим в ее построении в количестве около 7½%. Он, несомненно, является ведущим элементом верхних частей силикатной оболочки, минералы которой, в большей своей части, представляют собою алюмосиликаты.

[1] W. E. Schmidt. Über die Tektonik und Entstehung des Lagers von Meggen. Jb. Preuss. Geol. L.-Anst. 1918, II, S. 23.

а не простые мета- и ортосиликаты. Особенно это относится к полевым шпатам и слюдам, хотя, как известно, авгиты и роговые обманки тоже, почти всегда, содержат небольшое количество алюмосиликата.

В первичную кристаллизацию алюминий входит только при сильном избытке Al и притом в форме шпинелей, т. е. алюминатов. Гранат тоже встречается в виде первичного выделения, но является, повидимому, главным образом продуктом самоочистки магмы от приобретенного извне избытка алюминия. Шпинель особенно часто встречается в сильно основных породах, в тех случаях когда количества содержащейся в них кремнекислоты недостаточно для перевода в силикаты всех окислов щелочей, щелочных земель и железа. Алюминат, следовательно, образуется до тех пор, пока не достигнуто равновесие между кремнекислотой и основными радикалами. Так как шпинель находят также и в алмазоносных кимберлитах, образующихся на большой глубине (сравни стр. 31), то можно предположить, что шпинель присутствует и в эклогитовой оболочке и что алюминаты принимают, может быть, участие даже в построении внешних частей окисно-сульфидной зоны. На большей глубине их место занимают, вероятно, ферриты и хромиты (магнитный железняк—феррит железа и хромистый железняк—хромит).

Настоящей геохимической родиной алюминия являются продукты главной кристаллизации, особенно более поздние, образующиеся после выделения оливина и диопсида. В первых фазах остаточной кристаллизации алюминий бывает представлен еще довольно значительно. Все пегматиты богаты полевым шпатом, а следовательно, и алюминием. В тех случаях, когда благодаря реакции с окружающими бедными кремнекислотой породами пегматиты отдают так много кремнекислоты, что образуется избыток алюминия, выделяется корунд (Al_2O_3). Корундовые пегматиты встречаются всегда в серпентинах, и, хотя Larsen [1] в последнее время и ставит под вопрос такой генезис корундовых пегматитов, однако, те случаи, когда жилы пегматита корундоносны до тех пор, пока они проходят в серпентине и в которых корунд исчезает, как только они переходят в породы, более богатые кремнекислотой, сильно говорят в пользу общепринятой теории.

Силикаты высокотемпературного пневматолитического процесса все содержат еще много алюминия (турмалин, топаз, литионит). Но при несколько более низкой температуре образуется свободная кремнекислота и алюминий принужден входить в другие соединения. Образуется криолит (фтористый натрий и алюминий) и амблигонит (фосфат алюминия). Выделение алюминия, как правило, прекращается при температуре горячего парагенезиса оловянных руд. Гидротермальные минеральные жилы, в широком смысле, не содержат больше алюминия. Лишь изредка в них

[1] E. S. Larsen. A Hydrothermal Origin of Corundum and Albitite Bodies. Econ. Geol. 1928.

встречаются цеолиты, образовавшиеся, однако, в результате гидратизации и перекристаллизации полевошпатового вещества окружающих пород. Только чистый натриевый полевой шпат (альбит) входит еще некоторое время, в виде первичного автохтонного минерала, в гидротермальные ассоциации минералов.

При выветривании происходит гидролитическое расщепление алюмосиликатов. На стр. 92 было уже указано, что при этом происходит расщепление на щелочи, с одной стороны (при образовании карбонатов щелочей), и на алюминиево-кремнекислотное ядро («каолиновое ядро»), с другой стороны; или же, с одной стороны, образуются силикаты щелочей, а с другой, — окись алюминия и свободная кремнекислота. Этот процесс во всех своих деталях еще не выяснен. R. Schwarz [1] считает, что при гидролизе ионы полевых шпатов совершенно расщепляются на щелочь, Al_2O_3 и SiO_2, из которых потом синтетически, в зависимости от кислотности среды, образуются из Al_2O_3 и SiO_2 в кислом растворе каолин, а в основном гидроокись алюминия и силикаты щелочей. Harrassowitz [2], напротив, считает, что во всех случаях в порядке последовательного расщепления сначала образуется каолин и только позднее, из этого последнего, при наличии основной среды, гидроокись алюминия. В кислой среде процесс останавливается на образовании каолина. Аналогично с этим должно происходить и образование аллофана, отличаясь по существу от первого только небольшой разницей в условиях концентрации. Во всяком случае несомненно, что алюминий совсем не переходит в растворы или переходит в них только временно. (Harrassowitz указал на образование желваков, т. е. собирательную кристаллизацию боксита при разложении базальта Vogelsberg'a). Сильнее всего, сравнительно, коллоидная растворимость аллофана, поэтому при седиментации алюминий целиком входит в механические осадки, а также в осадки, выделившиеся из растворов и совершенно свободные от этого элемента.

Даже незначительное содержание глинозема в большинстве известняков следует считать тончайшим шламмом, механически введенным при органическом выделении извести. Хотя глинозем и выпадает всегда только в виде механического осадка, он всегда, однако, относится в области механического осаждения к самым тонким продуктам. Тонко расщепляющиеся и хрупкие листочки минерала каолина (каолинита) при перемещении истираются на мельчайшие частицы, а аллофан встречается большею частью в виде геля, свернувшегося под влиянием электролитов из коллоидных растворов, и является поэтому ультрамикроскопическим хлопьевидным образованием. Совершенно так же, как и каолин, ведут себя в гидроокиси алюминия (гидраргиллит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и диаспор $Al_2O_3 \cdot H_2O$).

---

[1] R. Schwarz. Ueber das Problem der Kaolinbildung. Tonindustrie-Zeitung 1924, S. 240.

[2] Harrossowitz. Laterit. Fortschr. d. Geol. u. Pal. Bd. IV, H. 14, 1926.

Под влиянием метаморфизма из осадков снова образуются твердые, большей частью богатые слюдой силикатные породы, которые легко определяются валовым анализом как бывшие осадки по высокому содержанию глинозема). Породы, содержащие наждак (нечистый корунд), технически важные благодаря их твердости, считают даже иногда метаморфизованными латеритами или бокситами, но, по всей вероятности, они являются продуктами пневматолитического метасоматоза и, следовательно, родственными корундовым пегматитам. Интересно, что совершенно обратно магматогенному образованию соединений алюминия при их метаморфическом образовании в слабо метаморфизованных породах сначала образуется фосфат алюминия (вавеллит и варисцит по трещинам филлитов и глинистых сланцев).

При огромном распространении алюминия существует конечно, много технически полезных материалов, которые в основном состоят из окиси или силиката алюминия. Однако, большинство из них добывается не из-за их химических, но из-за их механических свойств. У корунда и наждака, так же как у граната и шпинели, используется их высокая твердость. Глины и каолин важны благодаря своей пластичности, обусловленной их крайней тонкочешуйчатостью. Химическим сырьем для получения металлического алюминия в настоящее время является почти исключительно природная гидроокись алюминия — боксит, представляющий собою смесь минералов гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и диаспора $Al_2O_3 \cdot H_2O$, почти всегда загрязненный большим количеством гидроокиси железа, среди которой преобладает то моногидрат, то тригидрат. Глины употребляются теперь для производства солей алюминия (главным образом сернокислых солей) только в виде исключения. Это происходит в тех случаях, когда в продукте особенно важно полное отсутствие железа, и основано на том, что найти свободные от железа глины легче, чем очень редкие, не содержащие железа бокситы. Получение металлического алюминия не из боксита, а из каолина и аллофановых глин применялось только во время войны, когда некоторые предприятия были лишены подвоза боксита. То же можно сказать и о переработке минерала алунита ($Al_2O_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$) [1], встречающегося как продукт превращения богатых полевым шпатом пород в окрестностях современных и более старых вулканов. Были сделаны попытки использовать его как источник для получения калия и алюминия, но он встречается, большею частью, настолько сильно проросшим кварцем, что все попытки в этом направлении оказались неудачными. Роль важного вспомогательного продукта для получения металлического алюминия играет криолит, применяемый также и в стекольной промышленности, когда хотят ввести

[1] Для производства богатых глиноземом стекол в качестве добавок применяют также бедные железом и богатые щелочами и глиноземом породы, особенно фонолиты. Порода этого типа из Eifel широко известна в стекольной промышленности под названием Brenker'ского фонолита.

в расплав большое количество глинозема (стекла, устойчивые по отношению к атмосферным влияниям). Мы можем поэтому, в пределах этой книги, отказаться от описания месторождений наждака и керамических глин, и можем ограничиться рассмотрением месторождений боксита и единственного на земле месторождения криолита.

Месторождения боксита

Мы упоминали выше, что боксит образуется в виде гидроокиси, не связанной с кремнекислотой, в противоположность гидросиликатам алюминия каолину и аллофану, в тех случаях, когда растворы выветривания, в которых происходит гидролиз сложной молекулы силиката, имеют основную реакцию. Так как освобождающиеся при гидролизе щелочи легко образуют с кремнекислотой реагирующие нейтрально щелочные силикаты, а кальций и магний образуют карбонаты, растворы которых имеют основную реакцию, то понятно, что большие массы боксита легче образуются из таких пород, которые богаты Ca и Mg, т. е. при других одинаково благоприятных условиях основные породы, при своем разложении более, чем кислые, склонны образовывать боксит. К этому, возможно, присоединяется и то обстоятельство, что аллофановая глина легче образуется из анортита, чем из ортоклаза и альбита. Но аллофан разлагается легче, чем каолин и, если мы станем на точку зрения Harrassowitz (l. c.), что боксит образуется в результате постепенного разложения, т. е., что сначала образуются силикаты алюминия («Siallite») — аллофан и каолин, и уже из них потом гидроокиси алюминия (Allite) — диаспор и гидраргиллит, то становится ясным, что породы, дающие при своем разложении аллофан, легче переходят в бокситы, чем такие, которые образуют преимущественно каолинит. Но гораздо важнее химического состава исходной породы и кислотности раствора выветривания оказываются температурные условия. И в настоящее время мы можем обнаружить во многих местах такое выветривание, при котором, вместо каолинового выветривания [1], вместо глинистого выветривания или через промежуточную ступень этого последнего, образуются продукты выветривания, в которых богато представлены гели гидроокиси алюминия. Но такой тип выветривания встречается только в тропиках, и почву выветривания,

[1] Понятие „каолиновое выветривание" может иметь два значения. Каолин—фарфоровая глина, в узком смысле этого слова, представляет собою снежно-белый, свободный от железа продукт такого выветривания, при котором образуется алюмосиликат (сиаллитового выветривания). Сиаллитовые массы выветривания, окрашенные гидроокисью железа в коричневый цвет, называются по-немецки „Lehm", — когда они загрязнены другими веществами, и „Ton", — когда они состоят почти исключительно из тонкочешуйчатого каолина и аллофана с гидроокиси железа, поэтому „образование каолина" в противоположность образованию глин (Verlehmung) является обезжелезивающим сиаллитовым выветриванием, встречающимся особенно в областях крайне кислых растворов выветривания, которые могут переводить в раствор все содержащееся в породе железо. Сравни стр. 93.

образовавшуюся таким образом, называют за ее обычный коричнево-красный цвет, латеритом. Таким образом, месторождения боксита могут образовываться только там, где возможно, или было возможным, латеритное разложение горных пород. Мы встречаем, следовательно, современные бокситы только в тропиках, а в областях с умеренным климатом встречаем ископаемые бокситы исключительно в связи с более древней, большею частью третичной поверхностью земли, потому что, как известно, во время третичного периода («во времена буроугольных лесов») и в наших широтах господствовали более или менее тропические климатические условия.

Но существует и другой тип процесса образования бокситов, который имеет место в том случае, когда нечистые глинистые известняки медленно переходят в раствор под влиянием содержащих углекислоту вод. При этом нерастворимые «остаточные глины», содержащиеся в известняке, тоже пропитываются ясно выраженными основными растворами карбонатов. При благоприятных климатических условиях каолинитовая и аллофановая природа этих глин изменяется и они переходят в боксит. Этот процесс говорит сильно в пользу постепенной латеритизации или бокситизации в том смысле, как ее понимает Harrassowitz, поэтому среди месторождений боксита мы различаем силикатные бокситы и известковые бокситы[1].

1. К силикатным бокситам относятся единственные в Германии месторождения боксита, расположенные на западном склоне горы Vogelsberg у Hungen[2]. Боксит образовался здесь в результате разложения базальтов. Он залегает большею частью под мощным покровом лесса и в нижних своих частях месторождение постепенно переходит в разложившийся базальт. Боксит образует в пестрой глинистой массе выветривания желваки и большие рыхлые глыбы. Наблюдаемое в настоящее время распределение боксита было, вероятно, вызвано как сдвигами почвы, так и небольшими местными миграциями растворов. Местами, благодаря естественному отмучиванию глин, желваки боксита скопляются в почти чистые бокситовые массы. Но, как правило, бокситоносные глины содержат только 5—20% бокситовых желваков, размером от метра до песчинки и даже меньше. Хотя годные для разработки массы и достигают местами мощности до 15 м, но все же боксит Vogelsberg'a не мог долго выдержать конкуренции с заграничным благодаря своему высокому содержанию железа и титана (источниками которых являются содержащиеся в базальте, из которого образовался боксит, титанистый железняк и титансодержащие авгиты), а также благодаря высокой стоимости обогащения и невозможности хорошо очистить от глины наиболее мелкие желвачки боксита. Следует также упомянуть, что при выветривании

[1] H. Harrassowitz. Aluminium-Lagerstätten. Metall u. Erz, 1924. S. 325.
[2] Harrassowitz. Die Entstehung der oberhessischen Bauxite und ihre geologische Bedeutung. Mon.-Ber. D. Geol. Ges. 179.

базальтов Vogelsberg'a, кроме того, образовались еще и железные руды, представляющие собой разбитую на мелкие куски массу («базальтовые железняки»)[1].

На юге Франции имеются большие месторождения известкового боксита, но во французском центральном плато встречается также боксит, образовавшийся из силикатных пород. Он залегает здесь на гнейсе под покровом, состоящим из базальта и миоценовой глины.

Важное значение имеют бокситовые отложения, расположенные в английской части северной Ирландии, в графстве Antrim. Здесь этот минерал тоже залегает в продуктах выветривания базальта, вместе с бурыми углями, глинами и мелкокусковой железной рудой. Месторождение это, следовательно, очень похоже на месторождение Vogelsberg'a, но только здесь, благодаря чередованию в отложении осадков, массы лучше разделены на слои и залегают не на самой верхней поверхности базальта, но еще покрыты сверху более молодым базальтом.

Широко распространены бокситы также и в обширных областях распространения базальтов Декканского плато в Индии[2]. Все базальтовые массы покрыты латеритом и наиболее богатые глиноземом части этого латерита и являются годными для разработки месторождениями боксита. Латериты и бокситы, находящиеся еще in situ, называются high level laterits (латеритами высокого уровня). Смытые водой и переотложенные бокситы, так называемые low level laterites (латериты низкого уровня), встречаются в долинах у подножия гор.

Из двух американских бокситовых районов (штат Арканзас и штат Алабама-Георгия) первый образовался из силикатных горных пород. Боксит произошел здесь в результате разложения элеолитового сиенита. Он образовался частично непосредственно из разложившейся горной породы и представляет в этом случае покров мощностью в 4—13 *м*, состоящий из рыхлого щебня (неправильно называемого за его зернистую структуру «гранитовым бокситом»). Частично же гидроокись алюминия соединяется в глинистом продукте выветривания в небольшие, величиной с горошину, узелки («пизолитовый боксит»). Часто встречаются залежи боксита, образующие отчетливые пласты, которые следует считать смытым водой материалом.

Чрезвычайно велико число новейших залежей боксита, встречаемых в латеритах влажных и жарких тропических областей центральной Африки и на севере Южной Америки. В этих областях почти все силикатные породы латеритизированы, и в латеритах залегают тонкоземлистые и пизолитовые автохтонные и намытые месторождения боксита. И здесь они предпочтительно встречаются в областях распространения основных пород. Бок-

[1] Simon. Zur Kenntnis der oberhessischen Basalteisensteine. Z. f. pr. Geol. 1919, S. 140.

[2] Sakerlal M. Mehta. Gwalior Mineral Series. Nr. 18. Ref. N. Jahrb. f. Min. 1928, S. 147.

сит встречается во Французской Гвинее, на Золотом Берегу и в Мозамбике, а также в Суринаме и в Британской Гвиане.

2. Известковые бокситы. Геологическое положение залежей известкового боксита почти везде одинаково. Они залегают обычно на довольно мощном известковом и мергелистом пласте, в который они проникают нижней своей частью, выполняя обычные формы выветривания известковых поверхностей (трубы, карманы и т. д.). Сверху они покрываются тогда гладкими, согласно лежащими известковыми или глинистыми пластами (рис. 44). Всегда можно установить, что между постелью залежи и покрывающими пластами существует разрыв («Hiatus»), что покрывающие пласты значительно моложе и что, следовательно, постель залежи должна была сравнительно долгое время представлять собою поверхность земли. К известковым бокситам принадлежат важнейшие в Европе и больше других известные залежи боксита во Франции в департаменте Bouche du Rhone. Минерал получил свое имя от названия местности Les Beaux, хотя общепринятым написанием его и является теперь Bauxit, а не Beauxit. Здесь подстилающие слои сложены известняками верхней юры, а покрывающие пласты состоят из известняков или песчаников и глин нижнего мела.

Рис. 44. Разрез через месторождение боксита в горах Bihargebirge, по Beyschlag.

После них наибольшее значение, особенно для Германии, имеют месторождения в горах Bihargebirge в Siebenbürgen, которые тоже залегают между юрскими и меловыми известняками. Недавно были открыты также месторождения боксита в Bakonywald в Венгрии, лежащие на границе пластов очень различных по возрасту. Основанием залежи здесь являются триасовые известняки, а покров относится к эоцену (т. е. к нижнетретичной системе).

Чрезвычайно широкое распространение имеют бокситовые месторождения северо-западных Балкан. Они встречаются в различных местах, начиная от Wochein в Krain и вплоть до южных частей Герцеговины, и значительное количество их было также найдено в Истрии и Далматии. Постелью этих отложений обычно является триас, а покровом — юра, но бокситоносными часто являются также и более молодые формации, большею частью относящиеся к меловому периоду. Месторождения карстовой области северо-западных Балкан пока еще мало разрабатываются. Зато, уже в течение довольно продолжительного времени, боксит добывается на другом берегу Адриатического моря, в различных местах средне-итальянских Аппенин, особенно же у Pescosolido и Lecce dei Marsi. Отложения залегают среди меловых пластов и имеют мощность, равную 1 *м*, хотя местами она доходит до 8 *м*. Иногда эти бокситы

имеют интенсивный коричнево-красный, иногда розовый, иногда белый цвет, они часто имеют пизолитовую структуру, всегда богаты железом и титановой кислотой и обычно бедны кремнекислотой.

Месторождения боксита СССР еще мало изучены. Они находятся в центральных районах и обычно залегают в виде гнезд и карманов на каменноугольном известняке. В СССР имеются также месторождения боксита, встречающиеся в связи с алунитовыми образованиями (р. Чусовая).

* Одним из важнейших месторождений боксита в СССР является Тихвинское (близ ст. «Большой Двор» Сев. ж. д.); бокситы залегают здесь в песчано-глинистой толще, составляющей границу между верхнедевонскими и нижнекаменноугольными отложениями. По внешнему виду тихвинские бокситы представляют породы разнообразной окраски (от белой до фиолетовой). Состав их крайне неустойчив; встречаются разности, содержащие до 70% глинозема.

В последнее время ряд крупных месторождений боксита открыт на Урале (в районах Надеждинском, Алапаевском, Каменском и Симском) среди девонских и мезозойских отложений *.

Важнейшими месторождениями боксита в Северной Америке являются месторождения Алабамы и Георгии. Все они связаны с несогласными напластованиями (очень неправильно называемыми «контактами»). Очень часто бокситы находят у основания остатков выветривания силурийского доломита, покрывавшего прежде обширные пространства. С геологической точки зрения интересны месторождения боксита северо-западной Алабамы. Они представляют собой рыхлые пизолитовые массы, на них сверху располагаются гальки меловых известняков и кремней, которые залегают в областях опускания вдоль подстилающих нижнекаменноугольных пластов. Особенно богаты те месторождения, в которых меловые пласты лежат на определенном известковом и мергелевом комплексе в середине «миссисипских» слоев на так называемой Гасперской формации [1].

Требования, предъявляемые техникой к химическому составу бокситов, очень различны. Для электролитической выплавки металлического алюминия от боксита прежде всего требуется возможно более низкое содержание SiO_2 и TiO_2 ($SiO_2 < 5\%$, $TiO_2 < 2$—3%). Щелочи могут присутствовать только в виде следов. Боксит, который применяется для получения соединений алюминия и перерабатывается при помощи метода сплавления с содой, должен содержать возможно меньше SiO_2, безразлично в какой форме (в химически связанной или несвязанной). Высокое содержание железа в этом случае не вредит. Если же предположено разложение бокситов путем растворения в кислотах, то они могут содержать только очень немного железа, зато содержание кремнекис-

[1] W. B. Jones. Bauxite in Alabama. Econ. Geol. 1926, S. 792—802.

лоты в несвязанном состоянии (примесь тонкого песка) не имеет значения. В данном случае нежелательным является высокое содержание TiO_2. Для производства огнеупорных масс особенно пригодны диаспоровые бокситы, но содержание в них железа должно быть минимальным. Как добавки при производстве цемента могут, напротив, итти бокситы, очень богатые железом (содержащие до 25% Fe_2O_3).

Мировое производство алюминия составляло за последние пять лет (1924—1928 гг.) в среднем 200 000 *т*, из которых Америка дала 40%, Германия 15%, Канада 11%, Швейцария 9,7%, Норвегия 9,3%, Франция 9,2%, Англия 3,3%, и все остальные страны вместе 2,5%.

* Мировая добыча боксита в 1934 г. составляла 1 162 600 метр. *т*; из этого количества во Франции добыто 528 400 *т*, в Гвиане 190 000 *т*, в США 160 363 *т*, в Венгрии 115 000 *т*, в Италии и Югославии по 80 000 *т* в каждой *.

Высокая продукция Канады, Швейцарии, Норвегии и отчасти Франции обусловлена большими водными богатствами, которыми располагают эти страны для получения электрической энергии. В Германии необходимая для переработки бокситов дешевая электроэнергия получается при помощи ее буроугольных богатств (Lautawerk в Niederlausitz).

В виде сырья Германия ввозила ежегодно 500 000 *т* боксита, из них 43% из Венгрии, 30% из Франции, 16% из Италии и 11% из Югославии.

Месторождение криолита

Во всем мире имеется только одно годное для разработки месторождение криолита. Оно расположено у Ivigtut далеко на севере западного побережья Гренландии. Только раз в году, летом, пароход доставляет туда необходимую рабочую силу и забирает груз этого ценного материала. Это большое пегматитовое месторождение, которое образует не жилу, а штокообразную массу, 180 × 35 *м* поперечного сечения, среди порфирообразного гранита. Бурением криолитовая масса была еще обнаружена на глубине 92 *м*. Пегматитовая краевая зона, содержащая оловянную руду и вольфрамит, отделяет криолит от гранита. Криолит не мог выкристаллизоваться из водных растворов, но должен был проникнуть и в гранит в виде богатой газами магмы, или же сконцентрироваться в нем в виде скопления остаточной магмы, так как местами, по краям, он заключает в себе остроугольные обломки гранита, имеющие объем в несколько куб. метров. Но в то же время среди криолита находятся выделения плавикового шпата, железного шпата, медного колчедана, свинцового блеска и цинковой обманки, которые известны нам только в гидротермальных выделениях. Они составляют около ¼ всей массы горной породы, поэтому мы можем предположить родственную связь криолита не с пегматитовыми жилами, а с так называемыми миа-

ролитовыми друзовыми полостями гранитов. Эти полости тоже бывают окружены сходными с пегматитами комбинациями минералов и заполнены минералами, содержащими фтор, а также и такими, которые вообще образуются только из водных растворов.

Криолит является фтористой солью натрия и алюминия (Na_3AlF_6). Примерно половина всего добываемого материала употребляется в виде добавки при выплавке алюминия, другая же половина идет на производство молочного стекла и белой эмали. Цена его очень высока, около 660 марок за тонну. До 1922 г. годовая продукция держалась, примерно, на уровне 10 000 *т*, в 1923 и 1924 гг. было добыто по 20 000 *т*, а в 1925 г. 30 000 *т*.

II. РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

[Sc, Ti, Zr, иттриевые земли (Y, La, лантаниды), Nb и Ta]

Элементы редких земель являются ясно выраженными членами пегматитового парагенезиса минералов. Двумя наиболее распространенными минералами, в которых они содержатся, являются ортит и монацит. Эти минералы встречаются, однако, реже в собственно пегматитах, но чаще равномерно распределены, хотя и в виде очень мелких кристалликов, в магматических массах, сильно диференцированы в сторону остаточной кристаллизации и бывают здесь старше выделений полевых шпатов. Они образуют тогда как бы «первичную кристаллизацию» высшего порядка в «остаточной магме». Монацит встречается в гранитовых породах, преимущественно, конечно, в таких, которые не слишком богаты кварцем. Ортит предпочитает даже мальхитовые, основные, богатые апатитом породы. Часто встречается он и в образовавшихся из них амфиболитах. Оба эти минерала встречаются чаще в породах, богатых калием, чем в породах, богатых натрием. Цирконий тоже часто встречается в первичной кристаллизации кислых магм (цирконовые сиениты). Но действительной родиной редких земель являются все же пегматиты, и притом тоже не слишком кислые, но преимущественно богатые щелочами сиенитовые и нефелино-сиенитовые пегматиты; в таких пегматитах они и были подробно описаны Brögger [1].

1. Скандий

До очень недавнего времени скандий считался чрезвычайно редким элементом. Недавно было установлено, что он, хотя и в минимальных количествах, распространен очень широко, но что он почти всегда совершенно скрыт в соединениях алюминия (сравни стр. 51). Путем химического анализа скандий был найден только в нескольких очень редких минералах. Но уже давно обратили внимание на то, что характерные линии скандия играют большую роль в солнечном спектре и в спектре большинства звезд. А так как мы знаем, что мировые тела состоят из тех же химических элементов, что и земля, и в таком же, примерно, соотно-

[1] Brögger. Die Mineralien der Syenitpegmatite. Z. f. Kristallographie. 16, 1899.

шении, то чрезвычайная редкость скандия на земле при такой его распространенности в звездном мире должна была обратить на себя внимание, поэтому G. Eberhard[1] предпринял спектроскопическое исследование на скандий сотен горных пород. Результат оказался поразительным: почти во всех породах он нашел следы этого элемента. Основываясь на интенсивности линий, можно было установить, что большие количества этого элемента содержатся в кислых остаточных растворах и остаточных магмах (например в «оловянных гранитах»). По соседству с месторождениями оловянных руд в восточном Erzgebirge все минералы, особенно же сама оловянная руда и литиевая слюда, дают сильную спектроскопическую реакцию на скандий. Причина маскировки скандия заключается в его близком химическом сродстве с алюминием, хотя и при незначительном совпадении радиусов их ионов в кристалле. Единственным минералом, содержащим Sc в сколько-нибудь значительных количествах, является эвксенит, минерал группы бломстрандина, состоящий из солей ниобовой кислоты ($HNbO_3$) и титановой кислоты (H_2TiO_3) с редкими землями, ураном, железом и кальцием. Но минерал этот очень редок и к тому же содержит очень мало скандия. Технического применения этот элемент не имеет и, вероятно, никогда иметь не будет, даже в том случае, если бы он обнаружил очень ценные свойства. Маскировкой скандия в алюминии объясняется то, что нигде нет, хотя бы и самых скромных, «месторождений скандия». О применении минимальных, не поддающихся химическому определению количеств этого элемента не может быть и речи. В среднем они оцениваются в 75 миллионных процента. И несмотря на это, содержание в земной коре скандия больше, чем содержание таких, технически очень полезных металлов, как сурьма, уран, серебро, висмут, ртуть, золото и платина. Но так как эти последние сконцентрированы в месторождениях, то их можно легко использовать.

2. Титан

С геохимической точки зрения титан во многих отношениях выходит из рамок редких земель. Уже его распространенность во много сотен раз больше распространенности всех других редких земель. По своему распространению с ним можно сравнить только цирконий, но и то процентное содержание в земной коре титана все же в 25 раз превышает процентное содержание циркония. По своей распространенности титан следует непосредственно за породообразующими элементами Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, а также H и O, и составляет более ½% всего состава земной коры. Законы, которым он следует при кристаллизации жидкого расплава, еще очень мало изучены. Подобно другим редким элементам, он часто скопляется в пегматитах. Но и здесь он встре-

[1] Eberhard. Ueber die weite Verbreitung des Scandiums auf der Erde. Sitz. Ber. Ak. Wiss. Berlin, Phys. math. Cl. 1908, № 38, u. 1910, № 22.

чается не в наиболее кислых, богатых кварцем гранитовых пегматитах, а в более основных сиенитовых и нефелино-сиенитовых пегматитах, и особенно в интересных габбровых пегматитах. При этом наиболее распространенными формами являются его двуокись — рутил и кальциевый силикато-титанат — титанит. Среди спутников богатых щелочами пород этот элемент встречается также в виде натрового силикато-титаната. Мы обязаны Kunitz[1] обзором, касающимся нахождения титана в изверженных породах. В меланократовых (темноокрашенных) породах этот элемент содержится всегда в виде ильменита, и наряду с этим в меланократовых щелочных породах в виде перовскита ($CaTiO_3$) и очень часто встречается в титансодержащих авгитах. В кислых породах часто содержится титанит, в кислых щелочных породах — сложный титаносодержащий силикат; в частности в фояите — сложный силикат Na и Ti. В довольно значительном количестве титан встречается в чрезвычайно интересных титано-медных рудных жилах юго-западной Африки, стоящих на границе между пегматитами и гидротермальными образованиями. В гидротермальных образованиях титановых жил Альп он содержится даже в изобилии, однако, Koenigsberger[2] показал, что его нахождение здесь связано с близостью богатых титаном соседних пород, из которых он, очевидно, был выщелочен термами, первоначально бедными растворенными веществами («пустыми» термами). В главной кристаллизации титан играет важную роль при образовании более ранних железисто-магнезиальных силикатов. Авгит базальтовых пород, так же как и биотит гранитовых и слюдяных сиенитовых пород, всегда очень богат титаном. В кристаллизацию полевых шпатов титан не входит совсем. Но, в противоположность всем другим редкоземельным элементам, титан очень распространен в первичной кристаллизации основных и умеренно-кислых пород. Титанит и перовскит ($CaSiTiO_5$ и $CaTiO_3$) встречаются в виде микроскопических выделений почти везде, особенно же в сиенитах и габбро. Преимущественно же этот элемент встречается там, где в основных породах, при первичной кристаллизации, произошло выделение окисленных железных руд в виде единичных микроскопических кристаллов или же в виде больших масс железной руды. Вероятно, больше половины всего содержащегося в земной коре титана встречается в ней либо в виде титанистого железняка (ильменита), либо в виде очень богатого титаном магнетита (титаномагнетита). В этом титановая руда приближается к элементам хрому и ванадию, но и от этих последних у титана существует характерное отличие. Хром никогда не встречается в пегматитах, а только в первичных кристаллизациях и притом в первичных кристаллизациях ультраосновных пород, т. е. преимущественно

---

[1] Kunitz. Die Rolle des Titans in den Silikaten. Centralbl. f. Min. 1928 A, S. 404.

[2] Koenigsberger. Über alpine Minerallagerstätten I u. II. Abh. Bayr. Ak. d. Wiss. Bd. 28, Nr. 10 u. 11.

в серпентинах. Титан, же, который, как было указано, встречается также в остаточных и главных кристаллизациях, связан с менее основными полевошпатовыми породами, особенно с габбро.

При выветривании титан подвергается лишь слабому, все время прерываемому обменному растворению. При микроскопическом исследовании несвежих основных изверженных пород, т. е. пород, находящихся в первых стадиях выветривания, мы постоянно можем видеть, что титанистый железняк и титаномагнетит по краям переходят в титанит. В титаносодержащих силикатах, особенно в биотите, титан обычно вскоре выделяется в виде мельчайших иголочек рутила.

Титановая пыль широко распространена в выветривающихся горных породах, но в осадочных породах титан встречается большею частью в форме мельчайших кристалликов рутила. Лишь там, где горные породы быстро разрушаются, где образуются россыпные месторождения еще не разложившихся минеральных компонентов со значительным удельным весом, наряду с крупными первичными зернами рутила встречаются и зерна титанистого железняка. Россыпи магнитного железняка содержат обычно еще много титаномагнетита и если горная порода содержит ильменит, то этот последний тоже встречается в таких россыпях. Таким образом, в общем, можно сказать, что при выветривании титановые минералы долго остаются неизменными и лишь медленно превращаются в титанит, а затем в мелко распределенный рутил. Интересно отметить, что Stelzner[1] обнаружил при микроскопическом исследовании в разрушенных гнейсах, по соседству с фрейбергскими рудными жилами, нестабильную модификацию титановой кислоты — анатаз. Таким образом, при недостатке извести титановая кислота, повидимому, переходит непосредственно в раствор и временно выделяется в виде нестабильной формы.

При начинающемся метаморфизме прежде всего происходит собирательная кристаллизация титановой кислоты и переход всех сохранившихся еще остатков титанита и содержащих титан силикатов в мелкие кристаллы рутила. Началом этого процесса является часто описанное образование так называемых иголочек глинистых сланцев. При далеко идущем метаморфизме, в тех случаях, когда на большой геотермической глубине происходит новообразование биотита, часть рутила, вероятно, снова входит в силикаты, чем и заканчивается круговорот этого элемента.

Техническое применение титана очень ограничено. В последнее время на него появился известный спрос для изготовления очень стойких в отношении выветривания и огня белых красок и для изготовления фтористого титана. Незначительные количества его расходуются в керамике для приготовления глазурей и в стекольной промышленности. Но, как мы видели, титан

[1] A. Stelzner. Studien über Freiberger Gneise und ihre Verwitterung. N. Jahrb. f. Min. 1884, I, S. 27

является широко распространенным элементом и при нахождении для него правильного технического применения он мог бы получить большое значение, тем более, что часто он концентрируется в довольно значительные месторождения. Этот элемент, скрытый в незначительных количествах в главной кристаллизации, а также тонко распределенный в метаморфизованных и не метаморфизованных осадках (в виде рутила), не имеет значения для добычи. Получение его из титановых пегматитов и титановых жил Альп тоже было бы трудно осуществить технически.

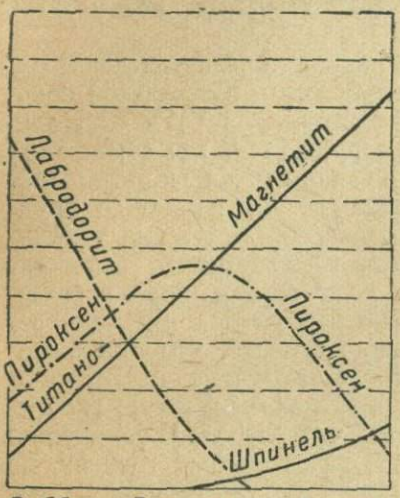


Рис. 45. Диаграмма дифференциации выделения титаномагнетита в габбровых породах, по Vogt.

Промышленное значение могут иметь только некоторые из небольшого числа габбровых пегматитов, в которых рутил встречается в виде больших, весящих до одного центнера кристаллов. В настоящее время, особенно в Виргинии (США), рутил добывается из сиенитовых пегматитов, содержащих небольшие количества апатита, а в апатитовых жилах Kragerö этот минерал добывается в значительном количестве. Скорее можно было бы говорить о добыче титана в виде побочного продукта из, правда очень редких, титанисто-медных рудных жил.

Уже сейчас имеет значение добыча титана из богатых рутилом россыпных месторождений, которые разрабатываются, однако, только в том случае, когда рентабельность добычи обеспечивается присутствием в них еще какого-либо другого ценного минерала, например монацита. Из монацитовых россыпей Флориды и Траванкоры в Индии в настоящее время добывают рутил и ильменит. В окрестностях горы Mt. Crawford около Аделаиды рутил вымывают из богатых каолином глинистых продуктов выветривания. Действительно же крупными месторождениями титана являются магматические выделения титанистого железняка, которые обнаружены во многих местах земного шара часто в значительных количествах и всегда имеют одинаковый или очень сходный характер. Многократно делались попытки использовать их в железной промышленности, но неприятные свойства, связанные с содержанием титана, вызывающего тугоплавкость шлаков, препятствуют выгодности разработки месторождений титанистого железняка. За исключением тех случаев, когда дело идет о получении малоупотребительного ферротитана или титановой стали, богатые титаном руды чугуноплавильными

заводами не принимаются. Но если бы удалось найти способ удаления из шлака концентрирующегося там титана, то из месторождений титанистого железняка можно было бы легко получать материал для широкого промышленного применения. * В СССР в настоящее время ряд месторождений титанистого железняка на Урале используется для сложной переработки, имеющей в виду главным образом извлечение ванадия, примесь которого в некоторых титанистых железняках достигает величины около 1% *.

Месторождения титанистого железняка представляют собой особенно интересную и поэтому часто изучаемую главу учения о диференциации горных пород. Особенно подробно эта глава была изучена J. H. L. Vogt[1]. Месторождения титанистого железняка встречаются большею частью в габбро или родственных им породах (уралитовых габбро, диабазах), реже в нефелиновых сиенитах. В большинстве месторождений титанистого железняка мы встречаем целый ряд продуктов диференциации: основные шлиры габбро, которые лишь немного богаче темными составными частями, чем окружающие породы, выделения силикатов железа и магния без полевого шпата и с довольно большим количеством титанистого железняка, титанистый железняк в смеси частью с оливином, частью с авгитом, и, наконец, чистый титанистый железняк, в котором еще отсутствуют богатые железом силикаты. Окружающая масса горных пород не является, большею частью, собственно габбро, но представляет собою очень богатую полевым шпатом лабрадоровую породу, так как благодаря тому, что руды и более темные составные части в результате диференциации удаляются из окружающих пород, эти последние должны быть богаче полевым шпатом, чем средний состав этой массы габбро. В этой руде часто бывают сконцентрированы не только железо и титан, но и глинозем, так что в качестве спутников титанистого железняка появляются шпинель и даже корунд. Встречаются также железисто-глиноземистый гранат или чистый силикат глинозема в форме силлиманита.

Все разнообразные типы горных пород, встречающиеся в каком-либо рудном поле, можно представить на диаграмме диференциации, из которой тогда видно, что при уменьшении количества кремнекислоты сначала происходит увеличение количества железисто-магнезиальных силикатов (пироксен, оливин и частично роговая обманка), а затем, по мере возрастания содержания железа, их уменьшение, но зато быстрое увеличение количества титановой кислоты и медленное увеличение количества свободного глинозема или чрезвычайно богатых глиноземом силикатов (рис. 45).

Руда представляет собой обычно богатый титаном магнетит, оказывающийся под микроскопом закономерно-микроскопическим

[1] J. H. L. Vogt многочисленные работы в Z. f. pr. Geol. 1893, 1894, 1900, 1901, 1910; Ges. d. Wiss. Kristiania, 1910.

срастанием чистого магнетита с листочками ильменита, и который следует считать выделением от расслаивания гомогенного титаномагнетита, способного существовать только при высокой температуре. Количество титана, содержащегося в месторождениях титанистого железняка, очень различно. Шведские и норвежские месторождения содержат в среднем 10—15% TiO_2, южно-африканские, расположенные близ Претории 21%, разрабатываемая в настоящее время руда Soggendal, состоит, как и многие другие более мелкие месторождения, из чистого ильменита с 52% TiO_2. Очень часто руда образует в окружающей породе полосы, имеющие направление течения первоначальной магмы (Ekersund, сравни рис. 11 стр. 61), а при наличии сланцеватости и линзы Rödsand).

Иногда рудные гнезда скопляются и в наружных частях габбрового массива (Valimäki в Финляндии) или образуют в его середине массу, возвышающуюся благодаря своей большей твердости над поверхностью в виде горы (Taberg, близ Jönköping). Те месторождения титанистого железняка, которые связаны не с габбро, а с нефелиновыми сиенитами, часто содержат немного апатита, что объединяет их с апатитовыми железными рудами (см. ниже).

Близ St. Urbain в Канаде добывается смесь рутила и ильменита, встречающаяся в анортозитовой породе. Рутил образовался здесь, вероятно, лишь впоследствии, и мы имеем здесь элювиальную россыпь титанистого железняка в разложившейся габбровой породе. Для продажи рутил, как более ценный продукт, отделяется от ильменита.

3. Цирконий

Цирконий является элементом, обладающим редким единообразием своего геохимического положения. Он не относится к собственно редким элементам, но участвует в составе половины всех изверженных пород в количестве 0,03% и, вероятно, в несколько большем количестве — в составе половины пластических осадков (песчаников, глинистых сланцев), так что его можно назвать даже довольно распространенным элементом. Однако, он встречается всегда только в тонком распределении и, большею частью, в виде микроскопических кристалликов и при этом на 99½% в форме минерала циркона $ZrSiO_4$. Зернышки циркона встречаются реже в пегматитах, но чаще тонко распределенными в кислых, богатых щелочами изверженных горных породах, т. е. в магмах, которые нельзя назвать «остаточными магмами», но которые сильно диференцированы в сторону остаточной кристаллизации. В породах, богатых кварцем или же бедных кварцем, но все же богатых кремнекислотой, т. е. в гранитах и сиенитах, встречается исключительно минерал циркон. В светлых, богатых полевым шпатом и щелочами шлирах некоторых сиенитов иногда даже настолько часто, что эти породы прямо называют цирконовыми сиенитами. В бедных кремнекислотой, но богатых щелочами нефелиновых сиенитах (сравни стр. 35) наряду с цирконом встречается и эвдиа-

лит, имеющий сложную химическую формулу $Na_{13}(CaFe)_6 \cdot Cl(SiZr)_{20}O_{52}$, т. е. хлоро-цирконат-силикат. В более основных изверженных породах циркон встречается лишь очень редко, и в первую очередь еще в богатых слюдой (т. е. богатых водой) породах: слюдяном диорите, керсантите и т. д.

По отношению к выветриванию циркон является очень стойким. Лишь редко на кристаллах циркона находят корку выветривания, состоящую главным образом из гидроокиси циркония. Так как и гидроокись циркония почти нерастворима, то цирконий входит исключительно в продукты механической седиментации. Кристаллики циркона находят во всех осадках, отдельные зерна которых вообще поддаются еще определению под микроскопом. Обычно они несколько округлены, так как слабая корка выветривания откалывается от них в процессе переноса водой. Циркон обладает сравнительно высоким удельным весом (4,02—4,86) и благодаря этому легко скопляется в россыпных месторождениях. Особенно россыпи драгоценных камней и монацита, а также россыпи рутила, гранатовые пески, магнетитовые пески богаты этим минералом, и иногда циркон добывается из таких россыпей для производства окиси циркония.

Но единственные, обладающие в более или менее значительной степени промышленным значением, месторождения циркония обязаны своим происхождением выветриванию эвдиалита. Дело в том, что этот минерал разрушается гораздо сильнее, чем циркон, образуя при этом гидроокись циркония, которая, очевидно, переходит в раствор в виде коллоидного раствора, однако, вскоре снова выпадает, теряя при этом воду, в виде ZrO_2. Минерал ZrO_2 называется бадделеитом или бразилитом. Нечистые, содержащие бадделеит массы, которые, как правило, образуются при выделении, содержащие 69—67% ZrO_2 называют циркитом. Особенно распространен циркит в продуктах выветривания больших массивов нефелинового сиенита Poços de Caldas и Cascata на границе бразильских штатов Minas Geraes и Sao Paulo. Нефелиновый сиенит этой местности очень богат эвдиалитом, и образующийся при его выветривании циркит образует корки на полуразрушенной породе и округленные конкреции (так наз. Favas), величиной с боб, залегающие в покрывающем склоны щебне. Эти чрезвычайно твердые корки отделяются от породы нагреванием и следующим за ним быстрым охлаждением (так называемыми «огненными работами»); конкреции извлекают при помощи промывания.

Небольшие количества циркита образуются также в продуктах выветривания цирконосодержащих пород, так как и циркон, как мы видели, не совсем недоступен действию агентов выветривания. Циркит добывается, например, также из монацитовых песков бразильского побережья, в Индии и Флориде (см. торий стр. 332), и в небольшом количестве из россыпей драгоценных камней на Цейлоне. В последнее время цирконовые пески начали разрабатывать и на Мадагаскаре. По некоторым

сведениям значительные количества бразилита встречаются также в авгитовых песках Jacupiranga в Sao Paulo.

Единственным местом, где одно время цирконий добывался из коренной породы, является пегматитовая жила близ местечка Цирконна в Гендерсон Коунти (Henderson County) в Северной Каролине. Месторождение разрабатывалось вплоть до 1911 г. из-за высокого содержания в нем минерала циркона. После открытия большого месторождения в Сао Пауло и начала добычи циркита в качестве побочного продукта из монацитовых россыпей, месторождения типа Цирконна больше не разрабатываются. Предполагают, однако, разрабатывать в качестве циркониевой руды богатые эвдиалитом части так называемого луяврита — нефелиновой породы из Луяврурта на Кольском полуострове. Массы породы содержат здесь 20—40% эвдиалита, легко разлагающегося серной кислотой. К сожалению, в этом минерале содержится много титана, который выпадает из раствора вместе с ZrO_2.

Цирконий используется исключительно в виде окиси циркония и притом главным образом в качестве материала для электрических нагревательных приборов или как футтеровка нагревательных печей, предназначенных для очень высоких температур, т. е. как в высшей степени огнеупорный материал. Точка плавления ZrO_2 равна почти 3000°, его тепловое расширение — всего 0,0000008. Он мало теплопроводен и очень устойчив по отношению к кислотам и расплавленным щелочам. Раньше ZrO_2 употреблялся также для производства осветительных приборов в качестве замены известковых пластинок для известкового света Друмонда и, в первое время развития газокалильной промышленности ZrO_2 являлся важной составной частью колпачков для газовых ламп. Годовая продукция циркония сильно колеблется. Как правило, она лежит в пределах 500—1 000 *т* отмытого минерала.

4. Иттрий, лантан и лантаниды

Все эти элементы, за исключением церия, не имеют никакого технического применения. Кроме того, они встречаются в слишком незначительных количествах и в слишком тонком распределении, чтобы их можно было выгодно добывать. По геохимическому положению они близки к цирконию, с той только разницей, что они больше склонны встречаться в собственно пегматитовых парагенезисах. Это объясняется тем, что они встречаются в природе не только в виде силикатов, но и очень часто в виде фосфатов, которые, естественно, больше относятся к пневматолитическим остаточным кристаллизациям. Кроме того, радиус ионов иттрия и всех лантанидов почти вдвое больше радиуса ионов алюминия, благодаря чему этим элементам закрыт доступ в главную кристаллизацию.

Большое количество содержащегося в земной коре церия встречается в виде минерала ортита (называемого также аллапитом), имеющего химический состав $HCa_2(ACe)_3Si_3O_{13}$ и являющегося

в очень многих породах ранним выделением или, так сказать, первичной кристаллизацией. Ортит встречается не только в кислых породах, но часто и в довольно сильно основных, вплоть до основных диоритов и образовавшихся из них амфиболитов. Он всегда распределен в этих породах в виде микроскопических, или, самое большее, величиной с конопляное зерно кристаллов. Более крупные кристаллы ортита и другие минералы редких земель встречаются в гранитовых и сиенитовых пегматитах. Следует еще упомянуть гидросиликат церия — церит ($H_3(CaFe) \cdot Ce_3Si_3O_{13}$), силикат иттрия и бериллия — гадолинит ($Be_2FeY_2Si_2O_{10}$), фосфат иттрия—ксенотим (YPO_4), ниобат иттрия—самарскит $(Y_4Nb_2O_7)_3$, замечательный своим большим содержанием самария, и, наконец, фосфат церия — монацит, добываемый в больших количествах из-за ценного содержания в нем тория и являющегося поэтому в настоящее время одним из ценнейших источников для производства препаратов редких элементов и редких земель.

Были сделаны попытки добычи редких земель при помощи разработки пегматитовых жил, в которых они встречаются, но практически это осуществить не удалось, так как породы обладают слишком большой твердостью и так как процентное содержание в них редкоземельных минералов слишком незначительно. Добыча их становится более или менее возможной там, где фосфаты редких земель вместе с газами пегматитовых магм мигрировали из собственно материнской породы и образовали метасоматические концентрации в соседних известняках. Такого рода месторождением является месторождение Bastnäs в Швеции, где, по Geijer'у [1], в контактовом известняке сконцентрировано 700 *т* церия в форме церита, ортита, монацита, а также в виде флюокарбоната церия бастнезита (Ce, La, Di) FCO_3. Ферсман [2] считает, что и месторождения содержащих церий фтористых апатитов, заключающих до 3,18% окислов элементов группы церия, будут иметь в будущем экономическое значение. Экономически годными для разработки являются только элювиальные и аллювиальные россыпи, но и те разрабатываются только там, где концентрат находит себе сбыт благодаря высокому содержанию тория, поэтому важные для техники месторождения церия совпадают с месторождениями тория.

С точки зрения кристаллохимии и теоретической геохимии совместное нахождение редких земель представляет собою чрезвычайно интересное явление, впервые исследованное V. M. Goldschmidt [3]. Оно основано, как уже было указано на стр. 51, на очень большой близости радиусов ионов иттрия, лантана и лантанидов в состоянии трехвалентной положительной ионизации.

---

[1] Per Geijer. Processes in Contact Metasomatism. Econ. Geol. 1925, p. 690.

[2] A. Fersmann. Geochemische Migration. Abh. Z. f. pr. Geol. Nr. 18.

[3] V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. V. Norsk Videnskaps Akademi i Oslo. Mat. Nat. Kl. 1925, Nr. 7.

Она очень ясно выражена в размерах решетки кристаллизованных полуторных окислов, а так как равенство размеров решетки обусловливает изоморфизм и связанную с ним возможность самого тесного совместного нахождения, то это, обусловленное лантанидным сжатием, равенство имеет также решающее значение для геохимического положения лантанидных элементов. На практике редкие земли делят, как известно, на лантано-цериевые земли и иттриевые земли в более узком смысле. Понятие лантановых земель обнимает те редкие земли, которые, как лантан, стоят в порядке атомных чисел непосредственно перед церием и близко за ним. Ряд, составленный из размеров в элементарном кубе (структурный тип C, 16 молекул R_2O_3), выражается по восходящей линии в десятимиллионных миллиметра: Sc_2O_3 9,79; Y_2O_3 10,63; La_2O_3 11,5.

У лантанидов ряд, составленный из размеров, будет итти в обратном направлении:
Sm_2O_3 10,85; Eu_2O_3 10,84; Gd_2O_3 10,79; Tb_2O_3 10,70; Dy_2O_3 10,63; Ho_2O_3 10,58; Fr_2O_3 10,54; Tu_2O_3 10,52; Yb_2O_3 10,99; Cp_2O_3 10,37. Отсюда видно, что Sm, Eu, Gd в кристаллохимическом отношении стоят еще близко к лантану, что Tb, Dy, Ho, Er, Tu и особенно Ho охотно встречаются в иттриевых минералах и даже совершенно в них скрыты (сравни стр. 34), и что Yb и Cp уже обнаруживают склонность к совместному нахождению со Sc.

Но особенно резко лантанидное сжатие проявляется в его действии на изоморфные отношения в последнем элементе ряда лантанидов в гафнии. По своему геохимическому отношению он является скрытым элементом. Он встречается в природе только в виде изоморфной примеси к циркону, и не существует циркона, который не содержал бы изоморфной примеси HfO_2. Благодаря лантанидному сжатию размеры решеток HfO_2 и ZrO_2 почти совершенно одинаковы. Так как и во всех своих других соединениях эти элементы изоморфны, то все их реакции протекают одинаково и почти целое столетие химии не удавалось под маской циркония обнаружить гафний до тех пор, пока, благодаря разработке методов тщательнейшей фракционированной кристаллизации, не удалось уловить и этот элемент. Микроскоп дает нам возможность установить, что минерал циркон встречается в незначительных количествах во всех осадочных и почти во всех изверженных породах, поэтому мы с уверенностью можем считать, что за исключением осадочных пород, образовавшихся в результате выделения из растворов, т. е. особенно солей и известняка, в земной коре имеется очень мало пород, которые совсем не содержали бы гафния. Установлено, что цирконы, встречающиеся в породах, богатых кремнекислотой, содержат больше Hf, чем те, которые находят в породах, бедных кремнекислотой.

5. Ниобий и тантал

В геохимическом отношении эти элементы стоят очень близко к редким землям, хотя химическое сродство и приближает их

больше к фосфору, чем к иттрию, церию и т. д. Важнейшими минералами, в которых встречаются эти редкие элементы, являются колумбит и танталит. Оба они имеют одну и ту же химическую формулу $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, но в колумбите преобладает содержание ниобия, а в танталите—тантала. (Здесь следует напомнить, что в странах, в которых распространен английский язык, элемент называется не ниобием, но колумбием). Эти минералы полностью соответствуют метафосфатам — солям кислоты HPO_3. Тесное совместное нахождение в этих минералах ниобия и тантала основано на том, что благодаря лантанидному сжатию ниобий (стоящий перед лантанидами) и тантал (стоящий после лантанидов) имеют почти одинаковые размеры решетки. Естественное расширение объема атомов ниобия, имеющего электронное число 41, и тантала, имеющего электронное число 73, почти совершенно уничтожается лантанидным сжатием. Объем атомов обоих элементов равен примерно 12. Ниобовые и танталовые минералы, точно так же как фосфаты редких земель, часто встречаются в пегматитах и притом в менее богатых кремнекислотой, или же бывают распределены в виде мелких кристалликов в кислых изверженных породах. Таким образом, неудивительно, что имеются также ниобаты редких земель, из которых особенно следует отметить самарскит $Y_4(Nb_2O_7)_3$, с которым мы уже познакомились, как с родиной редкого самария (стр. 183). Он является солью «пирониобовой кислоты».

В настоящее время ниобий и тантал не имеют еще большого технического применения. Если бы его и удалось найти, то было бы не легко найти годные для разработки месторождения этих элементов, так как содержание ниобатов-танталатов в кислых породах всегда, а в пегматитах обычно — очень незначительно. В первую очередь, в качестве технически выгодных для разработки руд ниобия, выдвинулись бы те ниобаты, которые иногда появляются в оловорудных жилах, стоящих очень близко к пегматитам, и в подобных пегматитам жилах урановых руд. Оловорудные жилы Greenbushes в Австралии содержат, например, много ниобовых минералов, а в Avion в Испании добываемая там руда содержит, по Cissarz[1], до 11% Nb в форме ниобатов, и особенно ниобата железа. Из урановорудных жил, содержащих много ниобия и тантала, назовем жилы Olary в южной Австралии и Lukwengule в Восточной Африке. Уранат, содержащий тантал и ниобий, так называемый пильбарит, встречается вместе с золотом в пегматитообразной жиле («танталитовой жиле»), близ Pilbara в западной Австралии. В таких местах значительные количества ниобия могли бы добываться в качестве побочного продукта при добыче оловянных руд, золота и урановых руд.

[1] A. Cissarz. Uebergangslagerstätten innerhalb der intrusivmagmatischen Abfolge. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 56 A. 167.

III. ЖЕЛЕЗО И ДРУГИЕ МЕТАЛЛЫ, УПОТРЕБЛЯЕМЫЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

(Fe, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo, W).

1. Железо [1]

Железо является, без сомнения, ведущим элементом нашей планеты, а судя по солнечному спектру, возможно, и всей нашей планетной системы. Уже в известных нам частях земной коры оно со своими 4,70% занимает четвертое место после кислорода, кремния и алюминия. Но совершенно несомненно, что содержание железа быстро увеличивается уже в более глубоких частях силикатной оболочки. Перидотиты содержат 8% Fe, а породы эклогитовой оболочки содержат предположительно столько же, если не больше. Окисно-сульфидная зона несомненно состоит на $^3/_4$, или даже на $^9/_{10}$ из закись-окиси железа и сернистого железа, а все внутреннее ядро состоит, как мы можем с уверенностью допустить, из металлического железа со значительным содержанием никеля и менее значительным содержанием других металлов.

---

[1] В железе мы впервые в нашем обзоре встречаемся с тяжелым металлом в узком смысле этого слова: природные соединения тяжелых металлов называются, как известно, „рудами". „Наука о рудных месторождениях" является особым разделом геологии, которым в течение уже почти столетия занимаются в горных академиях, а в последнее время и во многих университетах. В этой области имеется обширная литература и ряд справочников и учебников, объединяющих в одно целое результаты различных исследований. Из них кратко упомянем следующие:

V. Cotta. Die Lehre von den Erzlagerstätten. Freiburg 1859-1861.

V. Groddeck. Die Lehre von den Lagerstätten der Erze. 1879.

R. Beck. Lehre von den Erzlagerstätten. Berlin, I. Aufl. 1901, III. Aufl. 1909.

Stelzner-Bergeat. Die Erzlagerstätten. Leipzig 1904-1906.

Beyschlag, Krusch und Vogt. Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, 2. Aufl. 2 Bde. 1914 u. 1921.

Krusch. Die Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten. 2 Aufl. 1911.

Beck-Berg, Abriss der Lehre von den Erzlagerstätten. Berlin 1922.

De Launay. Formation des Gîtes Métallifères. Paris 1893.

Phillips-Louis. A treatise on ore deposits. London 1896.

Lindgren. Ore Deposits. New York 1919.

Rastall. The Geology of the metalliferous deposits. Cambridge 1923.

Большая распространенность железа и во внешних, хорошо известных нам частях земли обусловливает нашу хорошую осведомленность относительно геохимического круговорота этого элемента.

Во время первичной кристаллизации выделяется то железо, которое не может войти в состав силикатов главной кристаллизации. Наиболее обычным выделением являются тонко распределенные кристаллики магнетита, а при наличии большого количества титана — пластиночки ильменита. Черный цвет большинства сильно основных пород, серпентинов и базальтов, вызывается именно этой тонко распределенной пылью магнитного или титанистого железняка. Следующими продуктами первичной кристаллизации, содержащими много железа, является шпинель, хромит и другие минералы. Большие количества окисленной железной руды соединяются в компактные массы. Образуются, уже упоминавшиеся выше, магматические месторождения титанистого железняка и аналогичные им месторождения хромистого железняка, которые будут описаны ниже. Отделяются ли эти руды в виде жидких магм еще до застывания и в какой степени, еще достоверно не установлено. Мы с вероятностью можем допустить это, основываясь на наличии известных больших масс магнитного железняка, встречаемых большею частью в породах, богатых натром и фосфорной кислотой. (Крупнейшие в мире месторождения железных руд, железные массы Kirunavara в шведской Лапландии, принадлежат именно к таким магматическим выделениям). Они застыли, несомненно, позднее, чем окружающие их изверженные породы, в которые они проникают по мелким трещинам в виде апофиз. Поэтому P. Geijer[1] считает, что они являются остаточными магмами в смысле пневмотектических пегматитовых расплавов. Чрезвычайно вероятно, что в действительности они являются сложными эвтектиками с сильно пониженной точкой плавления. Вероятно, однако, можно допустить, что понижение точки плавления является также следствием присутствия большого количества легко летучих составных частей, которые обнаруживаются в руде в виде фтористого апатита, флюорита и т. д. Возможно, что эти легко летучие составные части проникли в выделившиеся в жидком состоянии массы магнетита уже после того, как началась главная кристаллизация, и сохранили эти массы в жидком состоянии при точке плавления более низкой, чем у окружающих силикатных пород.

Мы совершенно уверенно должны допустить разделение в жидком состоянии, до застывания, в том случае, когда магма, наряду с железом, содержит большое количество серы. Тогда вместо магнитного железняка (Fe_3O_4) образуется магнитный колчедан ($FeS + S$, большею частью Fe_7S_8). Подобно тому, как магнитный железняк отнимает весь содержащийся в магме фосфат кальция, так этот сульфидный расплав отнимает весь никель и выделяет

[1] Per Geijer. Igneous rocks and iron ores of Kirunavaara. Stockholm 1910.

его снова при застывании, которое происходит лишь долгое время спустя после кристаллизации силикатов, в виде пентландата в тонком срастании с магнитным колчеданом. Сам по себе магнитный колчедан не является минералом выгодным для добычи. Применение его в качестве железной руды невозможно, благодаря высокому содержанию серы, а как серная руда он не может конкурировать со встречающимся в больших количествах серным колчеданом (FeS_2) поэтому магматические выделения магнитного колчедана в изверженных породах стоит разрабатывать только в том случае, когда они могут быть названы, благодаря высокому содержанию никеля, никелевым колчеданом, или когда они содержат более или менее значительный процент благородных металлов, особенно платины. Мы еще вернемся к этим железосульфидным массам при описании месторождений никелевых руд и месторождений платины.

Во время главной кристаллизации железо входит, конечно, целиком в силикаты и притом всегда в виде закиси [1], большею частью в изоморфной смеси с магнием в виде ортосиликата (оливина) или метасиликата (гиперстена или диаллага). Но даже чистые ортосиликаты железа, очень редкие гортонолиты, слишком бедны, чтобы их можно было рассматривать как железную руду, поэтому во время главной кристаллизации не образуется месторождений железной руды. Но образование содержащих большое количество железа и большею частью легко разлагающихся силикатных пород составляет предпосылку для образования концентраций железной руды при выветривании.

В остаточных магмах только в виде исключения содержится много железа. Существуют магнетитовые пегматиты, но в общем они довольно редки. Только совершенно особые условия ведут, повидимому, к тому, чтобы железо, случайно содержащееся еще в остаточной магме, имело возможность застыть уже в пневмотектической фазе. В кислых гранитных магмах, обогащенных в сторону остаточной магмы прежде всего насколько это еще позволяет присутствующая в них сера, железо выделяется в виде двусернистого железа (пирита) в форме мелких кристалликов.

Очень часто содержание железа является более значительным в пневматолитических остаточных растворах, которые выталкиваются из магмы после окончания пневмотектической фазы, протекающей при образовании пегматитов или без него. В знаменитых оловорудных областях Нидерландской Индии известны сильно обогащенные магнетитом жилы оловянных руд, и если в надкритических остаточных растворах содержится достаточно серы, мышьяка и вольфрама, то образуются большие количества серного колчедана, мышьякового колчедана (FeAsS) и вольфра-

[1] Только в присутствии большого количества щелочей, т. е. в крайне щелочных породах, железо и во время главной кристаллизации связывается в виде окиси, и притом как заместитель Al_2O_3. Тогда в виде пироксена образуется эгирин $NaFe(SiO_3)_2 = Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

мита $(Mn, Fe)WO_4$. Очень значительные количества железных руд выделяются там, где пневматолитические эманации гранитных пород приходят в соприкосновение с известняком. В этих случаях известняк, в результате контактного метасоматоза (сравни стр. 76), очень часто целиком замещается магнитным железняком. Прежде считали, что железо поступало в такие контактные месторождения в газообразном состоянии в виде галоидного соединения. Тогда из фтористого железа и карбоната кальция должны были бы образоваться закись-окись железа, фтористый кальций и свободная углекислота. Однако, в контактных месторождениях железных руд лишь редко можно обнаружить новообразование плавикового шпата (CaF_2) в сколько-нибудь значительном масштабе (например, Berggiesshübel у Дрездена). Но зато в них всегда очень развиты новообразования известковых силикатов, на основании чего можно предположить, что железо содержалось, вероятно, в надкритических растворах в виде водного силиката. В некоторых случаях, когда отложения известняка чередуются с богатыми железом силикатными породами, экскаляции изверженной породы, вероятно, тоже извлекали содержащееся в них железо из силикатов, растворяли кремнекислоту, образовывали с ее помощью силикаты извести и скопляли содержавшееся в них железо на месте прежних отложений силикатов. Таковы, очевидно, условия образования месторождений железных руд Schmiedeberg в Riesengebirge. Иногда контактные магнитные железняки образовывались в результате метаморфизма более древних отложений железного шпата, содержавшихся в известняке еще до интрузии изверженной породы. Совместное нахождение в известняке контактных месторождений железа, а также и других металлов, обычно с крупнокристаллическими силикатами кальция, железа и магния — явление широко распространенное на всем земном шаре. Шведские горняки называют эти силикатные породы скарнами (название перешедшее в специальную литературу и других стран). Отложения железных руд обычно сопровождаются диопсидовым $(CaMg(SiO_3)_2)$ или андрадитовым $(Ca_3Fe_2(SiO_4)_3)$ скарном. Реже встречаются контактные месторождения, в которых железо выделилось не в виде закись-окиси, но в виде полуторной окиси (железного блеска Fe_2O_3). Контактными образованиями такого рода являются знаменитые месторождения железных руд о. Эльбы. Характерно, что скарн состоит здесь из лиеврита — силиката, который, наряду с закисью железа, содержит много трехвалентного железа ($HFe_2CaFe'''Si_2O_9$). Это значит, что экскаляции гранита содержали здесь больше кислорода, чем обычно.

В гидротермальных растворах железо содержится обычно в виде сульфида или карбоната. В таких случаях сульфид охотно выделяется еще на значительной глубине и образует рудные жилы, содержащие серный колчедан, железосодержащую цинковую обманку, мышьяковый колчедан (FeAsS) или другие железосодержащие сульфидные руды. С этими жилами полуметаллических сульфидных руд обычно связано также большое количество

пустых рудоносных пород, как-то: кварц, известковый шпат, плавиковый шпат. Богатые такими пустыми породами рудные жилы, содержащие один только серный колчедан, выгодны для разработки лишь в том случае, если серный колчедан содержит немного золота или много меди. Встречаются, однако, и такие гидротермальные выделения серного колчедана, связанные большею частью с близостью основных изверженных пород, которые образуют компактные массы, совершенно лишенные пустой породы. Они охотно располагаются по границам слоев окружающих пород и называются поэтому интрузивными отложениями колчедана. Мы не ошибемся, если будем рассматривать их как остаточные растворы масс магнитного колчедана, отделившегося в жидом состоянии, или как сульфидные массы, перешедшие в водные растворы FeS_2 благодаря доступу воды и выделению железа из расплавленного Fe_7S_8. Их сильное метасоматическое влияние на окружающие породы обусловливается высокой температурой и основностью. Чем больше они охлаждаются, тем больше выделяется FeS_2, и более редкие в магме магнитного колчедана металлы, за исключением Ni, Pb, Zn, Co, Cu, концентрируются, образуя переходы к обыкновенным гидротермальным рудам свинца, цинка, кобальта и меди, как это можно наблюдать на сульфидах, сопровождающих мощные выделения магнитного колчедана в Sudbury, в Канаде.

Жилы карбоната железа залегают обычно в стороне от больших эруптивных центров и имеют аломагматическое происхождение. Так как они находятся, большею частью, в железосодержащих породах и так как влияние на расстоянии и последующее влияние вулканических интрузий осуществляются при помощи углекислоты и богатых углекислотой терм, то, возможно, в жилах железного шпата ювенильной является только углекислота, железо же было извлечено на большой глубине из окружающих пород и отложено близ поверхности в виде карбоната. Упомянутые выше растворы карбоната железа могут, конечно, там, где они приходят в соприкосновение с известняком, образовывать в нем, в процессе метасоматического обмена, массы карбоната железа, которые связаны тогда, через промежуточную ступень железосодержащего карбоната кальция (анкерит $CaCO_3 \cdot FeCO_3$), постепенными переходами с окружающей породой. P. Niggli[1] считает жильные и метасоматические карбонаты железа «телемагматическими» выделениями основных интрузивных масс. Характерно, что как раз сульфиды Cu и Ni часто встречаются в таких месторождениях сидерита. Ведь Cu и Ni являются характерными тяжелыми металлами основных магм.

Жилы окисленных железных руд встречаются довольно часто. Рассматривая редко встречающиеся и редко годные для разработки жилы железного блеска, мы можем допустить, если они

[1] P. Niggli. Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. pr. Geol. 1, 1925.

встречаются самостоятельно, восходящий принос железа из глубины. Иначе обстоит дело с месторождениями железного блеска, которые тесно связаны с жилами железного шпата Siegerland'a. Здесь превращение железного шпата в железный блеск было вызвано последующим удалением углекислоты и окислением при помощи восходящих горячих растворов. Жилы красного железняка и его метасоматические выделения образовались, вероятно, независимо от магматических эксгаляций из нисходящих или, после короткого нисхождения, снова поднимающихся железосодержащих грунтовых вод.

При выветривании в влажном и полусухом климате железо скопляется в виде бурого ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), а в сухом в виде красного ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) железняка. В жарком климате на поверхности железосодержащих силикатных пород может выделяться закись-окись железа, обычно с большим содержанием окиси хрома. К этому типу относятся большие поверхностные месторождения железа в серпентиновых районах о. Кубы. Из известняков, содержащих карбонат железа, известь при выветривании уносится растворами в виде бикарбоната. Растворенный вместе с ним бикарбонат железа вскоре разлагается кислородом воздуха, мигрирует еще некоторое время в виде коллоидного золя гидроокиси железа и осаждается затем желвакообразными массами на поверхности известняка, особенно в глубоких пещерах и трубах, образовавшихся в известняке благодаря растворяющему действию богатой углекислотой дождевой воды. (Карстовые железные руды, сравни рис. 29, стр. 94). Если эти пустоты заполнены глинистыми остатками выветривания, то железная руда часто образует в этих глинах радиально концентрические конкреции, так называемые бобовые руды. Карстовые железные руды и бобовые руды широко распространены почти во всех известняках. В Германии особенно много их встречается на плоской возвышенности швабского альба. На эти руды возлагались большие надежды, но разыскание отдельных труб и карманов и обогащение содержащихся в глине, часто очень маленьких желвачков железа оказались слишком дорого стоящими, чтобы выдержать конкуренцию с другими германскими или импортными железными рудами.

Там, где нет известняков, которые отнимали бы у бикарбоната углекислоту и где под болотным покровом восстанавливающая атмосфера препятствует окислению карбоната, железо может, при известных условиях, мигрировать на довольно значительное расстояние. В болотистой почве оно может даже выделяться в наполненных водой, недоступных для воздуха пустотах в виде белого творожистого карбоната железо-белой железной руды[1]. Но как только растворы карбоната железа попадают на поверхность болота или заболоченного луга, они выделяют гидроокись железа и образуют покрывающие траву пенистые массы дерновой руды, бо-

[1] P. Krusch. Über das Vorkommen und die Entstehung des Weisseisenerzes. Stahl u. Eisen 1922, H. 46.

гатой, обычно, фосфорной кислотой. Эти дерновые руды были до XIX в. важным источником руды для тогда еще мало развитой железной промышленности. Они разрабатываются во многих местах еще и в настоящее время, но не как железные руды, а как фильтровальные массы для очистки сточных вод, особенно сточных вод газовых заводов. В богатой озерами Финляндии часто случается, что растворы бикарбоната железа непосредственно из болот диффундируют в открытые бассейны озер. А так как вода озер, благодаря волнению, всегда содержит немного кислорода, то на дне озера недалеко от берега выделяется гидроокись железа в форме небольших шариков или плоских пластинок, имеющих величину, достигающую монеты в один пфенниг. Эта «озерная руда» добывается со дна землечерпалками, но постоянно образуется на том же месте заново, так что по прошествии ряда лет ее можно снова собирать. В сухих областях тропиков железо-карбонатные и железо-гуматные растворы выветривания поднимаются благодаря капиллярности сухой почвы кверху, где железо выделяется кислородом воздуха в виде красного железняка. Таким образом, на поверхности образуется плотный, пронизанный небольшим количеством песчинок слой окиси железа, корковый железняк, который покрывает большие пространства, убивая всякую растительность; иногда он разрабатывается в качестве железной руды. Аналогичным образованием является в умеренном климате ортштейн. Богатая гуминовыми кислотами вода дернового покрова просачивается в глубину, растворяет при этом все железистые составные части лежащей под лугом почвы, которая благодаря этому обесцвечивается, образуя так называемый «подзол». На уровне грунтовых вод растворы застаиваются, гидроокись железа выпадает и цементирует в этой зоне почву в плотную, непроницаемую для корней кору. Ортштейн никогда не применяется в качестве железной руды, так как он содержит еще все почвенные песчинки, а руда между ними составляет только цемент.

Чисто механическое выветривание может вызвать концентрацию железа только тогда, когда разрушающиеся породы уже содержат частицы высокопроцентной железной руды, отличающейся большим удельным весом. Как правило, такие частицы состоят только из магнетита. Действительно магнетитовые пески встречаются часто, и особенно морской прибой образует довольно чистые его концентрации. Но в большинстве случаев они не могут быть применены в качестве руды. Толщина слоя такого песка не превышает обычно нескольких сантиметров и, кроме того, наряду с зернами магнитного железняка концентрируются и зерна титанистого железняка, а часто и рутила, поэтому такие пески не применимы в качестве железной руды, но, при большом спросе, их иногда, может быть, можно было бы перерабатывать при помощи магнитной сепарации на титановую руду.

Осаждение железа, мигрирующего из области выветривания, происходит различным образом. Мы уже познакомились с образованием белой железной руды в торфяных болотах. Совершенно

аналогично, во все времена, в угольных пластах и в илах, богатых органическим веществом, отлагались карбонаты железа в виде караваеобразных желваков и пластов до фута мощностью. Встречая их при разработке угольных пластов в виде «сферосидерита» и углистого железняка, их охотно добывают и они имеют большое значение, отчасти в Вестфалии, но особенно в Англии, как железная руда. Крупные желваки железного шпата встречаются и в других глинистых свитах, содержащих небольшие угольные пласты. В польской юре и в глинах меловой формации Bentheim и Ochtrup [1], недалеко от голландской границы, встречаются большие количества желваков железного шпата. Но так как сам по себе глинистый железняк, вследствие примеси глины, является бедной рудой (после отжига углекислоты он редко содержит больше 35—40% Fe) и так как добыча руды связана с удалением больших масс глины, включающей желваки, то редко удается сделать разработку рентабельной.

Условия оказываются значительно более благоприятными, если сама природа позаботится об удалении глины, когда, например, свита глинистых пластов, содержавшая множество конкреций железного шпата и бурого железняка благодаря поднятию морского дна снова оказывается в полосе прибоя. Тогда еще рыхлая глина вымывается прибоем и дождем, а конкреции железной руды остаются лежать на берегу, покрывая его на большое пространство толстым слоем до тех пор, пока суша не опустится снова и они не покроются новыми наслоениями. К этому типу относятся железные руды Peine и Salzgitter в предгорьях Гарца, которые образуют на нижней поверхности меловой формации мощный пласт конгломерата, состоящего из плотно лежащей гальки бурого железняка. Они особенно ценны тем, что многочисленные остатки организмов, лежащие в желваках и между ними, придают всей руде высокое содержание фосфора (от 0,3 до 1% и больше), благодаря чему руда может быть использована для производства томасс-шлака.

Значительная часть освобождающейся при выветривании окиси железа, хотя и задерживается на суше, благодаря окислению карбоната или свертыванию коллоидальных растворов гидроокиси, но при случае постоянно снова переходит в раствор. Большие реки, протекающие по областям, богатым растительностью, выносят ежегодно в море огромные количества железа, например, р. Амазонка не менее 11 млн. *т*. Большая часть железа, находящегося в коллоидальном растворе, свертывается благодаря электролитному действию растворов морских солей. Образуется красная глубоководная глина, содержащая очень много тончайшего геля алюмосиликата, что препятствует использованию ее в качестве железной руды. Кроме того, часть железа должна содержаться в растворах выветривания в виде коллоидального

[1] P. Krusch, Die Eisenerzvorkommen der Unteren Kreide im Westen des Beckens von Münster. Glückauf 1918.

гидросиликата. Это видно из того, что в самых разнообразных формациях встречаются выделения зеленого силиката железа, залегающие между прибрежными морскими отложениями; чрезвычайно распространены также песчаные и известковые осадки, наполненные зернышками, величиной с булавку, глауконита, содержащего калий силиката железа. Глубоководный ил, современного происхождения, содержащий глауконит, был обнаружен во многих местах на дне океана. Установлено, что глауконит в особенно большом количестве образуется там, где благодаря встрече теплых и холодных морских течений происходит массовая гибель морской микрофауны. Очевидно, что последние следы геля силиката железа, содержащегося даже в открытом океане, выпадают, когда налицо имеется восстанавливающее действие разлагающегося в морской воде животного или растительного белка. Что выпадение глауконита действительно связано с разложением микрофауны, подтверждается тем обстоятельством, что зернышки глауконита очень часто образуют заполнение раковин фораминифер или радиолярий. Выпадение глауконита не приводит к образованию месторождений железа, так как вместе с ним всегда отлагаются ил, песок или мергель, и зернышки глауконита бывают, следовательно, всегда заключены в каком-нибудь осадке. Но косвенно образование глауконита все же ведет к образованию небольших месторождений железных руд, так как выветривание содержащих глауконит осадочных пород легко приводит к появлению железных месторождений зоны выветривания. Так, например, чрезвычайно обширные месторождения дерновых руд области Campine[1] в Бельгии должны быть отнесены за счет выветривания глауконитовых мергелей, которые образуют в этом месте подпочву.

Об условиях образования годных для разработки месторождений силикатов железа мы еще не вполне осведомлены, так как до сих пор не удалось обнаружить подобных современных выделений железных руд. Природа сопровождающих их осадков заставляет отнести их к береговым мелководным образованиям. Это подтверждается также тонкооолитовой структурой всех этих руд. Рудная масса их состоит из скопления шарообразных, обычно величиной лишь с булавочную головку, зернышек руды, а каждое отдельное зернышко — из тысячи тончайших шарообразных оболочек, покрывающих песчинку или кусочек более древнего оолитового зернышка, которому они постепенно придают шарообразную форму. Подобные образования углекислой извести мы встречаем там, где песчинки находятся в длительном вихреобразном движении в содержащей известь движущейся воде, например, в термальных источниках Карлсбада. Мы должны, следовательно, допустить, что оолиты силиката железа образовались на плоском берегу в зоне прибоя воды, выделяющей силикат железа, путем образования корок на песчинках. Это подтверждается также и тем, что на большом протяжении пласта эти шарики всегда имеют

[1] P. Krusch. Die Eisenerze der Kampine. Z. f. pr. Geol. 1918, S. 54.

одинаковую величину. Более крупные песчинки имеют лишь тонкую корку силиката железа, а мелкие — более толстую. Можно совершенно ясно видеть, что песчинки до тех пор росли за счет образования корок, пока они не достигали определенного веса, который заставлял их опускаться на дно, несмотря на существование прибоя. После опускания они обволакивались тонким известковым илом, или, реже, зеленым телем силиката железа. Наряду с силикатовыми оолитами встречаются также оолиты окиси железа, но, очевидно, по крайней мере большею частью, железо этих последних до его выделения находилось в коллоидном растворе тоже в виде водного силиката. На отдельном зерне можно наблюдать многократную смену оболочек силиката и окиси, причем последние всегда имеют тонкие прорастания свободного кремнезема, который остается в виде кремневого скелета при растворении зерна в соляной кислоте. Очень незначительное изменение условий окружающей среды вызывает выделение силиката или окиси. Мы не ошибемся, если предположим, что содержащийся в волнующейся воде кислород, достигая известного уровня, вызывал выделение коричневой гидроокиси и свободной кремнекислоты, вместо зеленого силиката закиси железа. Часто железные оолиты в результате вторичного процесса превращаются просачивающимися водами, содержащими углекислоту, в карбонат или в ржаво-красные плотные массы окиси железа. Кроме того, в силикате железа часто выделяются везде тончайшие пылевидные зернышки магнетита. Благодаря этому такие отложения железных руд имеют не только зеленую или коричневую окраску, но и желтую, красную и зеленовато-черную.

Известковые осадочные образования почти всегда содержат небольшое количество карбоната железа. Он обнаруживается при выветривании известняка в виде карстовой железной руды или красной глины выветривания (так называемая Terra rossa). Иногда встречаются известняки, которые, благодаря содержанию очень богатых железом известняков и содержащих известь красных железняков, переходят в плотные месторождения красных железняков. Тонкие кремневые осадки тоже переходят иногда в кремнистые красные железняки и отложения кремнистого магнетита. Эти железные осадки бывают обычно непосредственно связаны с основными эффузивными покровами, причем можно определить, что извержения лавы произошли на дне морей. Мы должны поэтому допустить, что вулканические эксталяции газов вносили в морскую воду большие количества железа, может быть в виде хлорного железа, встречающегося возле вулканов, отчасти же в виде раствора карбоната железа, и, в зависимости от условий, приводили к осаждению чистой железной руды, железной руды, содержащей известь, или очень богатого железом известняка и богатого железом кремневого осадка.

Железные руды и железосодержащие породы обычно сильно изменяются в результате процессов метаморфизма. Наиболее чувствительными к воздействию давления и нагревания оказы-

ваются осадочные водные силикаты железа. Они либо целиком переходят в смесь магнетита и свободной кремнекислоты, или же образуется масса тонкочешуйчатого тюрингита, водного силиката железа, в котором часть присутствующего железа находится в трехвалентной форме. Среди тюрингита обычно бывают рассеяны многочисленные, отчетливо образованные кристаллы магнетита. Другие, бедные силикатами руды сохраняют свое оолитовое строение, но превращаются в смесь безводной окиси железа (железного блеска) с кварцем, как например так называемые руды Вабана Ньюфаундленда, которые в больших количествах, особенно в послевоенное время, ввозятся в Германию. Осадки с небольшим содержанием железа превращаются или в светлые сидеритовые кварциты, т. е. тонкозернистую смесь кристаллов кварца и карбоната железа, или же в магнетитовые кварциты. Следующей степенью разделения этих последних является скопление магнетита в отдельных, уже заранее отличавшихся более высоким содержанием железа слоях, мощностью в 2—20 *мм*, отделенных друг от друга свободными или почти свободными от магнетита слоями. Такие кварцевые ленточные руды очень распространены в области «Фенноскандинавского щита», т. е. в Финляндии, северной Швеции и северо-восточной Норвегии. В Зюдварангере, недалеко к востоку от европейского Нордкапа, они добываются уже в течение десятков лет. Их приходится, однако, дробить, разделять при помощи магнетитового обогащения на куски пустой кварцевой породы и богатой магнетитовой руды и еще и брикетировать, так как в металлургии не может быть использована мелкозернистая руда. Благодаря этому ленточные руды плохо выдерживают конкуренцию и их можно с выгодой разрабатывать только при наличии благоприятных условий транспорта (например, близ хорошего порта).

Осадочные железные руды Фенноскандинавского щита относятся к очень древнему геологическому периоду, а именно к докембрию. Обширную площадь занимают также осадочные железные руды докембрийского возраста в Северной Америке к югу, к западу и северо-западу от Верхнего озера [1]. Они не так сильно метаморфизованы, как фенноскандинавские руды. Они представляют собою частью довольно рыхлые сидеритовые кварциты, которые еще сравнительно ясно обнаруживают свое происхождение из глауконитовых песков (рис. 46). Содержащиеся в них зерна силиката железа не являются настоящим глауконитом, но близко родственным этому последнему гриналитом, который несколько богаче железом и содержит один только Mg, тогда как глауконит содержит и K и Mg. Является ли гриналит слабо метаморфизованным продуктом превращения глауконита, или же в древние времена докембрия в морской воде существовали несколько иные условия, вызывавшие несколько иной состав выделявшегося в открытом океане

[1] Van Hise and Leith. The Geology of the Lake Superior Region. U. S. Geol. Surv. Monogr. 52, 1911.

силиката железа, чем в настоящее время, — остается неизвестным. Совершенно так же как современные глауконитовые пески и очень кремнистые железные руды, так и североамериканские гриналитовые и сидеритовые кварциты сами по себе, как таковые, не представляют собой промышленных железных руд. Они годны для разработки только в том случае, если содержащееся в них железо концентрируется в результате особых процессов. Это происходит всюду, где пропитывающие комплекс горных пород грунтовые воды застаиваются, т. е. над водонепроницаемыми породами и возле них. Такое действие оказывают особенно такие подстилающие породы, которые состоят из сланца и диабаза, часто также и диабазовые жилы, которые, на подобие больших поперечных плотин, определяют направление грунтовых вод. В таких местах скопляются плотные массы железного блеска (Fe_2O_3) (рис. 47). Месторождения железных руд, которые уже первоначально состояли из магнетита, обычно изменены сравнительно мало. Месторождения железных руд Гелливары, которые совершенно аналогичны месторождениям Кирунавары, но гораздо более сильно метаморфизованы, отличаются в основном от этих последних только тем, что окружающие породы

Рис. 46. Гриналитовый кварцит из Mesabi с оолитами силиката железа. Увел. 40 ×.

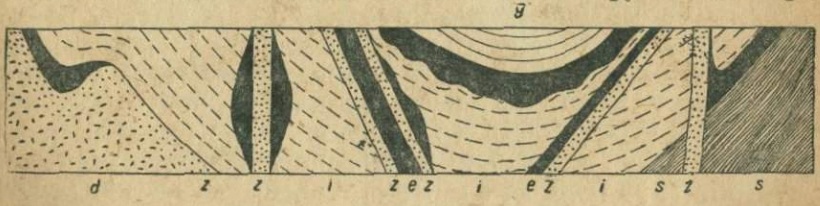


Рис. 47. Схема месторождения железорудных масс в округе Marquette-District по Van Hise:

s — сланец, *i* — яшмовый сланец, *q* — кварцит, *d* — диабаз, *z* — жилы разложившегося диорита, *c* — рудные тела.

я сросшиеся с ними части руды обнаруживают жилковатую гнейсовую структуру.

Месторождения красного железняка, а также богатых окислами железа оолитовых отложений переходят в железо-слюдковый сланец, если давление сопровождается боковым смещением и благодаря этому появлением сланцеватости. Если же имеет место

метаморфизм не «кинетический», а чисто статический, то такие железняки легко переходят в магнетиты. Так, например, более глубокие части упомянутых выше североамериканских месторождений состоят из магнетитов, и можно установить, что магнетитовая руда образовалась здесь из железного блеска.

Месторождения железных руд, имеющих важное значение для мировой промышленности или специально для народного хозяйства Германии

Величайшим мировым месторождением железа и вообще величайшим скоплением тяжелых металлов в известной нам части земной коры является месторождение магнитного железняка Kirunavara в шведской провинции Norbotten. Оно имеет особенно большое значение для снабжения железной рудой Германии. Несмотря на свое удаленное положение (свыше 150 *км* к северу от полярного круга), ежегодная добыча составляет там почти 4 млн. *т*, что обусловливается благоприятными условиями, которые позволяют вести разработку открытыми работами и штольнями. Ни одна из добываемых руд не содержит меньше 50% Fe. Широколейная дорога, протяжением в 464 *км*, соединяет месторождение с портом Lulea, расположенным на северном побережье Ботнического залива, с одной стороны, и с почти никогда не замерзающим портом Narvik на северном побережье Норвегии, с другой. Вокруг Kirunavara расположены еще многочисленные более мелкие, но все же довольно значительные месторождения: Luossavara, Tuollavara, Eckströmsberg, Mertainen, Svappavara, Leveäniemi, Painirova и др. Месторождение Kiruna образует хребет, имеющий 2,8 *км* в длину, отдельные вершины которого возвышаются на высоту до 250 *м* над окружающей болотистой равниной, покрытой частью оз. Luossajärvi. Весь этот хребет состоит из залежи почти чистого магнетита, имеющего среднюю мощность в 70 *м* (максимальная мощность 152 *м*), с содержанием 55—70% Fe и до 5% P. При помощи магнитометрических методов месторождение это можно проследить еще под моренами равнины, под оз. Luossajärvi вплоть до одного острова на этом озере, и оно имеет, таким образом, 4,75 *км* в длину. После перерыва в 1 *км*, у Luossavara оно снова обнаруживается и простирается еще на 1,5 *км*, имея мощность в 25—60 *м*. Оба месторождения дают на каждый вертикальный метр горных выработок запас руды, равный 1,4 млн. *т*.

Эти руды являются продуктом магматической диференциации и залегают в виде интрузивного месторождения в натровых, богатых полевыми шпатами порфирах. В лежачем боку круто поставленного месторождения они состоят из основных, отчасти авгитоносных сиенитовых порфиров, а в висячем — из кварцевых порфиров. Руда проросла и местами даже очень сильно содержащим фтор фосфатом кальция (фтор-апатитом), встречается также немного плавикового шпата и турмалина. Содержание апатита в шлировых полосах часто меняется. В некоторых местах добы-

вают отдельно бедную фосфором руду *A*, и богатую фосфором руду *G*[1].

В 70 *км* дальше к югу находятся более мелкие, но все же очень значительные месторождения железных руд Gellivare. Руда образует здесь многочисленные линзы апатитсодержащего магнетита, которые соединяются в два параллельных ряда, тянущиеся на расстоянии многих километров. Руда отличается рыхлостью и легко растирается, следовательно, обладает менее высокими качествами, чем руда Kiruna. Окружающая порода представляет собой красноватый гнейс, который, по Stutzer[2], является регионально-метаморфическим образованием той же породы, что и в Kiruna. Содержание железа в руде составляет и здесь 50—70%. Общество Gellivare, которому принадлежат как Kiruna, так и Gellivare, снабжает высокопроцентной рудой преимущественно Германию и Антлию.

Вторым по величине железорудным районом является район Верхнего озера. Он занимает гораздо большее пространство, чем железорудный район северной Швеции, но содержит лишь небольшие месторождения — тысячи местных скоплений руды в не пригодных для разработки докембрийских железистых осадках. Рудоносные кварциты имеют 300—400 *м* мощности. Одновременно с концентрацией руд происходило и окремнение окружающих пород, причем нижние части кварцитов превратились в скрытокристаллические яшмовые массы (сравни рис. 47). Эта железная яшма пронизывает также тонкими полосами плотную руду, состоящую частью из красного гематита, частью из плотного или кристаллического магнетита. Этот последний является продуктом регионального метаморфизма, захватившего на глубине также и сидеритовые и гриналитовые кварциты (сравни стр. 93), превратив их в магнетитовые кварциты, содержащие часто грюнерит (роговую обманку с высоким содержанием железа).

Добыча железной руды в районе Верхнего озера огромна. Во всем районе добывается ежегодно свыше 300 млн. *т* руды, что составляет почти $^7/_8$ всей продукции Северной Америки. Наиболее важными пунктами являются Mesabi и Marquette, каждый из которых дает $^1/_3$ всей добычи, а также Menominee и Gogebic, дающих по $^1/_6$. По ту сторону канадской границы рудная формация снова обнаруживается в районе Gunflint, где и разрабатывается.

Важнейшим железорудным месторождением средней Европы является район Minette в Лотарингии, который до мировой войны принадлежал на $^1/_3$ Франции, на $^2/_3$ Германии и примерно на $^1/_{12}$ Люксембургу. Это месторождение представляет собой обширные отложения оолитовой железной руды (сравни стр. 91), залегающие в среднеюрской формации. За мелкозернистую структуру

---

[1] J. H. L. Vogt. On the Genesis of the iron ore deposits of Kiruna type. Geol. Fören. Förhand. 1927, S. 153.

[2] O. Stutzer. Die Eisenerzlagerstätten bei Kiruna. Z. f. prakt. Geol. 1906, S. 65 u. 140.

французские горняки называют эти руды «minette». Различают шесть месторождений minette, имеющих каждое от 4 до 8 *м* мощности, но которые лишь в виде исключения встречаются все вместе в одном и том же разрезе. Наиболее совершенен профиль района, простирающегося в направлении Diedenhofen, относившегося раньше к германской Лотарингии. Отложения несколько различаются между собой по тому участию, которое принимают в их построении окись и силикаты железа. Они называются по господствующему цвету руды:

Красная песчанистая залежь, имеющая до 13 *м* мощности, но содержащая примесь зерен кварца.

Красная известковая залежь, до 8 *м* мощности, распространенная преимущественно в Люксембурге.

Желтая залежь, небольшой мощности, развитая только местами.

Серая залежь, мощностью в 5—6 *м*, являющаяся собственно руководящим пластом, присутствующим везде, а в западной, (прежде французской) части она только одна и развита.

Коричневая залежь, имеющая мощность до 4 *м*.

Черная залежь, — 1,2—4 *м* мощности.

Зеленая залежь, развитая редко и преимущественно на западе.

Три последних залежи наиболее богаты силикатами. Содержание железа во всех залежах незначительно, достигая в среднем едва 35%. Но совершенно горизонтальное залегание, обнажения по склонам долин, позволяющие на большом протяжении вести разработку штольнями, содержание фосфора, равное 1,4—1,8%, и легкоплавкость пронизанной тонким известковым цементом руды допускают выгодную добычу даже очень бедных руд. Даже на западе, где месторождение уходит в глубину, глубина шахт не превышает 200 *м*.

Кроме округа Minette, Франция имеет месторождения железных руд еще и в нижнем силуре — Нормандии и Бретани — и является поэтому наиболее богатой железом страной в средней Европе.

До войны и особенно во время войны район Minette снабжал железную промышленность Германии на $^4/_5$ ее потребности. Еще и сейчас существует оживленный ввоз минеттовых руд в обмен на кокс, недостаток которого ощущается во Франции.

После войны, когда ввоз минеттовых руд приостановился, а высокосортные шведские руды были для Германии слишком дороги, импортировалось большое количество руды с Ньюфаундленда. Это, уже упоминавшиеся (стр. 196), руды из месторождений Вабана, которые приобретаются Германией еще и сейчас, хотя и в меньшем количестве. По возрасту они относятся к нижнему силуру. Месторождение их расположено на маленьком острове у северного берега Ньюфаундленда. Они обнажаются только в виде узкой полосы у берега, а затем отлого падают, уходя под уровень моря. Уже теперь разработки ведутся на расстоянии нескольких

километров от берега под морским дном. Месторождение представляет собой три залежи, годных для разработки, мощностью в 2 *м*, 2,5—4 *м* и 3—9 *м*. Содержание железа равно 51%, а фосфора — 0,1—0,2%. Неблагоприятно большое содержание кремнекислоты, достигающее 11%. Благодаря этому руды Вабана можно плавить лишь с очень большими добавками или же в смеси с рудами, богатыми известью.

Из оставшихся за Германией железорудных районов наиболее значительным является Lahn-Dill'ская область, центром которой является Wetzlar. Руды залегают в виде постоянного горизонта, всегда на верхней границе среднего девона, между среднедевонским шальштейном и верхнедевонским плотным известняком или сланцем. Обычно они содержат 41—48% Fe, при очень незначительном содержании фосфора. Богатые руды содержат большею частью много SiO_2, но, по мере того как они становятся более бедными, в них начинает содержаться много $CaCO_3$. Так образуются постепенные переходы от бедной, содержащей известь и поэтому легкоплавкой железной руды (флюс, содержащий железняк), через очень богатый железом известняк, охотно применяемый как известковая добавка к богатым кремнекислотой рудам, и до чистого известняка. Правило, что богатые руды содержат кремнекислоту, а бедные — известь, становится понятным, если допустить, что в морской бассейн, в котором отлагаются известковые осадки, проникли вулканические эксгаляции, сопровождавшие, вероятно, излияния диабазов. Согласно исследованиям Van Hise и Leith [1] при вступлении жидкого базальта в морскую воду, наряду с выделяющимся в большом количестве из каждого потока лавы $FeCl_3$, образуется много растворенного Na_2SiO_3. Хлорное железо вскоре распадается на Fe_2O_3 и HCl и соляная кислота разлагает силикат натрия, образуя свободную кремнекислоту. Следовательно, всегда одновременно образуются железная руда и кремнекислота, которые в различных количествах оказываются примешанными к известковому осадку или даже целиком его замещают. Встречаются также единичные месторождения железных руд в диабазах, происхождение которых легко объяснить, если допустить подводные излияния лавы.

Очень постепенный переход Lahn-Dill'ских руд, через флюс, содержащий железняк в богатый железом известняк и далее в бедный железом известняк, содержащий ископаемые, а также присутствие в более бедных рудах хорошо сохранившихся известковых окаменелостей доказывают, что рудообразование не связано с условиями высокой температуры и большого давления. Эти руды являются настоящими осадочными образованиями, отложившимися в богатой железом морской воде, обязанной высоким содержанием железа вулканической деятельности. Местами отложение окиси железа замещается отложением сульфида железа.

[1] Van Hise a. Leith. The Geology of the Lake Superior Region. U. S. Geol. Surv. Monogr. **52**, 1911.

местами встречается магнитный железняк, а местами карбонат железа. W. Kegel показал, что и между этими типами рудных отложений существуют переходы, образующие ряд — красный железняк, магнитный железняк, железный шпат и серный колчедан,—переходы, вызванные увеличением восстановительного действия морской воды (сравни стр. 105). Форма залегания руды бывает, обычно, сильно нарушена. Пласты сдвинуты в узкие изоклинально сложенные, опрокинутые, часто также надвинутые седла, так что один и тот же слой повторяется 3—4 раза (рис. 48). Точные геологические исследования все снова и снова подтверждают постоянство уровня рудного горизонта. Добыча руды в этой об-

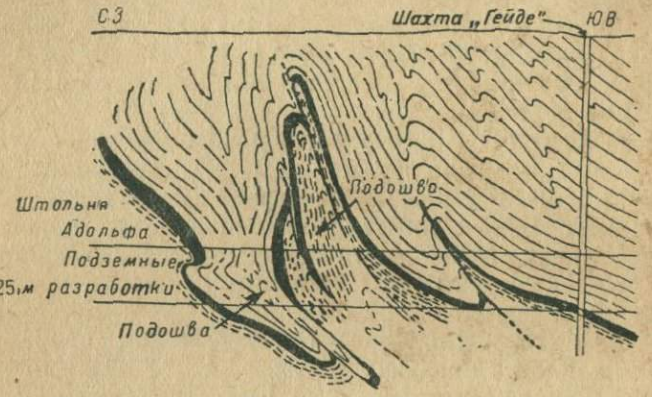


Рис. 48. Условия залегания Lahn-Dill'ских железных руд, рудник Heide. Тонко заштрихован шальштейн, крупно заштрихован — известняк, черным — железная руда.

ласти составляла до войны (1912 г.) 1 055 000 *т*, а в настоящее время (1927 г.) упала до 800 000—900 000 *т*. P. Krusch оценивал в 1917 г. запасы руды в 70 млн. *т*[1].

Очень похоже на руды Lahn-Dill месторождение железных руд у Elbingerode и Hüttenrode в Гарце. И здесь руды залегают на нижней границе верхнедевонского известняка и вулканических, вероятно подводных, туфов и лавовых потоков. Однако, они лишь частично являются диабазами, а частично кератофирами и кератофировыми шальштейнами (т. е. богатыми щелочами излившимися породами). В неизвестковых рудах значительно бо́льшую роль играет магнитный железняк. Часто можно обнаружить следы незначительного метаморфизма, а именно, собирательную кристаллизацию. Очень значительные месторождения у Elbingerode, достигавшие 30 *м* мощности, в настоящее время выработаны, но у Hüttenrode добывается еще значительное количество руды. Там, где залежи не покрыты известняком, поверхность кератофира все же превращена, благодаря подводному вулканическому разложе-

[1] F. Beyschlag u. P. Krusch. Die Eisenerzvorräte Deutschlands. Manuskriptdruck 1917.

нию, в магнитный железняк. Родственны им также месторождения железных руд на границе девонского шальштейна (диабазового туфа) и известняка близ Bennisch в Mähren. Здесь значительно преобладает магнитный железняк, но наряду с ним встречаются и отложения силикатов железа (однако, не в форме оолитов).

Большое и все увеличивающееся значение для железной промышленности Германии имеют обломочные месторождения в предгорьи Гарца[1]. Оба они относятся к меловой формации, но к двум различным ее горизонтам. Наиболее значительно месторождение Ilsede, представляющее собою отложение валунов, имеющее мощность, равную в среднем 10 *м* и залегающее близ основания Сенона. Отложение образует две мульды, из которых одна тянется на расстояние 11 *км* от Peine через Bülten и до Adenstedt, а другая на расстоянии 2 *км* от Bodenstedt до Lengende. Мощность первой из них достигает местами 20 *м*. Руда содержит 30% железа, 0,8—1,9% фосфора, а близ Adenstedt'a еще и до 14% марганца. Железняковый конгломерат у Salzgitter и Dörnten залегает в неокоме (нижний мел), к северу от Gosslar, имеет мощность, равную 5—12 *м*, но достигающую в одном месте 60 *м*, и содержание железа, равное 35—40%. Содержание фосфора возрастает от 0,3 до 1% и выше, а нерастворимый остаток составляет 30%. Так как руды Ilsede богаче известью, чем руды Salzgitter, то в смеси они дают благоприятную шихту. В обеих этих областях добыча составляла до войны почти 1 млн. *т*. Запасы руды оцениваются в 250 млн. *т*. Руды Salzgitter являются трансгрессивным конгломератом. Это значит, что в начале неокома наступающее на сушу море по очереди разрушало своим прибоем по мере наступления пласты доггера, лейаса, кейпера, раковинного известняка и пестрого песчаника. Однако, из этих, еще не очень уплотненных в нижнемеловой период пластов вымывались только ил и песок, а все более твердые образования оставались лежать на месте. Твердые образования состояли преимущественно из конкреций железняка и отчасти из желваков фосфата. Небольшие зернышки железных оолитов тоже частью вымывались, частью же образовывались вновь. Между гальками находят часто остатки живших в то время в полосе прибоя раковин, которые подтверждают неокомовый возраст этого отложения.

Залежь в Ilsede не является трансгрессивным конгломератом. Она залегает между пластами морских отложений, которые на своей нижней поверхности отчасти пересекает. Соответственно с этим, она содержит гальки железняка не старше гольтского возраста (верхняя часть нижнего мела). И здесь встречаются жел-

[1] J. Weigelt. Die Gesätzmässigkeiten natürlicher Aufbereitungsvorgänge und die Entstehung des Erzlagers von Salzgitter. Stahl u. Eisen 1922. S. 665. W. Kauenhowen. Das Basiskonglomerat der unteren Kreide im nördlichen Harzvorlande und seine Eisenerzführung. Diss. Berlin, Techn. Hochsch. 1923. E. A. Scheibe. Beiträge zur Kenntnis des Salzgitterer Eisenerzhorizontes und zur Oolitfrage. Glückauf 1923, S. 529.

ваки фосфата. В результате отлогого поднятия морского дна на поверхность выступили еще не окрепшие пласты вплоть до гольта. Илы были из них вымыты, а плотные желваки железняка были унесены лишь на недалекое расстояние и образовали залежь на месте и вокруг поднятия морского дна.

Следующим важным железорудным районом Германии является Siegerland, обширный район, окружающий город Siegen в южной Вестфалии. Здесь железные руды встречаются в виде заполнения трещин в серых вакках и сланцах нижнего девона. Руда состоит почти исключительно из карбоната железа и только близ поверхности этот последний превращен в бурый железняк и местами сильно пронизан чешуйками железного блеска (образовавшегося в результате последующего действия горячих термальных растворов) или даже полностью замещен железным блеском. Жилы железного шпата Siegerland'а не находятся в какой-либо тесной связи с видимыми магматическими глубинными породами. Во всяком случае, вскоре после осаждения Siegen'ских пластов, в которых жилы залегают, последовали большие поверхностные излияния лав, сначала, еще в нижнем девоне, кератофиров, и позднее, в среднем девоне, значительные излияния диабазов, что указывает на то, что на более значительной глубине должны были существовать вулканические очаги. Совершенно очевидно, что зигерландские жилы должны были образоваться еще в верхнем девоне, что видно из того, что железный шпат, там где он пересекается диабазовой жилой верхнедевонского возраста, превратился, в результате контактного метаморфизма, в магнитный железняк. Было ли железо, содержащееся в заполнении жил, принесено термальными растворами из глубины или же оно было выщелочено из окружающих пород термальными водами и затем переотложено в открытых трещинах, — является еще спорным вопросом. Бросается в глаза, что жильные трещины сильно рудоносны лишь там, где они прорезают серовакковые песчаники, в то время как в лежащих между ними глинистых сланцах они совсем бедны. Песчаники содержат значительное количество карбоната железа или хлоритового железного силиката и могли поэтому явиться источником железа в рудах.

Часть жил обладает большой мощностью и так как известную роль играют также метасоматические замещения, то местами могут образовываться массы железного шпата, имеющие вид штоков, которые у Müsen'а, например, идут далеко в глубину, имея в ширину 30 *м* и в длину 100 *м*. Благодаря их большому возрасту жилы эти чрезвычайно сильно раздроблены и сдвинуты позднейшими сдвигами. Значительную роль играет также позднейшее («постсидеритовое») складкообразование. Более молодые рудные растворы, заместившие железный шпат кварцем и сульфидами тяжелых металлов, частично обесценили рудные жилы. За пределами собственно железорудного района жилы, благодаря этому, представляют собою жилы свинцово-цинковых руд и, реже, медных руд с небольшим содержанием железного шпата. Железно-

шпатовая руда Зигерланда содержит только 35% железа, но очень простым процессом обжига, благодаря которому карбонат железа переводится в окись, ее удается обогатить до 49%. Этот обжиг, совершенно аналогичный обжигу известняка, производится непосредственно возле рудников, что дает значительную экономию в стоимости перевозки. Зигерландская руда очень ценна своим значительным содержанием марганца, которое составляет 5,7—7,6%. При благоприятных условиях ежегодно добывается 2,5—3 млн. *т*. Но эти бедные руды при дорого стоящей добыче сильно страдают от конкуренции с ввозимыми из-за границы рудами. Запасы руды, до глубины в 1 300 *м*, оцениваются в 110 млн. *т*.

К более мелким месторождениям железных руд Германии относятся пласты железных оолитов Везерских гор; они совершенно аналогичны с лотарингскими рудами, но принадлежат значительно более глубокой ступени юрской формации, а именно лейасу. Силикатовый пласт железной руды, бывший первоначально, вероятно, исключительно оолитовым, но превратившийся, благодаря своему высокому возрасту, в большей своей части в магнетит и кристаллический силикат железа (тюрингит), широко распространен в восточной Тюрингии. Он разрабатывается у Schmiedefeld в Sachsen-Meiningen, где он достигает до 15 *м* мощности. Во многих местах Тюрингии и Фогтланда, а также близ Lauterberg в Гарце разрабатываются жилы красного железняка. Следует упомянуть контактные месторождения Schmiedefeld близ Suhl и Schmiedeberg в Ризентебирге. Желваки железного шпата (сферосидериты), встречающиеся в каменноугольной формации, добываются иногда при разработке угольных пластов, а желваки сферосидерита в нижнем мелу у Bentheim и Ochtrup, недалеко от голландской границы, будут, может быть, иметь когда-нибудь экономическое значение (сравни стр. 193). Бобовые и карстовые руды (см. стр. 191) швабского альба тоже смогут иметь некоторое экономическое значение, когда будет найден способ их дешевого обогащения.

Метасоматические замещения известняка железным шпатом встречаются близ Amberg в баварском Оберпфальце, у Kadsdorf в Тюрингии, у Schmalkalden в южной Тюрингии и близ Hüggel на западной окраине Тевтобургского леса. В трех последних месторождениях окисленной и карбонатной рудой замещены известняки цехштейна, а у Amberg верхнеюрские пласты. Из месторождений железных руд, находящихся за пределами Германии, следует упомянуть о мощном железорудном месторождении у местечка Eisenerz в северном Штейермарке, которое тоже при случае снабжало государственную железную промышленность Германии. Оно является метасоматическим месторождением. Силурийские и девонские известняки, которые были, благодаря существовавшим в Альпах чрезвычайно сложным тектоническим процессам, надвинуты на более молодые серые вакки и порфироиды и в которые при образовании складок были вдавлены более молодые сланцы, метасоматически превращены поднимающимися термальными

растворами в железный шпат. Такое превращение происходило местами не полностью, так что образовались только железосодержащие массы анкерита, или же, при одновременном привносе магния, массы брейнерита. Образование этих, очень распространенных в восточных Альпах в виде небольших месторождений, железных руд, находится в тесной генетической связи с образованием кристаллического магнезита (см. стр. 144). У Eisenerz образовалась масса железного шпата, составляющая целую огромную гору, разрабатываемую пятьюдесятью уступами, общей высотой 730 *м*. 60% всей массы составляет годная руда (36% Fe, 2,3% Mn), которая здесь же на месте обогащается посредством обжига до содержания 46% Fe и 3% Mn.

В Испании сходные метасоматические массы железных руд встречаются на северном побережье у Bilbao, большая часть этих руд вывозится в Англию, но значительная их часть экспортировалась раньше в Германию. Железные рудники расположены в зоне, имеющей около 5 *км* в ширину и 20 *км* в длину. Bilbao является главным портом, а Portugalete гаванью вывоза этой области. Руды образуют очень неправильные тела в известняке нижнемеловой формации. Известняк часто только частично, или же вдоль по трещинам, превращен в карбонат железа, поэтому большее значение, чем железный шпат, имеют окисленные продукты его разложения, которые на большом пространстве покрывают обогащенный железом известняк и на подобие карстовых железных руд проникают в него в форме глубоких труб и карманов, так что в руду поднимаются снизу зубцы и пирамиды неразрушенного известняка (так называемые «карры»). Между ними лежит либо мягкая, рыхлая, пурпурная красная железная руда (Vena), либо грязно-коричневый шлакообразный гидрат окиси железа (Rubio), первая с 64%-ным содержанием Fe, а второй с 59%-ным. Добыча руды в этом районе довольно значительна и составляла, например, в 1920 г. 5,5 млн. *т* богатой экспортной руды. В последнее время для Германии получили значение также и значительные месторождения железных руд в северной Африке, которые раньше экспортировались только во Францию. В 1927 г. Германия приобрела в северной Африке не менее 100 000 *т* железной руды.

Важнейшие месторождения северной Африки являются метасоматическими замещениями известняка, хотя в испанском Rif, у Melilla, встречаются и контактные месторождения.

Важнейшими железными рудами Англии являются руды Кумберленда и Форест-оф-Дин. Они представляют собою плотные руды красного железняка без сколько-нибудь значительных примесей карбонатов. Возможно, однако, что эти месторождения образовались первоначально в форме железного шпата и уже потом были превращены в красный железняк. В остальном мы имеем в них прекрасные примеры метасоматических рудных месторождений. Они всегда расположены по соседству со сдвигами, которые служили приточными каналами для рудных растворов.

Узкие полосы сланца, залегающие в известняке, продолжают без всякой помехи проходить по железной руде, заменившей в месторождении известняк (рис. 49). Каменноугольные моллюски и кораллы были превращены метасоматическими процессами в руду, причем сохранилась не только их форма, но и все тонкости их органической структуры. Линзы глинистого железняка и черные, богатые органическим веществом отложения углистого железняка («Blackband»), которые можно добывать попутно с разработкой угольных пластов, играют в Англии более значительную экономическую роль, чем в других странах.

В СССР имеется значительное количество месторождений железных руд, из которых некоторые очень интересны. Наиболее

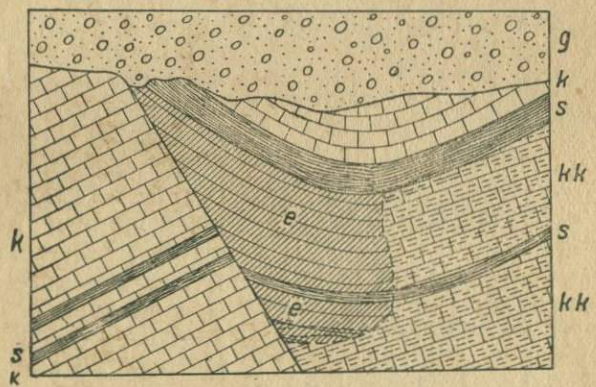


Рис. 49. Разрез через месторождение красного железняка Crossfield. *g* — суглинок, *k* — известняк, *kk* — сильно кремнистый известняк, *s* — сланец, *e* — красный железняк.

промышленно-значительным является криворожское месторождение на юге СССР, расположенное в непосредственной близости от богатого хорошими углями Донецкого угленосного бассейна. На донецких углях и криворожских рудах основано главным образом развитие промышленного района юга СССР. Половина всей продукции железных руд СССР добывается в этом районе.

Они являются кварцевыми ленточными рудами, подвергнувшимися, как в общем, так и в частном, сильной складчатости. Железо-рудно-кварцитовые массы разделяются на два пласта, из которых нижний имеет мощность, равную 30, и верхний, — 80 *м*. Часто эти пласты заключены в окружающие глинистые сланцы в виде отдельных линзообразно-утолщающихся и заостряющихся частей. Отдельные полосы руды состоят из красного железняка, образовавшегося благодаря окислению из магнетита. Годные для разработки массы содержат, в зависимости от большего или меньшего количества кварцитовых прослоек, 45—65% Fe и только 0,01—0,02% P, минимальное содержание марганца и почти совершенно свободны от серы. Добыча руды в этом районе составляла

3—4 млн. *т*. Запасы руды очень значительны, и, по различным данным, составляют 75—100 млн. *т*.

Очевидно, эта же самая, относящаяся к древнейшему докембрию железорудно-кварцитовая формация обнаруживается на большой глубине, дальше к северу у Курска. Результаты новых глубоких бурений заставляют предполагать, что давно известные близ Курска магнитные аномалии вызваны большими массами железной руды, залегающими на большой глубине.

*Запасы железных руд в районе Курской аномалии, по-видимому, значительно превышают запасы криворожских месторождений *.

Значительными по количеству, хотя и сильно удаленными и разбитыми на отдельные мелкие месторождения, являются карстовые железные руды уральских предгорий. После примитивного обогащения они дают очень хорошую руду — бурый железняк и турьит ($Fe_2O_3 + Fe_2O(OH)_2$). Подобно железным рудам швабского Альба в Германии, они в настоящее время не играют еще никакой роли, но представляют собой весьма существенный резерв.

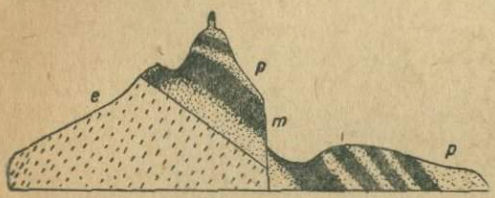


Рис. 50. Разрез горы Благодать, по Чернышеву. *p* — порфир, *m* — магнетит, *e* — эпидото-гранатовая порода.

На Южном Урале имеется большое количество месторождений магнетита, стоящих в теснейшей связи с изверженными породами сиенитовой группы и до открытия руд Kirunavara считавшихся самыми большими в мире концентрациями плотных железных руд. Наиболее интересными из этих месторождений являются Гороблагодатское и месторождение горы Высокой. В обоих этих местах руда залегает в тесной связи с богатыми полевым шпатом и свободными от кварца порфирами и содержит в первом месторождении 0,18% P. Мы видим, таким образом, что сходство с Kirunavara велико, и образование руд следует, очевидно, тоже объяснять магматической дифференциацией. Однако, руда образует здесь не одно большое связанное отложение, а большое количество параллельных шлиров в порфире (рис. 50). Но в обоих местах встречаются мощные гранато-эпидотовые массы, которые, конечно, должны рассматриваться как продукт контактных воздействий изверженных пород. Так как руда находится в тесной связи и с этой породой, особенно в месторождении горы Высокой, то многие считают ее продуктом контакта, а не дифференциации магмы. Если мы вспомним, что магнетитовая остаточная магма, как мы это видели в Kiruna, была богата газами, и что контактно-метасоматические руды магнитного железняка образовались из эруптивных масс в результате пневматолитических эксгаляций, то мы сможем себе представить, что рудные массы в самих эруптивных

породах застыли из богатых газами остаточных магм, а руды в контактовых породах мигрировали в окружающую породу при помощи эксгаляций газов той же самой магмы. Мы несомненно должны отнести к контактовым месторождениям те неправильные массы руд магнитного железняка, которые встречаются на горе Магнитной (Южный Урал) в гранатовой породе, одевающей, как плащом, шток авгитового сиенита в известняке. Месторождения магнетита совершенно такого же типа встречаются еще в Banat, на прежней венгерско-румынской границе. Железные руды Урала в последнее время приобретают особенно большое значение в связи с постройкой ряда новых крупных заводов (в особенности Магнитогорского), использующих кокс, доставляемый из Кузнецкого бассейна.

Наконец, упомянем еще об одном очень значительном месторождении железных руд в Мексике, которое, однако, не приобрело еще большого промышленного значения и еще мало изучено. Месторождение это очень велико. Оно составляет целую большую гору Cerro Mercado, состоящую почти целиком из железной руды. К сожалению, известны только верхние, окисленные части, состоящие из красного железняка, образовавшиеся, очевидно, в результате окисления магнетита. Руда образует шлирообразные массы в молодом кварцевом порфире (риолите), богата фосфорной кислотой, которая находится в ней в форме прозрачных, как вода, кристаллов апатита, и, кроме того, сопровождается глыбами типичного контактно-метаморфического известняка. Таким образом, сходство этого месторождения с месторождениями горы Благодать и Kirunavara очень велико. С последним месторождением его связывает также присутствие ясно выраженных пневматолитических фтористых минералов, которые состоят здесь, однако, не из флюорита, а соответственно с более высокой кислотностью исходной магмы, из топаза.

Мировая продукция железа показана на прилагаемой таблице.

	Сырая сталь, млн. *m*		Чугун, млн. *m*	
	1927	1928	1927	1928
США	46,0	52,0	37,0	38,0
Германия	16,0	14,0	13,0	11,7
Франция	8,3	9,3	9,3	10,0
Англия	9,2	8,6	7,4	6,7
Бельгия	3,7	3,9	3,7	3,9
СССР	3,6	3,0	3,0	2,5
Люксембург	2,5	2,6	2,7	2,8
Мировая продукция	102	107	86,5	86,5

*Мировая продукция железных руд составила в 1933 г. — 91 000 000 млн. *т*. (Во Франции — 30 400 000, в США — 17 834 917, в СССР — 14 500 000 млн. *т*). *

2. Марганец

Распространение марганца внутри земного шара, повидимому, не очень велико. В метеоритах его находят только в виде исключения. Goldschmidt, однако, считает — ввиду того, что существует, хотя и редкий, сульфид марганца — марганцевая обманка — и марганец, как показали опыты, легко образует соединения с серой — что марганец является ясно выраженным халькофильным элементом и, соответственно с этим, сконцентрирован в окисно-сульфидной оболочке. Общее содержание марганца в известных нам частях земной коры равно 0,07%. В силикатовые магмы он входит в виде составной части силикатов железа и магния. Железо, выделяемое в период первичной кристаллизации в виде окиси, принимает в себя лишь небольшое количество марганца, поэтому магматические месторождения железных руд всегда бедны марганцем. Следовательно, при тех условиях давления и температуры, которые существуют во время первичной кристаллизации, склонность к кремнекислоте у марганца больше, чем у железа. В соответствии с этим сравнительно большее количество марганца входит в кислые силикатные массы, образующиеся в более поздний период главной кристаллизации, чем в отделяющиеся сначала основные силикаты. Абсолютное количество марганца в основных породах, разумеется, значительно больше (потому что они всегда богаче силикатами железа), чем в кислых, но отношение Mn : Fe в этих последних почти всегда больше.

Марганец довольно часто концентрируется в пегматитах, хотя и не слишком сильно. Силикаты железа совершенно отступают здесь на задний план и, соответственно с этим, силикаты марганца встречаются очень редко. Фосфаты железа, которые играют во многих пегматитах подчиненную роль, всегда очень богаты марганцем, и в таких содержащих фосфаты пегматитах часто встречаются чистые фосфаты марганца. То же относится к вольфрамитам в пегматитах и подобным им пневматолитическим жилам. Наиболее распространенной в них вольфрамовой рудой оказывается, большею частью, марганцевый вольфрамит. Даже более редкий железный вольфрамит (ферберит) содержит часто до 20% $MnWO_4$. Thiel [1] удалось недавно установить в пегматитах также присутствие карбоната марганца. Контактовые железные руды, которые тоже были образованы из эксгаляций кислых магм, поражают своей довольно большой бедностью марганцем. Лишь очень редко создаются такие условия, когда в области контакта, благодаря обмену между продуктами эксгаляции и известня-

[1] G. A. Thiel. High temperature manganese veins of the Guyuna Range. Econ. Geol. 1924, p. 377.

ками, залегающими в породах, окружающих эруптивный шток, происходит накопление марганца. Такой редкий случай имел место, например, у Franklin Furnace в штате Нью Джерси, где в известняке сконцентрированы окисленные цинковые руды, силикаты марганца, а также и цинково-марганцевая шпинель (франклинит). Образовалось ли месторождение Langban в Швеции в результате такого же процесса, является еще спорным вопросом. Во всяком случае, оно подверглось позднее дальнейшему изменению процессами регионального метаморфизма. В перимагматических-гидротермальных жилах марганец тоже играет очень незначительную роль и лишь в апомагматических жилах железного шпата и метасоматических сидеритах его участие несколько более значительно. (Например большое содержание марганца в зигерландском железном шпате). Из сульфидных рудных жил часто довольно богаты карбонатом марганца только вулканические «молодые золото-серебряные жилы», в которых тесно объединены («telescoped») минеральные сообщества различных температурных областей.

Но в основном, во всей фазе магматогенного минералообразования, марганец всегда остается связанным с железом. Меняется только соотношение Mn : Fe, и притом так, что оно все увеличивается в направлении первичной кристаллизации вплоть до стадии гидротермальных экгаляций.

Если бы марганец был совершенно «скрыт» в железе, то соответственно с содержанием железа в количестве 4,7% и марганца — 0,07% в известной нам части земной коры, 1,49% содержания железа во всех минералах составлял бы марганец.

Более полное отделение железа от марганца отчетливо проявляется лишь при выветривании, но и здесь оно не абсолютно, а лишь постепенно. Во-первых, как показали опыты Sullivan [1], марганец выветривающихся силикатов растворяется гораздо быстрее, чем железо. При обработке породы, содержавшей 0,8% Fe и 0,3% Mn, водой, содержащей углекислоту, по истечении нескольких часов, в раствор переходило в 5 раз больше марганца, чем железа. А при обработке серной кислотой растворялись, примерно, одинаковые количества железа и марганца, несмотря на значительное преобладание в породе железа.

Значительно сильнее происходит разделение этих двух элементов тогда, когда они выпадают в виде окислов из бикарбонатных растворов под действием кислорода. Опыты Vogt показали, что в таком случае прежде всего выделяется почти все железо, в виде водной окиси, и большая часть кремнекислоты и фосфорной кислоты. Выделение марганца в виде MnO_2 увеличивается лишь постепенно и достигает своего максимума, когда выпадение железа уже сильно уменьшается. Выпадение карбонатов Ca и Mg, происходящее благодаря отщеплению углекислоты, начинает

[1] E. C. Sullivan в W. H. Emmons-Amer. Inst. Min. Eng. Transact. **42**, 39, 1912.

преобладать только в последней фазе, когда выделение окиси марганца начинает уменьшаться. Мы находим в природе подтверждение такой последовательности выделения. Озерные руды финских и шведских озер (сравни стр. 192) содержат образовавшиеся сначала богатые железом конкреции, заключенные в богатую марганцем образовавшуюся позднее массу. В медленно текущей воде, благодаря этой разнице в скорости выделения окислов железа и марганца, может происходить и пространственное разделение этих элементов и, таким образом (очевидно только таким образом), может происходить образование месторождений марганцевых руд, в которых содержание марганца преобладает над содержанием всех других элементов. При карбонатном выделении, т. е. без доступа кислорода, железо и марганец выделяются в основном одновременно, так что, следовательно, в карбонатных жилах гидротермального происхождения, при благоприятных условиях, может образовываться богатый марганцем железный шпат, но не чистый карбонат марганца. То обстоятельство, что чистый марганцевый шпат довольно часто встречается вместе с сульфидными рудами, объясняется, вероятно, тем что при избытке серы и недостатке углекислоты, железо имеет большее сродство с серой, а марганец с углекислотой. Таким образом получаются сульфид железа и карбонат марганца, а при значительном избытке серы изредка и небольшие количества сернистого марганца (редкого минерала — марганцевой обманки). Высокое содержание марганца в зигерландском железном шпате можно, вероятно, объяснить совместным нахождением серного колчедана (его более ранней генерации). Сера связана с частью железа и, таким образом, получилось относительное обогащение карбоната марганцем.

Не всегда железо и марганец выделяются из бикарбонатных растворов сразу в виде твердых окислов. Часто, при сильном разжижении раствора в момент образования из ионно-дисперсного бикарбонатного раствора — коллоидного раствора гидратов окислов, эти элементы переходят в золи (окиси железа и перекиси марганца), из которых они выделяются лишь позднее путем свертывания. Условия свертывания этих коллоидных растворов были экспериментально подробно изучены F. Behrend[1]. Они существенно отличаются от изученных J. W. L. Vogt условий непосредственного выделения из бикарбонатов.

Железо и марганец в своих ювенильных формах в преобладающем большинстве случаев, а марганец даже всегда, входят в соединения в виде двухвалентной закиси. Карбонаты обоих элементов, так же как и большинство силикатов железа и все силикаты марганца, содержат эти элементы именно в такой форме. В области выветривания оба они переходят в более высокие степени окисления. Железо образует Fe_2O_3, а марганец MnO_2. Хотя сое-

[1] F. Behrend. Ueber die Bildung von Eisen- und Manganerzen durch deren Hydroxydsole. Z. f. pr. Geol. 1924, S. 81.

динение Mn_2O_3 и встречается в природе, но значительной роли не играет. Кроме того, Mn_2O_3, как показывает его поведение по отношению к азотной кислоте, следует, повидимому (несмотря на изоморфизм между $Fe_2O_3H_2O$ (гетит) и $Mn_2O_3H_2O$ (манганит), рассматривать как $MnOMnO_2$. Для свертывания в коллоидных растворах большое значение имеет более сильное окисление марганца в области выветривания. Частицы золя $Fe(OH)_3$ заряжены положительно, а частицы золя $Mn(OH)_4$ — отрицательно. Отсюда прежде всего следует, что водная окись железа адсорбирует анионы, а водная перекись марганца — катионы. Мы находим подтверждение этому в содержании фосфорной кислоты во всех дерновых рудах и в поразительном содержании Ba, Li, Co, Cu, Pb и т. д. в свернувшемся геле $Mn(OH)_4$, минералах псиломелане и ваде. Золи водных окислов железа и марганца вызывают друг у друга свертывание, благодаря своему противоположному заряду. При опытах, как правило, сначала начинается выделение главной части марганца. Железо выделяется позднее вместе с остатком марганца или же вообще остается в растворе. В золях, содержащих очень много одного из этих элементов и очень мало другого, свертывание золя, содержащегося в малом количестве, происходит таким же путем, как и у преобладающего золя.

Большое значение для нахождения железа и марганца в месторождениях выветривания имеет различное поведение растворов их сульфатов. Сульфат марганца устойчивее сульфата окиси железа. Когда в области выветривания, присутствующий почти везде (благодаря широкому распространению пирита) сульфат железа приходит в соприкосновение с веществами, содержащими перекись марганца, то происходит его превращение по формуле:

$$6FeSO_4 + 3MnO_2 + 6H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3 + 3MnSO_4$$

Образуются, следовательно, растворимый сульфат марганца и нерастворимая водная окись железа. Марганец уносится, а железо концентрируется. К этому присоединяется еще то обстоятельство, что сульфаты железа выделяются углекислой известью при всех условиях, а сульфат марганца только в присутствии кислорода при образовании перекиси марганца. Таким образом, в областях распространения известняков, содержащийся в растворах выветривания марганец выделяется большею частью в других местах, чем железо.

В область образования морских осадков, благодаря большей устойчивости сульфата марганца, попадает относительно больше марганца, чем железа. Богатая железом глубоководная глина содержит, соответственно с этим, 0,76% Mn и представляет собою, следовательно, значительную, хотя и не имеющую промышленного значения, концентрацию марганца.

При благоприятных условиях марганец, содержащийся в растворах выветривания, может так же, как и железо, концентрироваться в морских лагунах или внутренних озерах. Таким образом, могут образовываться марганцевые озерные руды и морские оли-

товые марганцевые руды. Так как условия, необходимые для выделения марганца, несколько отличаются от условий, необходимых для выделения соответственных железных руд, то такие марганцевые руды образуются отдельно от руд железа и встречаются значительно реже, так как скопление больших количеств марганца ограничено в 20 раз меньшим относительным распространением этого элемента. Марганцевые оолиты, конечно, всегда состоят из чистых окислов, образование же аналогичных оолитам силикатов железа не встречается. Большая пористость и связанный с этим меньший удельный вес только что свернувшейся перекиси марганца, обусловливают значительно большую величину оолитов, достигающих часто величины вишни.

Другой очень распространенной формой выделения содержащегося в морской воде марганца, происходящей, вероятно, в открытом океане, является образование богатых марганцем радиоляритов или ила, состоящего из окиси марганца, отложения которых тесно чередуются с отложениями органогенной кремнекислоты. Причины такого поразительного совместного нахождения еще не выяснены. Но некоторые указания для их разъяснения мы находим в том, что эти месторождения встречаются обычно в таких образованиях, которые следуют за периодами больших, преимущественно подводных, излияний основных изверженных пород. В то время как железо (как мы видели на стр. 202) в таких случаях вскоре осаждается непосредственно над таким излиянием, марганец и часть кремнекислоты, попавшие в морскую воду из изверженной породы под действием эксгаляций или благодаря послевулканическому подводному разложению («гальмиролизу»), остаются, повидимому, довольно значительное время в растворе. Что марганец выделяется затем органогенным путем вместе с кремнекислотой, становится понятным, если вспомнить, что многие органические вещества, особенно низшие растения, могут концентрировать в своих телах до 1% марганца.

Некоторое генетическое сходство с глауконитовыми образованиями железа имеют отдельные желваки марганцевой руды, достигающие величины яблока, добытые во многих местах из глубоководного морского ила.

При метаморфизме марганец ведет себя совершенно иначе, чем железо, а в некоторых отношениях даже обратно. Железные руды переходят в магнитный железняк, и притом как окислы, так и легко изменяющиеся силикаты (например силикатовые оолиты), и очень часто это же правило относится и к карбонатам железа. Перекись марганца только в виде редких исключений превращается в соответствующий магнетиту гаусманнит Mn_3O_4. Большею же частью она соединяется с находящейся по близости кремнекислотой и образует родонит — $MnSiO_3$, который при недостатке SiO_2 выкристаллизовывается в смеси с марганцевым шпатом. Стремление марганца соединяться с кремнекислотой хорошо доказывается химическим составом минерала браунита,

тоже встречающегося в области метаморфизма ($3Mn_2O_3MnSiO_3$, причем Mn_2O_3 следует рассматривать как $MnMnO_3$).

Марганцевые осадки, связанные с радиоляритами и кремневыми сланцами, представляют собой, хотя и годную, но, благодаря своему высокому содержанию кремнекислоты, экономически малоценную руду. Но они являются предпосылкой для образования при метаморфизме месторождений силикатов марганца, залегающих в филлитах и слюдяных сланцах. При обнажении таких месторождений силикатов марганца происходит окисляющее выветривание, связанное с удалением коллоидной кремнекислоты. «Марганцевые шляпы» таких отложений силикатов марганца являются, после оолитовых морских отложений марганца, наиболее важными для мирового хозяйства месторождениями марганцевых руд.

Месторождения марганцевых руд

По существу имеется только 4 марганцеворудных района, имеющие значение для мировой промышленности. Это месторождения марганцевых руд у восточного побережья Черного моря, месторождения Индии, Бразилии и Золотого берега.

Марганцевые руды Черного моря находятся в двух разделенных между собой районах. Один из них лежит к югу от западного края Кавказских гор, преимущественно в районе Чиатури. Местом вывоза этих руд является черноморский порт Поти, почему эти руды в промышленности кратко называют рудами Поти. Меньшее, хотя и быстро возрастающее в течение последних лет, значение имеют месторождения, расположенные у Никополя. Оба эти месторождения принадлежат к одному и тому же типу и одному и тому же геологическому горизонту, а именно к олигоцену. Совершенно несомненно, что они образовались при одинаковых условиях в двух лагунах широко распространенного тогда в юго-восточной Европе олигоценового моря, остатком которого является современное Черное море. Эти месторождения состоят из оолитовых марганцевых руд описанного на стр. 214 типа. Чиатурское месторождение (описание которого совсем недавно было дано de la Sauce[1] в его ценной монографии) представляет собою пласт, имеющий мощность, равную обычно 2 *м*, но достигающую местами 5 *м*. Он состоит из 5—12 слоев плотного пиролюзита и псиломелана (MnO_2, $MnO_2 + H_2O$), связанных цементом из пылевидной руды. Благодаря плоскому залеганию рудного месторождения и благодаря тому, что в него во многих местах врезаются речные долины, выход месторождения можно проследить на расстоянии 120 *км*. Руда освобождается простой промывкой от включенной в нее, в виде узких прослоек, глины (при этом теряется значительная часть тонко-землистого цемента) и дает тогда очень ценную экспортную руду, содержащую 51—52%, а иногда и 61% Mn,

[1] W. de la Sauce. Beiträge zur Kenntnis der Manganerzlagerstätten von Tschiaturi. Abh. z. pr. Geol. Bd. 8.

0,16% P и не больше 8% SiO_2. В результате вторичного превращения, недалеко от выхода месторождения образовались также не оолитовые, шлакообразные массы пиролюзита, которые представляют собою особенно богатый продукт. Совершенно аналогичны, но менее мощны марганцевые месторождения у Никополя. Ооиды достигают здесь величины вишни. Близость железных руд Кривого Рога и донецких углей, т. е. базы тяжелой промышленности СССР, делает эти руды особенно ценными для народного хозяйства СССР. Но, несмотря на это, часть руды, особенно в последнее время, экспортируется.

Месторождения марганцевых руд Индии принадлежат к первоначально силикатовым месторождениям, железная шляпа которых разрабатывается. Они расположены преимущественно в округе Vizagapatam, между Бенгальским заливом и восточным Ghats. Месторождения богаты редкими силикатами марганца — родонитом, спессартином (марганцевый гранат), марганцевой роговой обманкой, а часто и кнебелитом (силикатом марганца аналогичным оливину и изоморфным с ним). Петрография этих пород была очень подробно описана L. Hezner [1]. Первоначальным источником марганца в этой части Индии являются встречающиеся в первичных горных образованиях так называемые кодуритовые породы, магматические интрузивные породы, содержащие до 10% Mn. Они сопровождаются еще и богатыми марганцем контактовыми породами. Однако, главная масса марганца добывается из так называемой «гондитовой» свиты, в которой он встречается в форме метаморфических марганцевых осадков. Часть индийских марганцевых руд, например в округе Гозальпур, является также марганцево-железными рудами, например залежь содержащего марганец красного железняка в кварцитовых сланцах. В период снижения добычи в СССР экспорт индийской руды сильно возрос.

С индийскими месторождениями марганцевых руд очень сходны месторождения Бразилии, расположенные в штате Minas Geraes. Руды Queluz состоят из силикатов и карбонатов. Первичная марганцевая порода состоит здесь из карбоната марганца и, в большей своей части, из пронизанного графитовой пылью марганцевого граната с небольшим количеством актинолита. Разрабатывается только пиролюзитовый продукт разрушения, образовавшийся на выходах месторождения. Другие месторождения марганцевых руд Бразилии представляют собою метаморфические отложения окиси железа, богатые марганцем. Они относятся к широко распространенным во всей южной Бразилии железослюдяным сланцам (к так называемым «итабиритам») и представляют собою области, в которых эти породы особенно богаты марганцем, и где марганец, благодаря вторичному превращению, образует местные скопления. Так например, у Miguel Burnier

[1] L. Hezner. Ueber manganreiche kristalline Schiefer Indiens. N. Jahrb. f. Min. 1919. H. 1.

итабирит заканчивается сверху твердой марганцевой рудой, мощностью в 3 *м*, над которой сверху расположено еще 24 *м* землистой железо-марганцевой руды с большим количеством примесей. Содержание марганца в самых высокосортных рудах равно 45—55%, с наибольшим содержанием кремнекислоты равным 1,3% и фосфорной кислоты — 0,07%.

Довольно большое значение приобрели в последнее время месторождения марганцевых руд Золотого берега (район Tarkwa Insuta). Их геологическая природа еще мало изучена, хотя уже в 1925 г. по количеству добытой руды, составлявшей 340 000 *т*, они стояли на третьем месте после СССР и Индии.

Значительные месторождения марганцевых руд были открыты в 1922 г. у Postmasburg [1] в Капской колонии, в 170 *км* к западу от Кимберлея. Руды содержат здесь до 69% Mn. Они состоят из псиломелана, содержащего частично много MnO, наряду с MnO_2. Неблагоприятным является часто довольно высокое содержание глинозема, достигающее 7% и более, при поразительно малом содержании кремнекислоты (это указывает на латеритово-бокситовую природу руд). Месторождение тянется на протяжении 60 *км* со средней мощностью в 2½ *м*. Запасы руды, следовательно, очень велики, неизвестно только, годно ли это месторождение для разработки и дальше в глубину, или только у своего выхода. Возможно, что оно является только «марганцевой шляпой» не очень богатого марганцем сланцевого пласта. Все же, принимая годную для разработки мощность равной всего в 30 *м* по падению залегающего плоско пласта, мы получим запас, составляющий 21 млн. *т* руды.

США бедны марганцевыми рудами, поэтому теперь крупный капитал Америки тоже обеспечил за собой доставку чиатурских руд. Важнейшим источником марганца в Америке являются руды Cuyuna Range, района, который можно определить как богатую марганцем внешнюю область распространения железных руд Marquette и Negaunee. Руды Cuyuna содержат 5—25% Mn и 52—28% Fe, при 0,25% P и 7% Si или 0,08% P и 17% Si. Они смешиваются с другими рудами для получения двухпроцентного марганцевого железа. По McCormack, эти руды в большей своей части являются не пиролюзитом, но манганитом. Хотя они и образовались благодаря выветриванию, но на значительной глубине под покровом железных руд, теперь эродированным (того же типа, какой образовался в других местах этого района в результате превращения очень древних богатых железом осадков, сравни стр. 197).

Месторождения марганцевых руд, встречающиеся, на подобие карстовых железных руд, в карманах и остаточных глинах выветривающихся известняков, разрабатываются в штате Георгия в районе распространения Beaver'ских известняков и Knox'ских

[1] F. Behrend. Die neu entdeckten Manganerzlagerstätten von Postmasburg. Z. f. pr. Geol. 1928. S. 11.

доломитов, и в Арканзасе у Batesville, где марганцевая руда сконцентрирована не только в остаточной глине известняков, но и в коре выветривания содержащих марганец глинистых сланцев, являвшихся раньше глубоководными илами.

По сравнению со своей значительно развитой тяжелой промышленностью, Германия бедна марганцевыми рудами, и стремится использовать всякое, даже самое маленькое и бедное месторождение, поэтому число разрабатываемых месторождений марганца больше, чем это можно было бы предполагать при недостатке отечественных руд. Целый ряд месторождений марганцевых руд расположен вокруг Taunus, причем все они обязаны своим происхождением глубокому выветриванию верхнедевонских известняков, относящемуся к третичному периоду. У Лимбурга и Ветцлара встречаются многочисленные небольшие скопления богатой марганцем железной руды в «карманах», которые углубляются на 10—20 м в известняк. У Oberrossbach (восточной окраины Taunus) и в Lindener Mark и Giessen часть марганцевых руд, в результате вторичного переотложения, образует довольно значительные массы. Встречаются также богатые скопления пористых марганцевых руд среди остаточной глины. Обычно они представляют собою железо-марганцевые руды с примерно одинаковым содержанием (по 20—25%) Fe и Mn; эти руды называются по имени предпринимателя, впервые выбросившего их на рынок, рудами Fernie. Сходны с ними довольно значительные марганцевые массы рудника Amalienhöhe у Bingerbrück, на левом берегу Рейна, которые залегают не только на девонском известняке под покровом продуктов выветривания, но тянутся, кроме того, на некоторое расстояние и в глубину, вдоль по направлению движения грунтовых вод, на границе между известняком и сланцем (рис. 51). То обстоятельство, что не везде выветривание известняка привело к концентрации марганцевых руд, и что руды местами заходят очень далеко в глубину, заставило Ahlburg [1] допустить, что до скопления окислов марганца благодаря опускающимся растворам выветривания, происходил привнос карбоната марганца в известняк при посредстве поднимающихся термальных растворов.

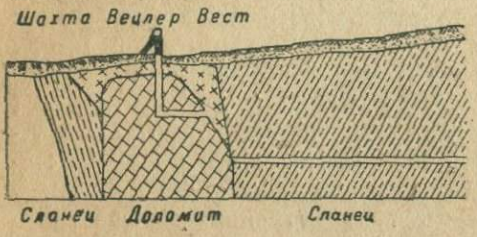


Рис. 51. Месторождение марганцевых руд Amalienhöhe. XXXX — руда.

Того же мнения придерживается и K. Hummel [2] по отношению к небольшим месторождениям марганцевых руд в цехштейне Оден-

[1] J. Ahlburg. Ueber die Eisenerze und Manganeisenerze des Lahngebiets und ihre Beziehungen zu den Eruptivgesteinen. Z. f. pr. Geol. 1917. S. 49.

[2] K. Hümmel. Die Entstehungsweise der Eisenmanganerze im Zechsteine von Spessart und Odenwald. Glückauf 1924. S. 765.

вальда и Спессарта (особенно месторождения Bieber в Спессарте). Эти месторождения залегают под водонепроницаемым покровом нижнего пестрого песчаника и содержат много тяжелого шпата, а также плавиковый шпат, руды Cu, Zn, Co, Ni и много As. Марганец мог иметь здесь происхождение из восходящих растворов. Эти руды обязаны своей окисленной формой несомненно опускающимся растворам выветривания. Скопление чистых окислов марганца в других местах юго-западного цехштейна должно быть отнесено исключительно за счет действия выветривания. Марганцевые руды, встречающиеся в виде жил в порфире формации красного лежня, происходят, вероятно, тоже из цехштейна. Работы Jahn [1] показали, что порфиры находились уже в первой стадии выветривания, когда марганцевые руды отлагались в их трещинах. Разрушение залегающего сверху цехштейна послужило источником растворов, которые проникали сверху в порфир, тоже находившийся уже в начальной стадии выветривания. Но, очевидно, что и здесь этому предшествовал привнос марганца в известняк цехштейна при помощи поднимающихся растворов. Этим объясняется, что жилы марганцевых руд встречаются обычно в тех же областях и даже в тех же трещинах, по которым пронизывают порфир жилы тяжелого шпата и плавикового шпата. Эти более древние жилы являются путями, по которым проникали прежние термальные растворы, действовавшие метасоматически на породы цехштейна. У Kamsdorf мы еще и сейчас видим, как сульфидно-баритовые жилы (содержащие здесь медные и железные руды) пронизывают красный лежень, образовав над ним в цехштейне массы содержащих марганец железных руд. Тюрингенские марганцевые руды незначительны по своему количеству, но очень чисты и идут, поэтому, в основном, больше на нужды химической, чем железной промышленности.

В заключение упомянем еще о нескольких европейских месторождениях, которые, хотя и не имеют особого экономического значения, но представляют интерес с геологической точки зрения. Месторождения Бельгийских Арденн и Ciudad Real в Испании являются особыми формами месторождений выветривания. Арденнские руды встречаются в глубокой области выветривания богатых марганцем фиолетово-красных силурийских сланцев, которые, очевидно, следует считать ископаемыми аналогами современных красных глубоководных глин. Там, где на плоских возвышенностях Арденн эти глины подвергались очень сильному выветриванию, они превратились в вязкую красную глину, в которой содержащийся в ней марганец собран в конкреции, имеющие величину от человеческой головы до ореха и обладающие часто причудливой формой. Или же он образует прослои, заключенные между отдельными, неплотно прилегающими слоями сланца. Совершенно таким же образом встречаются железные руды в Hunsrück, в глине, обра-

[1] H. Jahn. Äussere Gangmetasomatose und Genesis der Thüringer Manganerzgänge. Jahrb. Preuss. Geol. L.-Anst. 1924. S. 98.

зовавшейся при выветривании девонских сланцев. Krusch [1], первый описавший эти арденнские месторождения, назвал их, поэтому, марганцевыми рудами типа Hunsrück. Руды Ciudad Real представляют собой скопления окиси марганца по склонам разрушающихся базальтовых гор. Ближе к базальту преобладают железные руды, которые очень похожи на руды Фогельсберга, добываемые открытыми работами во многих местах. Несколько дальше от базальта, в красноватой глине, залегают марганцевые руды в форме желваков и прослоев. Силикатно-карбонатные руды того же типа как и руды, добываемые в более крупном масштабе в Бразилии, встречаются в Европе в Карпатах. Здесь тоже для разработки годны только окисленные массы на выходах месторождений. Известны два совершенно аналогичных друг другу месторождения у Macskamezö у юго-восточного подножья Высокой Татры и близ Alseo Szolsva в северо-восточном Зибенбюргене.

Марганцевые руды с радиоляритами и происшедшими из этих последних кремневыми сланцами встречаются в Европе в различных стадиях диагенеза и метаморфизма. В юрской формации, у Cevljanovic в Боснии, встречаются тонкие, чередующиеся отложения радиолярита и марганцевой руды. Особенно богаты те зоны этих чередующихся отложений, в которых радиоляриты разрушешены сдвигами, изломаны и сцементированы богатой марганцевой рудой в виде брекчии. Также образовались маломощные марганцевые руды, обнаруживающие более сильные диагенетические изменения; эти руды встречаются во многих местах в кульмском кремнистом сланце северо-западной Германии, в некоторых местах, например в Kellrwald, они разрабатываются. Сходны с ними и марганцевые руды округа Huelva в Испании, обнаруживающие уже явные следы метаморфизма. Еще сильнее метаморфизм в месторождении Аверсерской долины в Швейцарии и в Oberhalbsteintal. Они принадлежат к области распространения юрских зеленых сланцев и следовательно, несмотря на значительный метаморфизм, вызванный альпийским горообразованием, они довольно молоды. Часть руды образует полианит (тетрагональный MnO_2). Кроме того, здесь образовались марганцевый эпидот, родонит и водный силикат марганца. У Starler'a в Аверсерской долине сильнее, чем перекристаллизация, заметно тектоническое расплющивание. Месторождение сопровождается известковым сланцем, тальковым сланцем, тематитовым кварцитом и железно-слюдяным сланцем. Руда состоит в основном, из гаусманнита, т. е. Mn_3O_4. Возможно, что мы имеем здесь дело со спрессованной формой месторождения марганцевых руд, образовавшегося благодаря контактному метасоматозу. Такой тип образования принимается и для богатых гаусманнитом руд Langbana в Швеции и для других месторождений Скандинавии.

Мировая продукция марганца составляла в 1925 г. 2,7 млн т.

---

[1] P. Krusch. Die Manganerzlagerstätten Belgisch Luxemburgs. Mon. Ber. D. Geol. Ges., 1915, S. 204.

Из них 31% был добыт в Индии, 19% в СССР, 15,5% в Африке и 11,4% в Бразилии.

* Мировая добыча марганца в 1933 г. составляла 1 800 000 метр. *т*, из них на долю СССР приходится 1 040 000 *т*, Индии — 221 800 *т*, Золотого Берега 269 383 *т* и Кубы 90 652 *т*.*

Наибольшая по количеству часть марганца употребляется в железной промышленности для облагораживания стали. При этом к железу добавляется значительно большее количество марганца (большею частью в виде ферромарганца), чем его оказывается позднее в стали. Значительная часть добавленного марганца выгорает при бессемеровании и отходит в виде пыли перекиси марганца. Железная промышленность потребляет 90—95% всей мировой продукции марганца.

Другой областью применения марганца является химическая промышленность. Здесь он употребляется как важный источник кислорода либо непосредственно для получения кислорода или для производства марганцевокислого калия, действующего, благодаря отдаче кислорода, как дезинфекционное средство, либо косвенно при производстве хлора и брома.

Довольно значительные количества перекиси марганца употребляются для производства элементов Лекланше и сухих батарей для карманных фонарей. И, наконец, красивый цвет силикатов и боратов марганца используется в стекольной и эмалевой промышленности.

3. Никель

Геохимическое положение никеля, так же как и марганца, определяется их близким родством с железом, но характер отношения никеля к железу совершенно иной, в некотором отношении прямо противоположный характеру отношения марганца к железу. Если марганец концентрируется вместе с окислами железа высшей степени, а именно с Fe_2O_3, то никель особенно ассоциируется с соединениями железа, свободными от кислорода, т. е. с металлическим железом и с сернистым железом. Соответственно с этим марганцем наиболее богаты соединения железа остаточной кристаллизации, а никелем — соединения железа первичной кристаллизации. Это очень ясно выражено в распределении никеля в глубинах земли. Железное ядро содержит в 500 раз больше никеля, чем силикатная оболочка, и в сульфидной зоне, которая в большей своей части (наряду с окислами) состоит из сернистого железа, будет всегда содержаться больше никеля, чем в силикатной оболочке (соответственно со всегда значительным содержанием никеля в выделившемся магматическом магнитном колчедане). Никель имеет общее с двухвалентным железом изоморфное сродство с магнием, особенно в силикатах. Мы находим это сродство уже у марганца, но, в то время как марганец входит больше в метасиликаты, никель

явно предпочитает ортосиликаты. Марганец входит в пироксены, никель — в оливин. Но так как, в среднем, пироксены содержат больше изоморфного железа, чем оливин, и так как содержание магния в пироксенах ниже (благодаря тому, что в их составе, наряду с метасиликатом магния, принимает участие и метасиликат кальция), то получается, что в основных силикатных породах, изоморфно примешанный к ним никель больше связан с магнием, чем с железом. При разделении основных силикатных расплавов на перидотит (оливиновая порода) и пироксениты, перидотиты, на что особенно указывает Vogt[1], содержат больше никеля, чем пироксениты, а пироксениты больше железа, чем перидотиты. Это относится, разумеется, только к силикатной части этих пород. Содержащийся в них, наряду с силикатами, магнитный железняк может значительно преобладать в перидотитах.

В противоположность марганцу, халькофилия никеля больше, чем железа. Если в магме происходит отделение сульфидного расплава, то почти весь никель переходит в этот, отделяющийся до застывания в виде жидкой фазы, расплав, и содержание никеля в таких магматически выделившихся массах магнитного колчедана достигает 2—5%. Массы никелево-магнитного колчедана образуют наиболее значительную группу промышленных месторождений никеля.

Сильной халькофилией никеля обусловлено и то обстоятельство, что в незначительных остатках сульфидов, которые еще присутствуют в магме ко времени начала главной кристаллизации, и которые концентрируются в виде гидротермальных выделений сульфидов лишь в последних фазах остаточной кристаллизации, никель играет довольно значительную роль. Сульфиды никеля являются в некоторых гидротермальных сульфидных месторождениях весьма распространенными и важными в промышленном отношении минералами. Они встречаются здесь почти всегда вместе с кобальтом, притом частью самостоятельно, а частью в смеси с серебряными рудами, а иногда и со свинцовым блеском и цинковой обманкой. Никеле-кобальтовые рудные жилы были одним из старейших источников получения этих элементов, которые обязаны своими названиями именно нахождению в этих жилах. Прежде чем было найдено применение для этих руд, которые по цвету, блеску, твердости и весу так сильно походили на руды применявшихся тогда 7 металлов (Au, Ag, Cu, Fe, Pb, Sn, Hg), но не содержали ни одного из них, их считали обманом насмешливых горных духов — «никелей» и «кобольдов». Не имевшая раньше применения цинковая обманка получила свое название за то, что, хотя она и совершенно рудоподобна, т. е. имеет полуметаллический блеск, она рассматривалась также, как обман горных духов.

Еще сильнее халькофилии никеля и его склонности образовывать сульфиды — его склонность к образованию арсенидов. В сульфидных рудных жилах большая часть содержащегося в них никеля

[1] J. H. L. Vogt. Nickel in Igneous rocks. Econ. Geol. 1923, p. 307.

представлена в виде арсенидов (красный никелевый колчедан — NiAs, белый никелевый колчедан — $NiAs_2$, герсдорфит NiAsS). Сильным сродством никеля к мышьяку объясняется своеобразное месторождение никелевых руд, описанное Gillmann [1] в серпентине Малаги. Месторождение красного никелевого колчедана имеет там такой характер, что возникает предположение о магматическом выделении арсенида никеля из серпентинизированной теперь оливиновой породы. Небольшого содержания мышьяка в магме оказалось, вероятно, достаточно, чтобы связать с собою весь содержавшийся в жидком расплаве никель, так что при застывании легкоплавкая никелевая руда, сконцентрированная в отдельные гнезда, застыла последней, в виде остаточной магмы.

При выветривании никель обнаруживает поразительную склонность к образованию коллоидных гидросиликатов, которые очень трудно растворимы и, благодаря этому, задерживаются в виде нерастворимого остатка на месте выветривания содержащих никель пород. Эти силикаты представляют собой обычно смеси гелей силикатов Ni и Mg или гелевидные соединения типа гарниерита; встречаются также адсорбции коллоидного силиката никеля на кристаллизованных тонколистоватых силикатах магния (шухардит). Образование их было подробно описано Ph. Krafft [2], и экспериментально проверено A. Schornstein [3]. Силикаты никеля встречаются не только в таких местах, где на глубине имеются сульфидные руды магматического или гидротермального происхождения, но образуются очень часто также и при выветривании содержащих никель оливиновых пород. А так как они остаются на месте в виде остатка от выветривания, то довольно значительная концентрация никеля наблюдается в коре выветривания даже очень бедных никелем оливиновых пород. До собственно выветривания, часто и отдельно от него, задолго до обнажения путем денудации, происходит гидратация оливина — его серпентинизация. Концентрация никеля еще не связана с этой серпентинизацией, при этом, напротив, как это недавно удалось установить американским исследователям [4], часто происходит потеря никеля. Только после разрушения серпентина, после обильного образования магнезита и коллоидной кремнекислоты и растворения этих последних поверхностными водами, остается красная пенистая, состоящая из кварца и железных окислов масса выветривания, в которой тонко распределены интенсивно зеленые силикаты никеля в форме гнезд и прожилков, так что масса содержит 1—3%, а иногда и до 5% Ni, и является тогда полезной никелевой рудой. Нередко верхние части серпентина бывают

[1] F. Gillmann. Notes on the ore deposits of the Malaga serpentins Inst. Min. Met. London 1896.

[2] Ph. Krafft. Genetische Beziehungen des dichten Magnesits zu den Mineralien der Nickelsilikatgruppe. Arch. f. Lag.-Forsch., H. 20, 1913.

[3] A. Schornstein. Die Rolle kolloider Vorgänge . . . auf den Lagerstätten der Hydrosilikatischen Nickelerze. Abh. z. pr. Geol. Bd. 9.

[4] Ross, Shannon and Conyer. The Origin of Nickelsilicates at Webster. Econ. Geol. 1928, p. 528.

пропитаны нисходящими растворами силикатов никеля. Месторождения выветривания силикатов никеля являются важным источником получения этого элемента.

Где остается никель при дальнейшем выветривании, как он транспортируется в море и снова осаждается, еще совершенно неизвестно. Мы должны помнить, что основные, содержащие никель изверженные породы, занимают очень незначительную часть земной поверхности, и что продукты их выветривания существуют в виде коллоидных растворов и имеют чрезвычайно сильную склонность к адсорбции. Как значительная часть калия задерживается на своем пути от выветривающихся калийных пород до морских отложений соли (так что отношение Na : K в морской воде сильно отличается от того же отношения, взятого в сумме всех пород), так и никель, только еще в значительно меньшей степени, будет содержаться в осадках, в массе которых он может совершенно теряться. Лишь там, где он осаждается в несколько больших количествах и где имеется возможность более точно установить количественно его содержание, нам кое-что становится известным о его нахождении.

Такой случай имеет, например, место в мансфельдском медистом сланце, являющемся осадочной породой, образовавшейся в морской воде, застоявшейся на большой глубине, при недостаточном доступе воздуха. В этой осадочной породе сконцентрированы значительные массы тяжелых металлов в форме сульфидов. Преобладающим сульфидом является сульфид меди, который и добывается из этого глубоководного осадка, пронизанного битуминозным шламмом, образовавшимся в результате гниения. Наряду с медью, в выплавленной из этой породы «черновой меди» были обнаружены еще многие другие металлы. «Черновая медь» содержит, наряду, примерно, с 60% Cu, еще и 0,18—0,26 Ni. Так как медистый сланец содержит в среднем 2% Cu, то эта цифра соответствует содержанию 0,006—0,009% никеля в сланце, т. е. такому незначительному количеству, которое указывает на безнадежность нахождения тонко распределенного никеля в других осадочных образованиях, менее благоприятных для его концентрации.

Месторождения никелевых руд

Основываясь на геохимическом поведении никеля, мы можем предполагать существование трех типов его накоплений: 1) магматические диференциации содержащих никель магнитных колчеданов в основных изверженных породах; 2) гидротермальные выделения сернистых и мышьяковистых никелевых руд в виде заполнения трещин и пропитывания водопроницаемых пород и 3) силикаты никеля в коре выветривания бедных никелем оливиновых пород или образовавшихся из этих последних серпентинов. От рассмотрения месторождений второго типа мы можем здесь отказаться. В гидротермальных сульфидно-мышьяковистых месторождениях, в еще большей степени чем Ni, сконцентрирован всегда Co, так что все такие концентрации металлов будет правильнее назвать содержащими

никель месторождениями кобальта. Оба другие типа имеют очень широкое мировое распространение. Существуют десятки месторождений габбровых пород, которые содержат небольшие количества никеленосного магнитного колчедана. Но только одно из них имеет значение для мирового хозяйства, а именно мощное месторождение никелево-магнитного колчедана Sudbury в Канаде, продукция которого составляет более $^5/_6$ всей мировой добычи. Кроме того, никелево-магнитный колчедан добывался временами из многочисленных небольших (очень хорошо изученных научно) месторождений южной Норвегии. Очень маленькое месторождение этого типа известно также в Германии у Sohland, к югу от Bautzen. Месторождения силикатов никеля тоже известны в большом количестве, но только одно из них имеет значение для мировой промышленности — это месторождение на о. Новая Каледония. До открытия никелево-магнитных колчеданов Sudbury оно являлось даже важнейшим поставщиком никелевых руд для мировой промышленности. К месторождениям силикатов никеля относится также и важнейшее (теперь не разрабатываемое) месторождение никеля Германии — месторождение Frankenstein в Силезии. О соотношении между месторождениями по их величине можно судить по тому, что в Канаде было добыто 30 000 *т*, в Новой Каледонии 3 000, в Норвегии, при благоприятной коньюнктуре, 600 *т*, и во Frankenstein, во время наиболее интенсивной разработки месторождения, 150 *т*. К этому нужно еще добавить несколько десятков тонн никеля, содержащегося в германских кобальтовых рудах, вроде встречающихся близ Шнееберга в Рудных горах и 30—35 *т* никеля из мансфельдского медистого сланца.

* Мировая добыча никеля в капиталистических странах в 1934 г. составила 74 804 *т*. (в Канаде добыто 64 344, в Новой Каледонии 5 500(в Греции 1 460, в Индии 130 и в Норвегии 1 092 *.

Месторождение никелево-магнитного колчедана Sudbury[1] разрабатывается с 1885 г. На севере и северо-западе от г. Sudbury, на докембрийских пластах залегает мощный покров изверженных пород, имеющий 60 *км* в длину и 25 *км* в ширину, являющийся, однако, интрузивным, т. е. более молодым, чем покрывающие его пласты, что видно из того, что он проникает в эти последние апофизами. Он имеет мощность в несколько сот метров. Он состоит в своем висячем боку из очень тонкозернистого гранита, содержащего 67% SiO_2, и постепенно переходит по направлению к лежачему боку в норит, содержащий всего 55% SiO_2. Руда распределена в нижней части норита в небольших гнездах, но образует в этой форме лишь около $^1/_2$% всей массы горной породы. Но там, где норит врезается в подстилающие крутостоящие пласты первозданных пород он становится сильно основным и содержит тогда довольно большие неправильные массы никелево-магнитного колчедана. Норитово-гранитный покров

[1] O. Stutzer. Die Nickelerzlagerstätte bei Sudbury in Kanada. Z. f. pr. Geol. 1908. A. P. Coleman. The Nickel Industry. Department of Mines. Ottawa 1913.

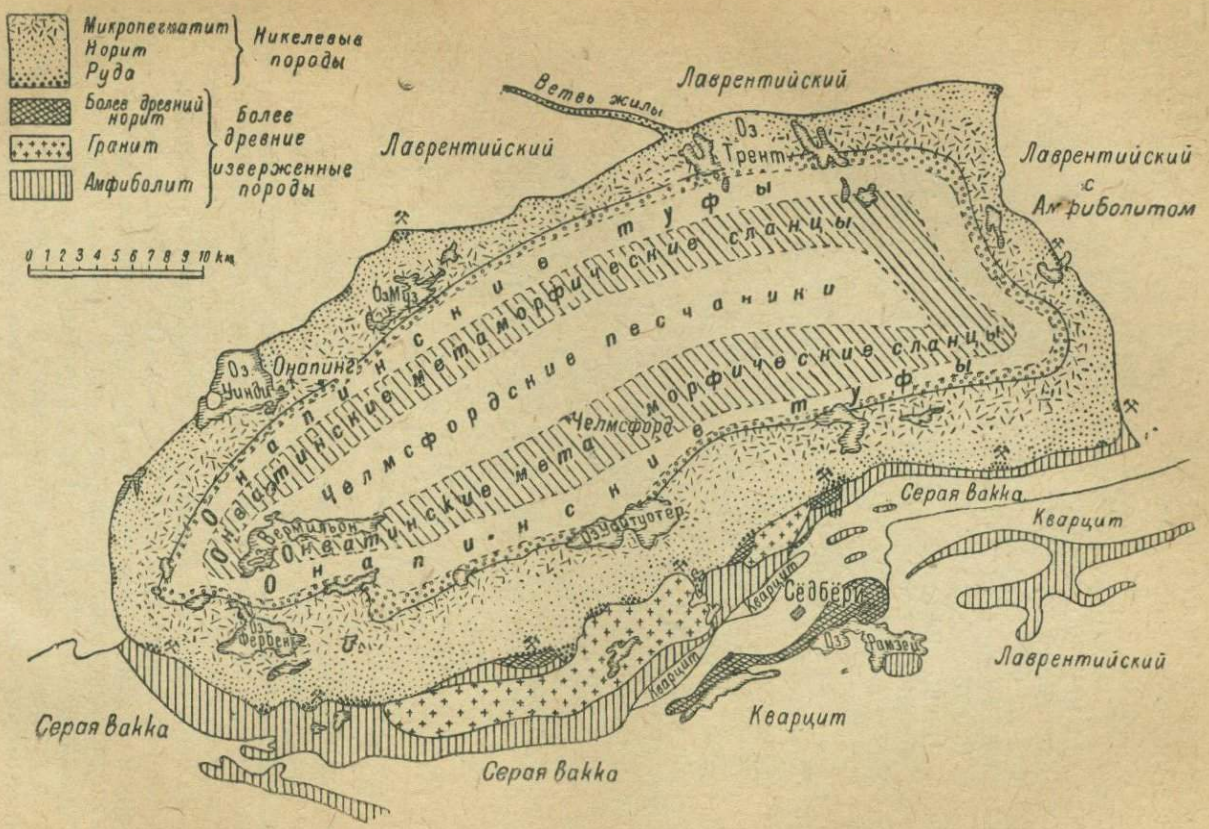


Рис. 52. Эскизная карта месторождения никелевых руд Sudbury.

сложен в большую плоскую мульду, образующую кольцеобразный выход, шириной в 2—6 *км*, причем отдельные рудоносные его части неправильно распределены по внешнему краю кольца (рис. 52). Количество руды, добываемой в различных рудниках очень различно, но значительно более богат рудой Creighton-Mine — самый крупный никелевый рудник на земле, добывающий почти половину продукции всего округа. Магнитный колчедан содержит, кроме того, наряду с никелем еще и довольно значительное количество меди, содержание которой в нижних частях норита почти достигает содержания никеля, а в верхних частях даже значительно превышает его. При этом магнитный колчедан содержит еще, хотя и очень мало (около $^1/_{50}$ содержания никеля) кобальта и очень незначительные количества платины. Выплавленные сернистые Ni и Cu, содержат платину в количестве 14 *г/т*.

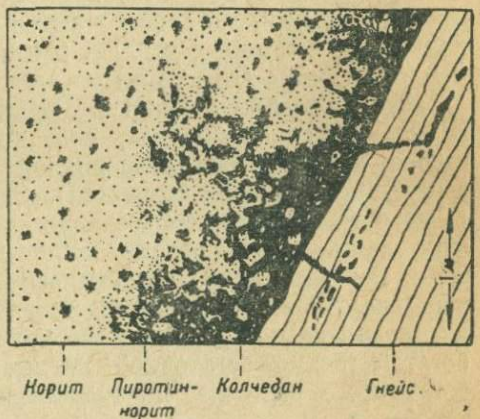


Рис. 53. Разрез через деталь рудника Meikjärgrube в Норвегии.

Под микроскопом видно, что магнитный колчедан застыл позже, чем силикаты, которые им отчасти сильно поглощены. Кроме того, авгит превращен в роговую обманку, а полевой шпат в эпидот и цоизит. В связи с дифференциацией магмы в Sudbury и во всех других месторождениях никелево-магнитного колчедана имели место значительные изменения руды благодаря действию водных, по всей вероятности перегретых, послевулканических растворов. Благодаря этим растворам образовались так называемые «offsets» — довольно большие плотные массы руды, встречающиеся не только на границе норита, но и на некотором расстоянии от нее, в подстилающих пластах (сравни рис. 53, изображающий аналогичное месторождение Норвегии). Значительная часть руды добывается из таких «offsets». Часть их явно моложе норита, что видно из того, что около них рудой пронизаны также жильные диориты, которые, в свою очередь, пронизывают по трещинам норит. Часть этих «offsets» содержит вместо магнитного колчедана бедный никелем серный колчедан (переход к интрузивным колчеданным месторождениям, см. ниже) или же много свинцовых и цинковых руд (переход к контактовым месторождениям цинковой обманки).

По сравнению с канадским месторождением, месторождения никелево-магнитного колчедана южной Норвегии совсем незначительны, но все же известно свыше сорока отдельных габбровых и гранитных штоков, содержащих никелево-магнитный колчедан. Диаметр отдельных массивов колеблется между 1—2 *км* и 100 *м*.

Экономическое значение этих месторождений благодаря этому, конечно, очень снижается, но зато в этих случаях можно научно изучить развитие различных типов месторождений.[1] Чем выше содержание Mg в окружающей породе, тем выше содержание Ni в выделившемся из нее магнитном колчедане. Местами этот последний содержит 7—8% Ni. Меньше всего никеля содержится в таком магнитном колчедане, который выделился из больших массивов норита, богатых полевым шпатом, например у Klefva и Erteli. Содержание кобальта здесь выше, чем в Канаде. Отношение Ni : Co равно, примерно 12 : 1. Содержание меди в магнитном колчедане совершенно не зависит от содержания никеля и составляет во всех месторождениях около 2%. Следует отметить, что иногда среди магнитного колчедана встречаются включения кристаллов серного колчедана, в которых кобальт и никель сконцентрированы в обратном отношении (Ni : Co часто равно 1 : 12).

Месторождение Sohland в Германии, расположенное у истоков Шпрее к югу от Bautzen, связано не со штокообразной массой габбро, но с жилой габбровидной породы — протеробазом (диабаз с первичной роговой обманкой). Здесь особенно резко видна связь руды с трещинами, образовавшимися после затвердения, и, вероятно лишь после послевулканического метаморфизма горной породы. Вероятно руды, державшиеся у зальбанда круто стоящей жилы, образовались не на месте своего нахождения, но выделились на более значительной глубине из магмы, и затем поднялись, в виде богатой газами остаточной магмы, и сильно концентрированного остаточного раствора, по трещинам только что изверженных протеробазов.

Никелевые силикаты Новой Каледонии[2] связаны с очень распространенными на этом острове серпентиновыми массивами молодого (послемелового) возраста, занимающими площадь около 6 000 *км*². Серпентины покрыты ярко-красными глинистыми продуктами выветривания; на границе глины и серпентина, содержащееся в этих последних железо сконцентрировано в многочисленных трещинах и трещинках, заполненных зеленым гидросиликатом никеля, образуя большие годные для разработки массы породы, содержащие 3—5% никеля. Кобальт, содержавшийся в серпентине наряду с никелем, образует в глине полосы и желваки окиси кобальта и марганца. Кроме того, в глине заключены большие глыбы хромистого железняка, выделившегося раньше в виде отдельных шлиров из серпентинизированной теперь оливиновой породы.

* Значительные месторождения никелевых силикатов известны также в СССР (на Урале — в Уфалейском и Халиловском районах) *.

---

[1] J. H. L. Vogt, Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiationsprozesse. II. Nickelsulfiderze. Z. f. pr. Geol. 1893, S. 125.

[2] E. Glasser. Rapport au ministre des colonies sur les richesses minerales de la Nouvelle Caledonie. Ann. d. mines 1903 et 1904.

В Frankenstein в Силезии[1] кора выветривания серпентина более кремниста и состоит из скопления пенистых обломков кварца, которая содержит много пылевидной красной железной охры. Через эту «красную породу» и залегающие непосредственно под ней серпентины тянутся зеленые жилки силикатов никеля и магния и вверху редкие, а ниже более обильные, белые жилы и обломки жил магнезита. Эти породы разрабатываются вплоть до минимального содержания Ni в 1—2%. В предыдущие столетия здесь встречалось много, высоко ценимого как полудрагоценный камень хризопраза (халцедона, окрашенного примесью силикатов никеля в зеленый цвет). Химические процессы образования магнезита и силикатов никеля подробно описаны Ph. Krafft (l. c.), а коллоидно-химические W. Schornstein (l. c.).

4. Кобальт

Геохимическое положение кобальта, по своему существу, очень близко к положению никеля, но по степени сильно отличается от этого последнего. В метеоритах Co является самым распространенным после Fe и Ni металлом и, однако, содержание Co в нормальных метеоритах составляет лишь $^1/_{12}$ содержания Ni, в богатых никелем атакситах даже всего $^1/_{22}$, а в палласитах $^1/_{18}$, отсюда мы можем себе представить количество кобальта, содержащееся в железном ядре земли. О содержании кобальта в окисно-сульфидной зоне мы можем судить по отношению Co : Ni в выделившихся из магмы никелево-магнитных колчеданах, где оно равно, примерно, 1 : 15. В содержащих никель оливиновых породах и серпентинах, в которых Ni и Co изоморфно связаны в виде силикатов, с силикатами магния это отношение равно даже 1 : 20 и до 1 : 50. При выветривании этих последних пород Ni и Co разделяются, причем происходит значительная концентрация никеля в виде водного силиката, который выделяется непосредственно в выветривающейся породе, хотя все еще в смеси с большим количеством водного силиката магния, в то время как кобальт мигрирует в виде коллоидной окиси, вместе с коллоидами окиси марганца, и выделяется лишь на некотором расстоянии. Так, например, по близости от описанных (стр. 223) месторождений силикатов никеля, добывается значительное количество содержащей кобальт землистой окиси марганца — так называемого асболана.

Разбирая геохимию никеля, мы упоминали, что небольшой остаток этого металла входит не в выделившиеся магматически сульфиды (а при недостатке серы, и не в кристаллизующиеся первыми ортосиликаты), но переживает первичную, а затем и главную кристаллизацию, чтобы снова обнаружиться лишь в гидротермальной фазе остаточной кристаллизации. Кобальт вступает на этот путь еще гораздо охотнее, чем никель, а когда в остаточных растворах

[1] F. Beyschlag u. P. Krusch. Die Erzlagerstätten von Frankenstein u. Reichenstein. Abh. Preuss. Geol. L.-Anst. Heft 73, 1913.

содержится много мышьяка, то в гидротермальных «кобальто-никелевых жилах» кобальт значительно преобладает над родственным ему металлом. В кобальтовых фальбандах в Modum кобальта содержится даж в 13 раз больше, чем Ni, поэтому экономически значительные месторождения кобальта мы будем встречать только в гидротермальных жильных месторождениях.

В общем, значительная часть кобальтовых руд добывалась всегда только как побочный продукт при добыче серебра. Богатые кобальтом рудные жилы в большинстве случаев довольно богаты серебром или ураном и радием, и в основном, разрабатываются именно из-за этих последних металлов. Это объясняется существовавшим до последнего времени (до введения наряду с никелированием и кобальтирования железа) небольшим спросом на кобальт. Он шел почти исключительно для приготовления смальты, темно-синего силиката кобальта, применявшегося в виде стекла для художественных изделий, или в виде порошка как краска. Кобальт часто применялся, применяется и теперь для получения синих глазурей на керамических изделиях, поэтому для удовлетворения мировой потребности в кобальте, почти всегда хватает его содержания в кобальто-серебряных жилах, а последнее время и в кобальто-урановых жилах. Лишь иногда разрабатывались месторождения чистого кобальта, когда условия разработки и нахождение их были особенно благоприятны, как, например, кобальтовый фальбанд в Modum, имеющий 10 *км* в длину.

Месторождения кобальтовых руд

Самым значительным месторождением кобальта, господствующим в течение последних десятилетий на мировом рынке, является месторождение Cabalt-City в Онтарио. Этот район расположенный у оз. Tamiskaming, был открыт в 1903 г. и долгое время являлся крупнейшим мировым поставщиком серебра. Рудные жилы имеют здесь лишь незначительную мощность, равную 2—3 *см*, и простирание, равное, в среднем, только 30 *м*. Древнейшей составной частью их всегда является кобальтовый блеск (CoAsS), за которым следует шпейсовый кобальт ($CoAs_2$) и небольшое количество красного никелевого колчедана (NiAs) и хлоантита ($NiAs_2$). После образования этих минералов, наступило сжатие, благодаря которому в руде образовались повсюду трещины, заполнившиеся серебряным блеском (Ag_2S), самородным серебром, самородным висмутом, сурмянистым серебром (Ag_3Sb) и т. п. В лучшие свои времена руда содержала в среднем 5% Ag. Вывоз кобальта из Канады составлял в 1925 г. около 160 *т* металла, 280 *т* окиси, 130 *т* солей. После 1925 г. продукция Cobalt-City была превзойдена богатыми кобальтовыми рудами, добываемыми в качестве побочного продукта при разработке имеющих мировое значение жил урановой руды из Катанги (в Бельгийском Конго). Уже в 1925 г. там было получено 360 *т* металлического кобальта.

Очень похожи на это месторождение, хотя и значительно более бедны серебром и кобальтом лучшие германские жилы кобальтовых

руд у Шнееберга в Саксонских Рудных горах. Последовательность и относительное распространение руд здесь почти такие же. Висмута здесь встречается еще больше. Жильная порода состоит не исключительно из известкового шпата, как в Канаде, но в значительной степени и из кварца и халцедона. Раньше, когда работы велись еще в зоне цементации, содержание серебра было и здесь довольно значительным. Существует предание, что в 1474 г. саксонский курфюрст Фридрих, при посещении одного из шнеебергских рудников, обедал, сидя на глыбе чистого серебра, весом в 400 центнеров. Встречающийся вместе с кобальтом, в несколько большем количестве чем в Канаде, никель, способствовал изобретению в Шнееберге сплава аргентана. Таким образом в горной промышленности Шнееберга можно различить 4 периода расцвета, из которых наиболее старый связан с добычей серебра, второй — кобальта, третий — никеля и четвертый и наиболее молодой — висмута. Месторождения Аннаберг родственны шнеебергским, а урановосные и богатые висмутом жилы Johanngeorgenstadt'a и Joachimsthal'a тоже очень близки им по содержащимся в них минералам. Все эти месторождения расположены по соседству с большим гранитным массивом верхних Рудных гор.

Месторождением кобальта, не содержащим сколько-нибудь значительных количеств серебра, является кобальтовый фальбанд в Modum в южной Норвегии. Фальбандом называют породу, слабо пропитанную рудой, которую можно добывать целиком и уже затем отделять от нее, при помощи промывки, руду. Название это происходит от обычного блекло- (по-немецки fahl) желтого цвета, который окисленные сульфиды придают коре выветривания в месте выхода рудоносной породы. В Modum кобальт встречается рассеянным в породе в форме кристаллов кобальтового блеска, имеющих величину от просяного зерна до горошины. Только 3% всей массы породы может быть использовано в качестве бедной подлежащей обогащению руды, и из этой последней, в результате промывки, удается извлечь всего 3% CoAs, но, несмотря на это, 100 лет тому назад это, теперь заброшенное, месторождение деятельно разрабатывалось. В 1838—1839 гг. было добыто 3 106 центнеров отмытой руды. В 1927 г. продукция Канады составляла 400 *т*, а Бельгийского Конго — 360 *т*. По сравнению с этими цифрами, продукция других месторождений ничтожна.

5. Ванадий

Геохимическая роль ванадия еще мало изучена и несомненно очень сложна. В метеоритах он не играет никакой роли, и, поэтому, мы никоим образом не можем считать его сидерофильным. Но очень вероятно, что довольно значительное его количество содержится в окисно-сульфидной оболочке. V имеет большое сродство к сере и крупнейшие, из известных нам, концентраций ванадия состоят, в основном, из сульфида ванадия. Мы видели, что в окисно-сульфидной оболочке содержится, вероятно много,

Ti (в форме $FeTiO_3$), и что это соединение играет также довольно большую роль в ряду первичных кристаллизаций и притом в отделившихся в жидком состоянии окисленных рудах. Эти магматические выделения титанистого железняка, почти все без исключения богаты ванадием, так что недавно возникла даже мысль добывать ванадий из шведских месторождений титанистого железняка.

*В настоящее время из титанистых железняков некоторых уральских месторождений уже ведется с полным успехом извлечение ванадия. При переработке керченских бурых железняков также производится извлечение этого элемента *.

Следовательно, мы можем ожидать присутствие значительных количеств этого элемента также и среди окислов окисносульфидной зоны, поэтому Goldschmidt совершенно основательно причисляет ванадий к халькофильным элементам. Предпочтение, оказываемое ванадием титану, противопоставляет его в известном отношении фосфору, к которому он в других отношениях так близок. Бедные титаном магнитные железняки часто богаты фосфором, а богатые титаном — ванадием.

В главную кристаллизацию ванадий, конечно, не входит, но в пегматитовых и пневматолитических остаточных кристаллизациях, он, при случае, появляется снова, причем и здесь обнаруживается его связь с титаном. Фосфатовые пегматиты и апатитоносные оловорудные жилы бедны ванадием, но в титановых пегматитах и, особенно, в жилах Ti — Cu руд, стоящих на границе пневматолитических и гидротермальных образований, ванадий концентрируется в изобилии. В настоящее время большая часть ванадия добывается из области железной шляпы меднорудного месторождения Otavi в юго-западной Африке, где он содержится в виде моттрамита (ванадата Cu и Pb) и деклуазита (ванадата Pb — Zn). Хотя концентрация ванадия и образовалась здесь, в основном, в результате разрушения железной шляпы, однако, она является доказательством присутствия этого элемента в первичной руде. Ванадиевые минералы встречаются, по Schneiderhöhn [1], в карманах и пустотах доломита Otavi, заполненных рыхлым красным песчаником. Руда образует в этом песке желваки или же корки на стенках пустот и на заключенных часто в песке остатках доломита. Многочисленные пустоты, образовавшиеся благодаря выщелачиванию в доломите, редко достигают глубины больше 5 *м* и являются, следовательно, с геохимической точки зрения лишь очень незначительными концентрациями ванадия, если сравнить их с сульфидами ванадия в Minasragra в Перу. Но несмотря на это, в районе Otavi, за последнее время было добыто 40% мировой продукции ванадия, т. е. значительно больше, чем

[1] H. Schneiderhöhn. Das Otavibergland und seine Erzlagerstätten. Z. f. pr. Geol. 1929. S. 115.

в Перу. (Например, в 1924 г. в Otavi было добыто более 1 600 *т* V_2O_5, в то время как в Перу в 1926 г. было добыто 1 250 *т*).

Небольшие количества ванадатов встречаются также в железных шляпах других гидротермальных рудных месторождений, так например, ванадат свинца — ванадинит — является, с точки зрения коллекционера-минералога, довольно распространенным минералом многих окисленных зон. У Los Lamentos в Мексике на нижней границе железной шляпы иногда удавалось даже добывать значительные количества вульфенита (молибдата свинца) и ванадинита.

В настоящее время почти $^1/_4$ мировой продукции ванадия добывается из руд железной шляпы свинцово-цинкового рудника «Brokenhill» в Родезии (не смешивать со свинцово-цинковым рудником «Brokenhill» в Австралии, по имени которого был назван открытый гораздо позднее рудник в Родезии). Галмей (смесь карбонатов Zn и Pb с известью) содержит здесь 30% Zn, 8% Pb и 1% V. $^4/_5$ сульфидных руд не содержат ванадия и богаты свинцом, но остальная $^1/_5$ содержит 3,5% V_2O_5 и 8% Zn.

Метасоматическим аналогом жильных месторождений ванадия в известняке является, может быть, недавно открытое Тюя-Муюнское[1] месторождение в Туркестане, но, с другой стороны, оно, возможно, соответствует метасоматическому известковому образованию упоминаемых ниже месторождений карнотита, которые обязаны своим происхождением не матматическим термальным растворам, но растворам выветривания.

Что происходит при продолжающемся выветривании с ванадием, содержащимся в первичных кристаллизациях и в довольно редких содержащих ванадий остаточных кристаллизациях, — нам пока неизвестно. Три раза внезапно мы снова встречаемся в осадочных породах с этим элементом: при выделении окисленных железных руд, при скоплении продуктов гниения органического вещества и при адсорбции сравнительно сильно концентрированных растворов выветривания в осадочных породах засушливых районов.

Из железных руд ванадий концентрируется в богатых фосфором железных осадках. Таким образом, оба эти гомологичные элемента встречаются в области выветривания вместе. Значительное количество ванадия встречается, например, в минеттовых рудах Лотарингии; большинство дерновых руд тоже, обычно, сравнительно богато ванадием. Высокое содержание ванадия в морских органических скоплениях можно объяснить тем, что некоторые животные, при построении своего органического вещества, охотно заменяют часть фосфора ванадием. Мы знаем, например, что в крови некоторых голотурий может содержаться не менее 18,5% V_2O_5. При гниении живых существ даже значительно менее богатых ванадием, фосфор, в виде фосфористого водорода, уходит

[1] А. Ферсман и Д. Щербаков. Тюя-Муюнское месторождение радиевых руд в Фергане.

в воздух (гниющая рыба пахнет PH_3). Содержащийся в организмах, в небольших количествах, как заместитель фосфора, ванадий концентрируется. Так, мы находим поразительно много V_2O_5 в золе многих, особенно тяжелых сортов нефти [1]. Богатый битумами медистый сланец средней Германии (подробнее см. в главе о Cu), содержит 0,04% ванадия; к сожалению, он переходит при плавке в шлак и, поэтому, не может быть извлечен. Ванадий содержится также и в растениях (в протоплазме вместе с P?); процентное содержание V в золе большинства битуминозных сортов угля (именно бурого угля) значительно больше, чем это вытекает из «относительного распространения» этого элемента (0,016%).

В некоторых бурых углях Ю. Урала содержание ванадия достигает значительного процента при одновременном присутствии значительных количеств хрома, никеля, кобальта и германия.

Относительно образования уже неоднократно упоминавшейся величайшей в мире концентрации ванадия, стоявшей одно время во главе мировой продукции, т. е. месторождений Minasragra и Llacsacocha в Перу, нам известно очень мало. По Singewald и Miller [2] ванадий встречается здесь главным образом в виде сульфида (патронита). Он заполняет расщелину в горной породе, имеющую 90 *м* в длину и 9 *м* в ширину. Верхние 2,5 *м* заполнения состоят преимущественно из патронита и обломков окружающей породы, а нижние 6,5 *м* из чрезвычайно богатого серой асфальта и коксообразной массы. Органогенные вещества являются здесь главными спутниками ванадиевой руды. Асфальтовая часть («Quisqueit») и кокс очень богаты V_2O_5. Второе месторождение в Yauli состоит, по Hewett [3], из асфальтовых жил с богатым содержанием ванадия. Наконец, существует еще одно месторождение ванадия у Sincos, где ванадий хотя и встречается, по Schaller [4], в виде известкового фосфата ванадия (синкотит $V_2O_4CaOP_2O_5 5aq$), но располагается в интенсивно черных т. е. богатых организмами морских известняках и глинистых сланцах в виде желваков и заполнения небольших трещин.

В Аргентине известны асфальты, которые содержат только $^1/_2$% золы, но эта последняя на 20—45% состоит из V_2O_5. Мы имеем основание предположить, что месторождения ванадия Перу являются может быть продуктами естественного озоления (благодаря полному медленному окислению) богатых ванадием асфальтовых жил.

---

[1] De Golyer. The occurence of vanadium and Nickel in Petroleum. Econ. Geol. 1924, pp. 550-558.

[2] J. E. Singewald u. B. L. Miller. Prominent Mines of Junin. Peru. Eng. a. Min. J. **102**, 583, 1916.

[3] D. F. Hewett. Vanadium Deposits of Peru. Trans. Amer. Min. Inst. Febr. 1909, p. 29.

[4] W. Schaller. Vanadium at Sincos, Peru. Amer. Journ. Science ser. 5, vol. 8, 1924, p. 462.

Наконец, следует упомянуть еще об одном, третьем, типе концентрации ванадия в осадочных породах, основанном, вероятно, на адсорбции, так как в первичном своем состоянии эта концентрация лишь немногим превышает относительное распространение этого элемента. Мы можем обнаружить V_2O_5 в очень многих глинах и особенно в тех, которые образовывались в условиях сухого климата. Иногда относительно высокое содержание ванадия наблюдается в песчаниках засушливых областей. Это объясняется тем, что растворы, из которых глинистый, богатый железом, цемент песчаника адсорбировал ванадий, были сильно концентрированными. Такие месторождения можно разрабатывать, если содержащиеся в них тяжелые металлы концентрируются в виде отдельных желваков и корок на поверхности пластов. Во всяком случае их разработка может быть выгодной только в том случае, если в таких желваках концентрируется еще какой-нибудь другой ценный тяжелый металл. Такой случай имеет место в обширном районе в Колорадо, где яркокрасные песчаники юрской формации пронизаны ванадатом калия-урана — карнотитом $K_2O \cdot U_2O_3 \cdot V_2O_5 3aq$. До открытия богатых урановых месторождений в Конго наиболее богатые слои песчаника разрабатывались в большом масштабе в качестве комбинированной ураново-ванадиевой руды, несмотря на то, что среднее содержание карнотита, в наиболее богатых пластах, равнялось 1,8%. Карнотит встречается также в этих месторождениях сконцентрированным в отдельных остатках растений, заключенных в этих красных пластах. С этой точки зрения замечательно, что Schreiter [1] обнаружил высокое содержание ванадия в органических включениях, которые образуют часто центр светлозеленого пятна обесцвечивания в германском красном лежне.

6. Хром

В общих чертах геохимия хрома очень проста, так как вся его масса на 99,9% (т. е. почти исключительно) встречается в виде одного единственного минерала — хромистого железняка ($FeOCr_2O_3$). Этот минерал, с своей стороны, имеет очень ясно выраженный и ограниченный парагенезис. Он встречается всегда в чрезвычайно бедных кремнекислотой и богатых железом и магнием ортосиликатовых магмах, в оливиновых породах, которые, кроме оливина, содержат еще только авгит (очень часто чистый железо-магниевый авгит). Хром встречается почти исключительно только в тех породах, которые, согласно взгляду, изложенному на стр. 60, образовались благодаря опусканию продуктов первичной кристаллизации. Он является элементом первичной кристаллизации.

Хромистый железняк встречается в оливиновых породах либо рассеянным в виде резко образованных кристаллов (и тогда

[1] Schreiter. Ueber Vanadiumreiche Bleichungsringe und Bleichungszonen Centralbl. f. Min. 1925, S. 214.

обычно технически не пригоден для добычи), либо в виде неправильных шлировых масс, совершенно подобно содержащему никель магнитному колчедану, титанистому железняку и т. п., т. е. в такой форме, которая позволяет заключить об отделении расплава хромистого железняка до застывания силикатов. Опытным путем этот процесс еще не доказан и согласно с металлургической практикой для $FeOCr_2O_3$ мало вероятен.

О распространении хрома во внутренних частях земли нам известно немного. V. M. Goldschmidt считает хром литофильным. Он явно не сидерофилен, так как в метеорном железе нормального состава он с определенностью обнаружен не был. Но все же в отдельных метеоритах он был найден в количестве, в среднем, 0,06%, а в некоторых метеоритах (например, в метеорите Zacatecas) его содержание достигает даже 0,74%. Но в таких метеоритах он почти всегда встречается в виде включения сульфида хрома (добреелита $FeSCr_2S_3$). Следовательно, при недостатке кислорода обнаруживается ясно выраженная халькофилия этого элемента. Если мы допустим, что средняя оболочка земли является «окисно-сульфидной зоной», то мы с уверенностью можем допустить, что та часть этой зоны, которая состоит из окислов, в значительной своей части образована из хромистого железняка, потому что окись хромистого железа должна опускаться и скопляться под Sima совершенно так же, как это происходит с сульфидами первичной кристаллизации. Многие исследователи считают, поэтому, что средние части земных глубин образуют богатую железом силикатную зону («Fesima»), нижние части которой богаты никелистым железом («Nifesima»), а верхние — хромистым железняком («Crofesima») (сравни рис. 3 на стр. 27).

Происходит ли значительное отделение хрома в форме окисла из силикатного расплава, даже при условии очень высокого давления, еще достоверно неизвестно. Во всяком случае поразительно, что в эклогитах силикаты содержат очень много хрома. В этих породах, соответствующих в области высокого давления, перидотитам, очень распространены хромовый диопсид и хромовый гранат.

Силикаты, сопровождающие массы хромистого железняка, тоже обнаруживают заметное содержание хрома. Выделения богатой хромом шпинели образуют в таких случаях переходы между хроматом железа и аллюминатом железа — магния. Хромистый железняк ($FeOCr_2O_3$) и шпинель ($MgAl_2O_3$) совершенно изоморфны и, так же как и в хромовых квасцах, Al_2O_3 может в хромовых шпинелях широко замещаться Cr_2O_3.

Хромовая слюда, которая в сланцеватых серпентинах всегда в изобилии сопровождает хромистые железняки, объясняется, повидимому, вторичным проникновением хрома в окружающие силикаты при метаморфизме, вызванном давлением.

В земной коре хром является все же довольно распространенным элементом. При содержании его равном 0,033%, он стоит на

семнадцатом месте, поэтому мы встречаем его иногда и вне типичных форм его распространения. Следы содержания хрома в авгитах и биотитах встречаются также и в породах главной кристаллизации. Среди минералов остаточной кристаллизации хром был обнаружен только в некоторых турмалинах.

В зоне выветривания из хромистого железняка иногда образуется хромовая охра, но в общем хромистый железняк очень устойчив по отношению к разрушающему действию кислорода воздуха. При наличии тяжелых металлов хромовая кислота охотно соединяется с фосфатами тяжелых металлов. В крокоите мы имеем также самостоятельный хромат свинца. В осадочных породах хром так тонко распределен, что присутствие его нигде нельзя установить, за исключением таких продуктов естественного обогащения, как магнетитовые пески, гранатовые пески и разве еще биотитовые пески. Его невозможно также определить и в химических осадках (гипс, известняк, соль), но что растворы выветривания содержат следы хрома в форме хромокалиевой соли, видно из существования минерала тарапакаита (K_2CrO_4). Этот минерал встречается как редкость в пустынях высоких Анд, где благодаря чрезвычайно сильному и резкому испарению выделяются все растворенные в воде вещества, (даже нитраты, в других условиях никогда не выделяющиеся). Подробнее об этом см. «Азот» стр. 361.

Месторождения хромовых руд

Промышленная добыча хрома производится только из месторождений хромистого железняка, которые, как уже было указано, почти все принадлежат к одному и тому же типу. Годных для разработки месторождений хрома существует, в общем, больше, чем это требуется для удовлетворения мировой потребности в хромистом железняке. Это расхождение было бы еще больше, если бы хромистый железняк добывался только для получения хрома, идущего на производство хромистой стали и хромовых препаратов. Хромистый железняк, содержащий ± 50% Cr_2O_3 является, кроме того, еще и чрезвычайно огнеупорным материалом, и гораздо больше половины добываемого хромистого железняка употребляется при сооружении металлургических печей (горновые камни доменных печей). С другой стороны, действительно значительные месторождения хромистого железняка встречаются довольно редко. Обычно они представляют собою лишь многочисленные рассеянные в оливиновых породах и в происшедших из них серпентинах линзы и шлиры, содержащие по несколько сотен тонн руды. Такие небольшие месторождения, вроде распространенных в Македонии и встречающихся также в Силезии (Frankenstein, Grochau, Tampadel у Zobten) и в Штейермарке (например Kraubat), можно выгодно разрабатывать, когда дело идет об уже открытом гнезде, но они не выдерживают конкуренции, поскольку нахождение новых запасов руды всегда связано с повторной затратой значительных средств.

В СССР ряд месторождений хромистого железняка известен на Урале.

Самые значительные месторождения расположены близ Selukwe, в Родезии, в области тянущейся на протяжении многих сотен километров полосы сильно основных изверженных пород, шириной в несколько километров. Хром добывается также из нижних основных частей большого Бушвельдского норитового массива, в верхних частях которого расположены, описанные ниже, платиновые месторождения южной Африки. На втором месте после южной Африки по количеству добываемой хромовой

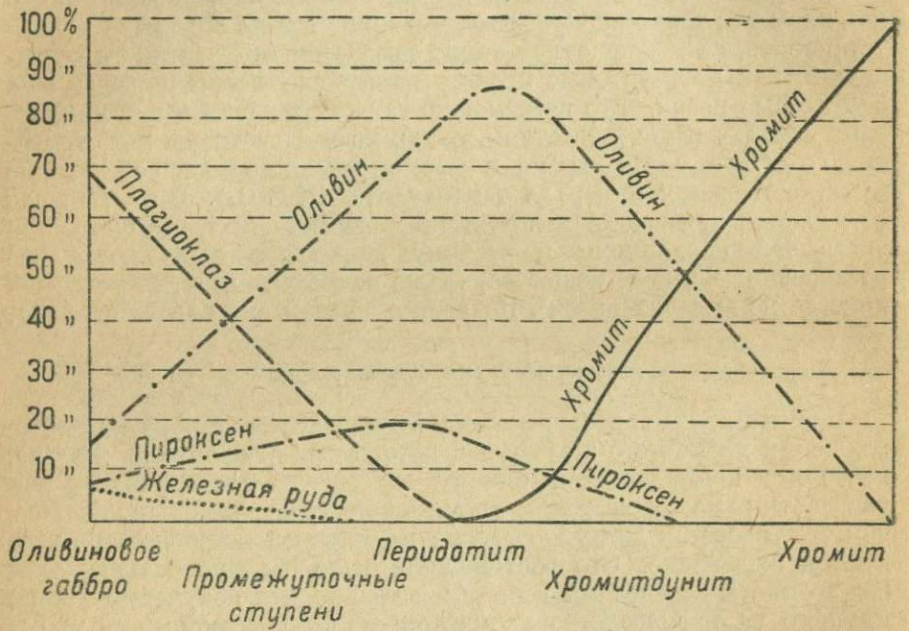


Рис. 54. Диаграмма дифференциации выделения хромита в оливиновом габбро по Vogt.

руды, стоит Новая Каледония, где хром добывается из тех же серпентиновых масс, которые содержат в области выветривания месторождения никелевых силикатов (см. стр. 223). Потребность США удовлетворяется значительными месторождениями о. Кубы. Хромитоносные серпентины известны также в Канаде и Индии. В тех случаях, когда много мелких месторождений хромистого железняка рассеяно в обширной области распространения серпентинов, благодаря большой устойчивости хромита по отношению к выветриванию, поверхность таких областей бывает покрыта большим количеством глыб хромистого железняка. Эти последние собирают, чем составляется не малая часть общей продукции данного района. Из таких «элювиальных остатков» состоит часть продукции Новой Каледонии и большая часть экспортного хроми-

стого железняка рудоносного района южного побережья Малой Азии. В конце прошлого и начале нынешнего столетия, во время наибольшего расцвета в этой области хромитовой промышленности, эту руду называли рудой Макри, по имени главного порта, через который производился вывоз. Элювиальный хромистый железняк бывает, обычно, особенно высокого качества, потому что все менее ценные части, содержащие силикаты, оказываются в этих глыбах выветренными. Самое большое месторождение Европы находится на о. Hestmandö в северной Норвегии. Здесь близко друг от друга расположено свыше ста небольших штоков оливиновой породы, большинство которых, преимущественно в средней части, содержит выделения хромистого железняка. Наблюдением установлено, что величина рудного месторождения, примерно, соответствует величине эруптивного штока, в котором оно находится, что является ясным доказательством магматической дифференциации внутри эруптивного штока, после его внедрения в окружающую породу.

На примере таких и подобных им месторождений Vogt[1], тридцать пять лет тому назад, изучал образования магматических месторождений, возникших в результате процессов дифференциации. Закономерность уменьшения и увеличения количества отдельных минералов при переходе породы от оливинового габбро, через оливиновую породу (перидотит) и хромитовый серпентин, до чистого хромистого железняка, представлена наглядно на изображенной на рис. 54 диаграмме.

Важнейшим применением хромистого железняка, после изготовления горновых камней, является производство феррохрома и хромовой стали. Много хрома идет также на нужды химической и кожевенной промышленности. Всевозможные другие соединения хрома, важнейшим из которых является двухромовокалиевая соль, применяются в различных отраслях химической и электротехнической промышленности.

Половина мировой продукции хрома падает, в настоящее время, на долю Selukwe. В 1927 г. в этом месторождении было добыто 200 000 *т*, а в 1928 г. 219 000 *т* хромовой руды. Германия приобрела в 1928 г. около 20 000 *т* в южной Африке, 10 000 *т* в Австралии и 9 000 *т* в Индии.

*Мировая добыча хромита в 1933 г. составляла 395 000 метр. *т*, из них в СССР добыто 112 728 *т*, в Турции — 75 374 *т*, в Новой Каледонии — 49 886 *т*, в Родезии и Южной Африке около 35 000 *т* в каждой *.

7. Молибден

Геохимическая роль молибдена очень узко ограничена, и поэтому нам трудно сделать какие-либо заключения о нахождении его во внутренних зонах земного шара. При отделении полусерни-

[1] J. H. L. Vogt. l. c. S. 50.

стой меди от сопровождающего ее железа, в так называемых «железных жуках» медеплавильных печей, молибден всегда образует сплавы с этим последним. Следовательно, в восстановительной атмосфере Mo является, повидимому, сидерофильным. Однако присутствие его в метеоритах еще достоверно не установлено.[1] Отсюда очевидно, что мы не можем предполагать присутствия сколько-нибудь значительных количеств этого элемента в земном ядре. Иначе обстоит дело в окисно-сульфидной оболочке. В присутствии кислорода халькофилия молибдена очень велика. В 99% всех случаев он встречается в виде сульфида (молибденовый блеск MoS_2) и притом особенно в таких месторождениях, в которых большинство других тяжелых металлов встречается в виде окислов (SnO_2, $FeWO_4$). Таким образом, мы можем допустить, что в сульфидной оболочке молибден представлен довольно богато. Во всяком случае природные месторождения молибдена всегда связаны с кислыми силикатными породами, между тем как силикаты, граничащие с сульфидной оболочкой, носят сильно основной характер, поэтому молибден не содержится в никелемагнитных колчеданах, отделившихся в жидком состоянии из основных магм.

В литосфере молибден относится явно к остаточным кристаллизациям, но так как он встречается лишь в незначительных количествах, то он всегда может представлять собою остаток, который, по закону действия масс, отошел в кислые продукты диференциации и затем перескочил через фазу главной кристаллизации.

Родиной промышленных месторождений молибдена являются граниты. Более крупные месторождения обычно не связаны (как это характерно, например, для олова и вольфрама) с самыми кислыми продуктами диференциации. Многие оловорудные жилы совсем не содержат молибдена или содержат его очень мало. Однако, совместное нахождение этих двух элементов наблюдается довольно часто, например, близ Садисдорфа (Sadisdorf) в Рудных горах. В «молибденовых гранитах», как можно было бы назвать такие материнские породы по аналогии, но и с некоторым отличием от «оловянных гранитов» (в том смысле, какой придает этому названию Reyer[2], молибденовый блеск встречается обычно в виде небольших, редко превышающих величину кулака, гнезд или в виде тонкого слоя на стенках трещин. Такой тип месторождений широко распространен повсеместно, но лишь в исключительных случаях приводит к образованию промышленных скоплений. Более крупные месторождения молибденового блеска представляют собою обычно пегматитоподобные кварцевые жилы, содержащие немного поле-

[1] Следует помнить, что определение небольших количеств молибдена в присутствии значительного содержания никеля и кобальта особенно трудно.

[2] E. Reyer. Zinnerzführende Tiefeneruptionen von Altenberg und Zinnwald Jahrb. Oesterr. Geol. Reichsanstalt. 1878. E. Reyer. Geologie des Zinnes. 1881.

вого шпата, расположенные не только в самом граните, но и на довольно значительном от него расстоянии в породах, окружающих гранитный шток. Все промышленные месторождения молибденового блеска относятся к этому типу. К нему относятся, например, жилы Ромэн (Romaine) близ Квебека и Гленгэрри (Glengarry) в Канаде, месторождение Климакс (Climax) в Колорадо, рудник Кнабен-Грубе (Knaben-Grube) в Норвегии и рудник Уддгрубе (Uddgrube) близ Гренгесберга (Grängesberg) в Швеции. В шведском руднике Квина (Kvina-Grube) молибденовая руда связана не с пегматитовой жилой, но с богатым кварцем пегматитовым шлиром в граните, содержащим молибденовый блеск в тонко распределенном состоянии и ограниченный, с одной стороны, отложением плотной руды в 10 *см* мощности. В описанных Зоргом (Sorg) [1] рудниках Зенк (Sänk) и Хёркен (Hörken) гранит граничит с известняком. Выделявшиеся гранитом растворы, содержавшие SiO_2 и MoS_2, израсходовали здесь заключавшуюся в них кремнекислоту не на кристаллизацию кварца, но на образование известковых силикатов. Образовалась известково-силикатная порода, обильно проникнутая молибденовым блеском. Содержание молибдена в месторождениях, даже в таких, которые считаются богатыми, редко превышает в среднем 1—1,5%. Такого содержания оказывается вполне достаточно для выгодной разработки месторождения, так как кварц и молибденовый блеск легко отделяются друг от друга, при помощи простой промывки.

В небольшом количестве молибден входит также во многие гидротермальные сульфидные жильные образования. Так, например, он почти никогда не отсутствует совершенно в турмалиновых медно-рудных жилах, близких во многих отношениях с оловорудными жилами. Даже некоторые гидротермальные свинцово-цинковые месторождения содержат незначительные количества молибденового блеска, например метасоматические месторождения Блейберг (Bleiberg) в Каринтии.

При выветривании жил чистого молибденового блеска этот минерал обычно теряется, так как молибденовый блеск лишь с трудом окисляется и, кроме того, благодаря своей совершенной спайности, образует тонкие блестки, которые исчезают в глинистых продуктах выветривания окружающих пород. Образующийся все же ангидрид молибденовой кислоты MoO_3 представляет собой нерастворимую землистую массу, которая так же, как и сульфид, теряется в тонких продуктах выветривания гранита. Процесс протекает иначе только там, где молибденовый блеск встречается вместе со свинцовой рудой. В таких случаях образуется трудно растворимый минерал молибденово-кислый свинец (желтая свинцовая руда или вульфенит), встречающийся в зоне окисления многих свинцовых месторождений. Если мо-

[1] Sorg. Beitrag zur Kenntnis der mittelschwedischen Molybdänerzvorkommen. Z. f. pr. Geol. 1919. S. 35.

либденоносные месторождения свинцовых руд, жилы и штоки, залегают в известняке, то образующаяся желтая свинцовая руда может замещать этот известняк (при помощи «метасоматического окисления»). Тогда образуются неправильные гнезда и заполнения трещинок («прожилочки») желтой свинцовой руды. Такие участки горных пород разрабатываются попутно в Блейберге, а как самостоятельные месторождения молибдена в Хелленталe (Höllental) у Гармиша (Garmisch).

Молибден, почти полностью теряющийся в виде блесток MoS_2 и землистого MoO_3 в продуктах выветривания не встречается в мало-мальски определимых количествах и в осадочных образованиях. Более вероятно, что он скрывается в глинах, а не маскируется, благодаря какому-либо изоморфизму, в виде молибдата или молибденовой соли в химических осадках. Только однажды в течение всего процесса выветривания — осаждения мы снова можем обнаружить его следы. Мы встречаем его в определенных, считающихся теперь сингенетическими, следовательно, в осадочных сульфидных месторождениях. Особенно мансфельдский медистый сланец имеет незначительное, но равномерное содержание молибдена. Хотя это содержание и составляет всего 0,018%, его удается все же, технически использовать, так как при плавке оно концентрируется в «железных жуках» и может достигать в них содержания до 5%.

Мировая продукция молибдена довольно незначительна. Она составляет всего 600—700 *т* (в 1925 г. — 658 т). 80% всего этого количества добывается в США, 10% в Норвегии, 4% в Японии, 3,5% в Австралии, а остальное количество главным образом — в Канаде, Австрии (желтая свинцовая руда), и в Германии (медистый сланец). Молибден, как известно, охотно применяют для облагораживания стали. Большие количества молибденовой стали, обладающей большой вязкостью и большим сопротивлением на разрыв и сжатие, употребляются в автомобилестроении. Чистый молибден охотно применяют, между прочим, в виде проволоки для обмотки небольших электрических печей сопротивления.

8. Вольфрам

По геохимическому положению вольфрам очень близок к молибдену, но все же между ними существуют многие, довольно существенные различия. Во-первых, вольфрам не обнаруживает никакой склонности к халькофилии и встречается почти всегда только в виде окисла и притом только в окислах с большим содержанием кислорода как электроотрицательная составная часть, в виде кислоты в соединениях характера солей. Только очень редкий минерал тунгстенит представляет собой сульфид, соответствующий молибденовому блеску WS_2. При выветривании природных вольфраматов иногда образуется немного свободной вольфрамовой кислоты WO_3 (вольфрамовая охра), лишь очень редко содержащей воду ($WO_3 \cdot 2H_2O$ = меймацит).

Из недостатка халькофильных свойств вытекает, что вольфрам вряд ли будет содержаться в окисно-сульфидной оболочке. Содержится ли он в железном ядре, так же сомнительно. Металлургия учит нас, что ферровольфрам легко образуется (отсюда важное применение вольфрама для облагораживания стали). Однако, в метеоритах он до сих пор не был найден.

В литосфере вольфрам является ясно выраженным минералом остаточной кристаллизации. Совершенно так же, как и молибден, он не может входить ни в продукты первичной кристаллизации, ни в продукты главной кристаллизации силикатовой магмы. Несмотря на это вольфрам и молибден сравнительно редко встречаются вместе. Дифференциация гранитов на олигоклазовые граниты — менее кислые — и щелочные граниты — крайне кислые — разделяет эти элементы. Молибден встречается в больших (не дифференцированых до крайнего предела) гранитных массивах и возле них как последнее выделение. Он выделяется здесь по трещинам и в чистых кварцевых жилах, которые часто сопровождают такой гранит. Родиной вольфрама являются крайне кислые «оловянные граниты», их пегматиты и переходы от пегматитов к пневматолитическим, богатым полевым шпатом, кварцевым жилам, поэтому большие месторождения вольфрама в основном идентичны с месторождениями олова. Существует очень мало таких месторождений олова, которые не содержали бы вольфрама, и очень мало месторождений вольфрама, которые не содержали бы оловянных руд. Следует ли называть какое-нибудь месторождение месторождением олова или вольфрама является обычно, только вопросом относительного участия этих элементов в его образовании, а часто лишь вопросом меняющейся оценки или даже существующего положения цен на рынке. Месторождения юго-восточных рудных гор, а именно месторождения Циннвальда (Zinnwald) и Граупен (Graupen), разрабатывались в прежние века, когда ценность вольфрама еще не была известна, только на олово, а вольфрам выбрасывался в отвал. Позднее отвалы были перерыты в поисках вольфрамовой руды, и возобновление в этом районе горных работ имело целью главным образом добычу вольфрама. В оловорудном районе Боливии также много разработок, которые при хороших ценах на вольфрам и при благоприятных условиях разработки вольфрамовой руды следует считать вольфрамовыми рудниками.

Лишь очень редко вольфрам встречается в ясно выраженных гидротермальных жилах. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в таких месторождениях вольфрамит не является больше нормальным железо-марганцевым вольфрамитом, но либо чрезвычайно богатым марганцем гюбнеритом (например, в гюбнеритово-баритовом месторождении Анкорайимес (Ancoraimes) в Боливии), либо чрезвычайно богатым железом ферберитом [например в сидеритовой линзе, превращенной метасоматическим процессом в ферберит (Калакалани (Calacalani) близ Кольквири (Colquiri)].

В зоне выветривания вольфрам является редким гостем. Наиболее часто встречающиеся природные соединения вольфрама чрезвычайно устойчивы по отношению к воздействию атмосферных агентов; благодаря своей тяжести они остаются поблизости от месторождений вольфрама неразрушенными, образуя «элювиальные россыпи» (сравни стр. 89), среди расположенных по склонам гор продуктов выветривания. Лишь очень постепенно небольшое количество свободной вольфрамовой кислоты переходит в раствор, из которого она, однако, скоро опять выделяется в виде тонко-землистой «вольфрамовой охры», быстро исчезающей в массе детритового материала. То небольшое количество вольфрамовой кислоты, которое остается в растворе, выделяется тяжелыми металлами, особенно Cu и Pb, а отчасти и Ca, в виде нерастворимого вольфрамата.

Где в конце концов остаются эродированные, часто в довольно значительных количествах, вольфрамовые руды при эрозии гранитных штоков — неизвестно. Скупо и очень тонко распределенными в виде мельчайших пылинок WO_3 в глинах? Исчезающими в виде вольфраматов щелочей среди огромной массы натриевых и калийных солей?

В природе существует целый ряд вольфраматов меди, свинца, кальция, железа и марганца в различных изоморфных смесях. Часто встречаются только $(MnFe)WO_4$ — вольфрамит и $CaWO_4$ — шеелит. Иногда вместо изоморфной смеси вольфраматов железа и марганца встречаются и чистые соединения: гюбнерит $= MnWO_4$ и ферберит $= FeWO_4$ (см. выше). Вольфрамит уже давно обратил на себя внимание шведских горняков, как минерал, имеющий неметаллический вид и очень тяжелый. По этому последнему признаку он был назван тяжелым камнем (по-шведски Tungsten), почему вольфрам и до сих пор, особенно в английских книгах, называют тунгстеном (tungsten), а его соли тунгстатами. По принципу строгого приоритета это, пожалуй, даже правильнее, потому что этот элемент был впервые открыт шведским химиком Шееле (Scheele) в минерале, названном его именем. Иногда встречаются месторождения, в которых главным минералом является шеелит, особенно в контактовых месторождениях, которые расположены на границе гранита и известняка. Месторождения такого шеелита известны в Корее и в Тасмании, к ним же относятся, вероятно, и еще мало изученные китайские месторождения.

* Ряд контактных месторождений шеелита известен и в СССР (например Пешково в Забайкалье, ряд месторождений Средней Азии и др.).*

Иногда шеелит встречается так же и как вторичное новообразование в верхних частях вольфрамитовых месторождений. Но шеелит как техническая вольфрамовая руда имеет, по сравнению с вольфрамитом, очень мало значения. Крупнейшие месторождения вольфрама являются исключительно концентрациями вольфрамита.

Месторождения вольфрамита

Месторождения вольфрамита встречаются исключительно в области распространения более или менее крупных гранитных массивов. Они располагаются в самом граните или в его непосредственной близости, в виде заполнения трещин, т. е. в виде жил. Склоны, на которых расположены выходы таких жил, покрыты большею частью элювиальными россыпями. Это значит, что покрывающие склоны продукты разрушения содержат такое количество обломков вольфрамита, что становятся годными для разработки. Русла рек на большое расстояние ниже месторождения наполнены элювиальными россыпями; из песка и гальки речных берегов можно путем промывки добывать этот минерал.

Заполнение вольфрамитовых жил обычно довольно однородно. Оно, наряду с вольфрамитом, состоит большею частью из кварца, к которому, иногда, присоединяется и полевой шпат. Вольфрамитовые жилы обнаруживают свое родство с пегматитами не только как смесь кварца с полевым шпатом, но и по образованию крупных кристаллов. Так, например, бразильские жилы содержат кристаллы вольфрамита величиной с человеческую голову. Благодаря этому очень облегчается отделение руды от жильной породы. Его можно производить прямо вручную и кучи руды, содержащие всего ½% WO_3, оказываются часто годными для обработки.

Сопровождающими вольфрамит рудами являются обычно только оловянная руда и редко висмутовый блеск. Вместе с кварцем иногда встречают темнофиолетовый плавиковый шпат и топаз.

Форма жил обычно трещинообразная, но иногда встречается также форма вертикально опускающихся в глубину труб. В Циннвальде жилы залегают горизонтально. Руды заполняют трещины, которые луковицеобразно и концентрически пронизывают гранит, а иногда выходят и в окружающую породу (подробнее об этом месторождении см. «Олово»).

Большая часть вольфрамовой руды добывается в настоящее время из богатых оловом жил юго-восточной Австралии, из еще почти неизученных месторождений Китая и из почти не содержащих олово вольфрамитовых жил Порто Аллегро (Porto Allegro) в Бразилии. Много вольфрамита добывается также в оловорудных районах Боливии, особенно на горе Ками (Kami) [1]. В огромных оловорудных районах Индии вольфрамита встречается мало, а бедная оловом Северная Америка имеет, напротив, несколько довольно значительных месторождений вольфрамита. В Европе такие месторождения имеются на западе Испании и в Португалии, а также в оловорудном районе на юге Англии, в Корнуэлле (Cornwall). В Германии небольшое количество вольфрамита добывается, кроме Циннвальда (только небольшая часть этого место-

[1] G. Sznapke. Beiträge zur Geologie bolivianischer Zinnerzlagerstätten. Z. f. pr. Geol. 1923. S. 118.

рождения принадлежит Германии, большая же его часть расположена по ту сторону богемской границы), иногда еще и близ Шнееберга.

Главным применением вольфрамита является производство вольфрамовой стали, которая, обладая большой твердостью, а в то же время и вязкостью, особенно пригодна для изготовления ружейных стволов. Промышленностью, потребляющей незначительные количества вольфрама, но имеющей огромное народнохозяйственное значение, является производство электрических лампочек накаливания, в которых источником света является вольфрамовая или осьмиево-вольфрамовая проволока. Было вычислено, что если бы светосила всех горящих в США ламп производилась бы лампочками накаливания с угольной нитью, то потребовался бы дополнительный расход энергии, оцениваемый в 2 млрд. долларов ежегодно.

Германия импортировала в 1928 г. 4 100 *т* вольфрамита, из которых 2 700 *т* было ввезено из Китая.

* В 1934 г. добыто 17 000 метр. *т* вольфрамовых руд (считая на концентрат с 60% WO_3); на долю Бирмы приходится 5 750 *т*, Китая 5 100 *т*, США 1 865 *т* и Малайских штатов 1 880 *т*. *

IV. МЕТАЛЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Sn, Cu, Pb, Zn, Tl, Ga, In, Cd, Hg, Sb, Bi

1. Олово

Несмотря на свое высокое порядковое число, олово является типичным элементом литосферы. Очень мало вероятно, чтобы сколько-нибудь значительные количества его содержались в никелево-железном ядре. Олово совершенно определенно не сидерофильно. Много ли олова содержится в сульфидной оболочке, достоверно неизвестно. Хотя оловянный колчедан и является сульфидным оловянным минералом, (сульфо-оловяннокислой солью меди, Cu_2FeSnS_4), но встречается он только в оловянных месторождениях, принадлежащих к сравнительно редкому типу. Во всяком случае, оловянный колчедан часто встречается вместе с медным колчеданом, который близок к нему и в химическом отношении, а медный колчедан является очень частым спутником магматических никеле-магнитных колчеданов. Мы должны, поэтому, допустить, что сульфидные массы, находящиеся, вероятно, в довольно значительном количестве на глубине, под эклогитовой оболочкой, содержат небольшое количество олова в форме оловянного колчедана или других солей сульфооловянной кислоты. Но тем не менее содержание олова в сульфидной оболочке незначительно, так как сродство этого элемента к кислороду очень велико, гораздо больше, чем его сродство к сере.

Изоморфизм олова и кремния очень незначителен. Между оловом и окислами железа, хрома, титана и т. п. тоже не существует сродства, поэтому ни в продуктах первичной кристаллизации, ни в продуктах главной кристаллизации олова не встречается. Олово является руководящим элементом остаточной кристаллизации. Минимальное содержание олова было обнаружено в некоторых полевых шпатах[1]. Но сами полевые шпаты выделяются часто только во время остаточной кристаллизации, и мы, поэтому, можем считать, что олово только тогда входит в силикаты, когда эти последние выкристаллизовываются из магмы, обладающей сравнительно высокой концентрацией олова.

---

[1] См. Clarke. The data of geochemistry. 5 th. Edition (U. S. Geol. Surv. Bull. 770), p. 20.

При дифференциации магмы олово скопляется всегда, прежде всего, в наиболее кислой части. Месторождения олова всегда связаны с гранитом, но не всякий гранит сопровождается месторождениями олова. Только при наличии известных предпосылок, которые нам еще недостаточно известны, возникают гранитные магмы, ведущие к образованию месторождений оловянных руд, т. е. оловянные граниты в том смысле, какой придает этому названию Reyer (1. с. стр. 240). Остаточные магмы таких гранитов часто чрезвычайно богаты оловом, которое выделяется из них в форме оловянного камня (SnO_2). В таких случаях все трещины и трещинки пород, окружающих оловянные граниты, и внешних, застывших ранее, частей самого гранита бывают заполнены смесью кварца, оловянной руды (часто также и вольфрамита) и полевого шпата. Оловянная руда, почти всегда, сопровождается минералами, содержащими фтор: литиевой слюдой, плавиковым шпатом, топазом, фтористым апатитом. Весьма возможно, что олово содержалось в рудоосаждающих растворах не в виде окисла, но в виде фтористого олова. При понижении температуры это последнее разлагалось содержащимся в растворе вместе с ним перегретым водяным паром ($SnF_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HF$). Еще пятьдесят лет тому назад, основываясь на этом процессе, удалось получить синтетические кристаллы оловянной руды. Освобождающийся фтористый водород оказывает сильное воздействие на содержащиеся в соседних с трещиной породах силикаты, превращая их в фторсодержащие силикаты, или замещая их образующимся вновь плавиковым шпатом (при этом всегда образуется только темнофиолетовая, почти непрозрачная разность этого минерала). Замечательно, что при этом часто удается установить привнос элемента лития. Такое изменение окружающих пород, под действием перегретых вулканических газов, называют, по R. Bunsen, пневматолизом. Кроме фтористого, существуют также хлористый, борный и фосфорнокислый пневматолизы. Часто олово выделяется из паров и надкритических растворов лишь в такой мере, в какой существует возможность образования соединений с участием выделяющегося одновременно фтористого водорода. Оловянная руда скопляется тогда не в трещинах горной породы, но заполняет гранит в среде узких зон, располагающихся по обоим краям трещины, причем полевой шпат превращается в тонкокристаллический агрегат топаза, слюда — в содержащую фтор литиевую слюду, а кварц в значительной степени перекристаллизовывается. Такие, измененные под влиянием пневматолиза, граниты у горнорабочих оловянных рудников в Рудных горах называются грейзеном, а черные, пропитанные оловянной рудой полосы горной породы, располагающиеся по обеим сторонам узких трещин, — полосами «Zwitter». (Zwitter — старинное название оловянного камня).

Смотря по тому, в какой стадии накопления легко летучих составных частей магма застывает окончательно, существуют все переходы между очень кислыми, богатыми фтористыми минера-

лами, оловянными гранитами и чисто гидротермальными кварцевыми оловорудными жилами. Если застывание всей магмы наступает до того, как эвтектика кварц — полевой шпат может пространственно отделиться от гранитной магмы, то образуются богатые оловом гранитные шлиры, имеющие обычно форму штоков. Если дифференциация уже достигла точки эвтектики, то химически близкий к эвтектике остаток магмы проникает в трещины уже застывших жил гранита и окружающих пород и образует оловоносные пегматитовые жилы. Если магма, при своем отделении, уже состоит из газов и надкритических водных растворов, то образуются оловорудные жилы, которые содержанием полевого шпата и литиевой слюды напоминают пегматиты, или же образуются чистые, содержащие оловянный камень, кварцевые жилы. Если остаток магмы отделяется исключительно в газообразном состоянии, и окружающая порода поддается пневматолитическому превращению, то действие его полностью исчерпывается образованием грейзена; образуются полосы «Zwitter», а трещины, по которым циркулировали газы, остаются свободными или почти свободными от минеральных новообразований.

Вместе с оловянной рудой часто встречаются и сульфиды, а именно: висмутовый блеск, железный колчедан, при наличии большого количества мышьяка — мышьяковый колчедан, или при наличии меди — медный колчедан. Все эти сульфиды всегда моложе оловянной руды, потому что во время образования оловянных руд температура была выше точки диссоциации сульфидов. Эти последние выкристаллизовались лишь тогда, когда образование оловянной руды из фтористого олова было уже закончено. Часто можно установить такого рода зональное распределение руд, при котором оловянная руда образовалась в граните и непосредственно около него, а несколько дальше от магмы, там, где температура никогда не достигала нужной для образования оловянных руд высоты, — только серный колчедан и медный колчедан. Это явление было давно известно и часто описывалось в оловянных рудниках Корнуэлля (Cornwall), но оно также часто встречается и в других местах.

Если охлаждение происходит быстро, то окись олова может не образоваться совсем (или почти совсем). Следствием этого является то, что при температуре образования сульфидов в наличии имеется еще много неразложившегося фтористого олова, и могут образовываться сульфиды, содержащие олово: содержащий олово серный колчедан или, в присутствии достаточного количества меди, оловянный колчедан. Сульфидные месторождения оловянных руд встречаются довольно редко. Они особенно распространены в Боливии — одной из важнейших стран по добыче олова. В Боливии можно совершенно отчетливо установить, что сульфидные оловянные руды связаны с близкими к поверхности вулканическими породами (порфирами или, вернее, — риолитами). В тех местах, где эрозией обнажены более глубокие, застывшие в виде гранита части эруптивных масс, вокруг этих последних встречаются

всегда только окисленные оловянные руды. Эти «плутонические» оловорудные жилы обнаруживают часто значительное содержание вольфрама, в то время как «вулканические» жилы сульфидов олова особенно богаты висмутом и совсем не содержат вольфрама. Кроме того, хотя и редко, встречаются оловорудные жилы, связанные с порфирами, т. е. вулканические жилы, содержащие окисленную руду. Они характерны тем, что в них вместо обычного крупнокристаллического кварца (в Рудных горах кристаллы кварца часто превышают толщину человеческой руки) содержится скрытокристаллическая разность кремнезема — халцедон, в котором оловянная руда распределена очень тонко. Все указывает на то, что по своему образованию вулканические оловорудные жилы отличаются от плутонических только быстрым понижением давления и температуры во время процесса кристаллизации, что легко объяснить, принимая во внимание их образование, происходящее близ поверхности.

Интересно, что рудные жилы окрестностей Фрейберга (Freiberg), образовавшиеся при сравнительно высокой температуре и содержащие много цинковой обманки и мышьякового колчедана, содержат в цинковой обманке много микроскопических кристалликов оловянной руды. В этих жилах встречается также и оловянный колчедан, хотя он и является здесь минералогической редкостью.

Жилы сульфидных оловянных руд и родственные им образования являются единственным местом, в котором концентрируются самостоятельные минеральные образования редкого, обычно совершенно замаскированного элемента германия. Он встречается всегда в виде соли сульфогерманиевой кислоты, т. е. в виде образования, аналогичного оловянному колчедану. Впервые (в 1886 г.) германий был открыт Cl. Winkler в аргиродите из Фрейберга, а впоследствии этот редкий в Фрейберге минерал был найден в более значительном количестве в Боливии. Недавно довольно значительные, с минералогической точки зрения, количества германита (сульфида германия и меди) были найдены в юго-западной Африке [Тсумеб (Tsumeb)].

Окисленная оловянная руда чрезвычайно устойчива в отношении выветривания. Гранит, благодаря содержанию полевого шпата, легко распадается, образуя глинисто-песчаную массу, а содержащаяся в нем оловянная руда и содержащие олово кварцевые жилы остаются в виде больших и маленьких кусков. Песок и глина уносятся водой и руда скопляется в виде элювиальных россыпей на склонах гранитных гор и на плоскогориях гранитных горных массивов. Там, где олово встречается в форме сульфидов, происходит, конечно, сильное разложение оловянного колчедана и содержащего олово серного колчедана, которое не ведет, однако, к растворению и сколько-нибудь значительному перемещению олова, потому что освобождающееся из оловянного колчедана олово, вскоре образует нерастворимый SnO_2 и удерживается благодаря этому совершенно так же, как и в форме первичной окиси

олова, у выхода месторождения. Оловянная руда, образовавшаяся из сульфидов, принимает совершенно особую, отличную от большинства первичных окислов олова, кристаллическую структуру. Она образует концентрические тонкостеблистые массы типа красного железняка, называемые деревянистой оловянной рудой («Holzzinn»), что, однако, не значит, что вся она всегда образуется в зоне выветривания в результате превращения содержащих олово сульфидов. Очень интересно, что в таких образованиях типа «шляпы» сульфидных оловянных руд могут также встречаться силикаты олова[1] в виде вторичных образований.

При более значительном перемещении, оловянная руда (в виде «крупы» или в виде деревянистого оловянного камня) остается тоже неразрушенной. Благодаря высокой твердости, кусочки руды разбиваются лишь очень постепенно, а благодаря высокому удельному весу они лишь медленно уносятся ручьями и реками, и вскоре отлагаются в речном песке, вместе с другими тяжелыми составными частями. Пески со значительным содержанием полезных минералов, обладающих большим удельным весом, горнорабочие, как известно, называют россыпями. Все оловорудные районы (даже в том случае, если олово содержится в граните в незначительном количестве и добывать его из твердой породы не имеет смысла) окружены по долинам и по более древним речным террасам россыпями оловянных руд. Так как отдельные тяжелые зернышки оловянной руды, легко можно изолировать из песка при помощи обогатительных процессов, то россыпи оловянных руд можно разрабатывать даже при очень незначительном содержании олова. Разработка песка, содержащего 0,5% олова, может быть еще рентабельной. Однако, в таких песках, наряду с оловом, не должно содержаться слишком много других тяжелых примесей, так как металлурги требуют для плавки продукт обогащения («концентрат»), содержащий минимально 60% Sn, т. е. почти 80% SnO_2.

Месторождения оловянных руд[2]

Важнейшими месторождениями олова, имеющими мировое значение, являются малайские месторождения[3]. Голландские колонии, особенно острова Банка (Bangka) и Биллитон (Billiton), колонии Стрейтс (Straits settlements) (отсюда название «Стрейтское олово» для всего олова, поступающего на рынок из Индии) и Британская Малайя добывают вместе $^3/_5$ мировой продукции олова (в 1927—156 000 *т*). Так как добыча основана здесь главным образом на разработке россыпей оловянных руд, то о природе малайских оловянных рудных жил известно довольно мало. На о. Бил-

[1] Pauly. Bolivianit u. Silesit, zwei neue Mineralien der bolivianischen Zinnlagerstätten. Centralbl. f. Min. 1927, A. S. 43.

[2] Fawns. The Tin deposits of the World. The Mining Journal. London 1905.

[3] W. Wolf. Die Geologie der Zinnerzlager von Britisch-Malaya. Z. f. pr. Geol. 1911, S. 152.

литон встречаются настоящие грейзены [1], которые выделяются высоким содержанием топаза, а иногда и значительным содержанием турмалина. Последний особенно часто встречается в месторождениях оловянных руд Британской Малайи, расположенных дальше к северу. Важнейшими районами распространения оловянных руд здесь являются Перак (Perak) и Куала Лумпур (Kuala Lumpur). В этих богатых водой районах, оловянные руды очень часто добываются из песка при помощи драг, которые представляют собою большие плавучие обогатительные установки, снабженные впереди землечерпалкой. Эти землечерпалки добывают оловоносный песок со дна или с берегов рек и непосредственно доставляют его на расположенные в корпусе судна сепарационные машины. Освобожденные от олова массы песка снова спускаются в реку с заднего конца такой плавучей установки. Таким образом, такая установка медленно прорезает песчаные отмели и проходит вдоль речных берегов. Расходы по транспортированию вне такой установки падают только на 60-процентные концентраты, поэтому при таком типе разработок могут быть использованы россыпи с содержанием олова менее 1%.

Следующие по важности месторождения расположены в Боливии. На стр. 249 уже было указано, что здесь, наряду с нормальными окисленными оловянными рудами, связанными с гранитами третичного, т. е. молодого возраста, встречаются также месторождения олова, богатые сульфидами, связанные с дацитами и риолитами, т. е. с близкими к поверхности изверженными породами. Добываемые в Боливии руды состоят на 30% из обычного касситерита, на 60% из деревянистого оловянного камня и на 10% из силиката олова (Pauly: Centralbl. für Min. 1926 A. S. 43). Содержание в этих месторождениях висмута, вообще часто встречающегося и в других оловорудных жилах, значительно. Висмут может настолько преобладать, что богатые сульфидами оловорудные жилы переходят в собственно висмутовые жилы. В сульфидных рудах всегда содержится также и серебро, которое в верхних горизонтах часто сильно сконцентрировано; такие месторождения можно отнести к редкому, известному только в Боливии, типу оловянно-серебряных жил [2] Серро до Потози (Cerro de Potosi), Оруро (Oruro), Колквири (Colquiri). В них, наряду с серно-сурьмянокислыми солями серебра встречаются и серно-германиевокислые сульфиды серебра. С другой стороны, в Боливии часто встречаются и настоящие касситеритовые жилы с кварцевой жильной породой, содержащие мало сульфидов, а из этих последних преимущественно сульфид висмута и связанные с молодыми гранитами или гранито-порфирами, т. е. с глубинными породами. Они богаты турмалином и содержат часто турмалинизированную соседнюю породу.

[1] Ch. Th. Groothoff. De primaire Tinerzafzettingen van Billiton. S'Gravenhage 1916.

[2] W. Myron Daly. Ore deposition in the Bolivian tin. silver deposits. Econ. Geol., Sept. 1920.

На третьем, после Боливии, месте стоят месторождения оловянных руд Австралии. Они расположены в Квинсленде, преимущественно в районе Гербертон (Herberton) [1]. Обычно здесь встречается нормальное развитие оловорудных импрегнаций и образования грейзена, исходившие от трещин и встречающиеся как в граните, так и в окружающих контактных зонах. Но и здесь, наряду с оловянной рудой, встречается много сульфидов, особенно висмутовых руд, а также всегда немного магнитного железняка. Некоторые жильные трещины содержат войлокообразную смесь кварца и хлорита, в которой тонко распределены оловянная руда и магнетит. Содержание SnO_2 достигает в них 12%.

Оловорудные жилы имеются также и в западной Австралии, например близ Гринбушес (Greenbushes) [2]. Эти месторождения замечательны совместным нахождением тантало-ниобатов железа и марганца и оловянных руд. Здесь, следовательно, мы встречаем родственную связь между пегматитоподобными оловорудными жилами и иттриево- тантало- и ниобоносными пегматитами (сравни стр. 185).

Оловорудное месторождение горы Моунт Зееган (Mt. Seehan) в Тасмании отличается от всех австралийских месторождений и очень сходно с месторождениями Боливии. Здесь жилы хотя и расположены поблизости от гранитных массивов, но имеют чисто сульфидный характер и содержат преимущественно свинцово-цинковые руды с железным шпатом. Олово встречается в них в форме оловянного колчедана. Близ гранита они переходят в контактные месторождения, содержащие магнитный железняк, а в стороне от гранита они развиты в виде чисто карбонатных жил железного шпата. Оловянно-колчеданные руды рудника Оонах (Oonah) содержат в концентрате 9% Sn.

Из африканских месторождений оловянных руд все возрастающее значение приобретают руды Нигерии. Но пока здесь разрабатываются, почти исключительно, россыпи и о геологической природе первичных месторождений оловянных руд известно очень мало. Конечно, и здесь они связаны с гранитными породами.

Южная Африка тоже имеет значительные месторождения оловянных руд. Они расположены в большом бушвельдском массиве [3] и связаны здесь с верхними гранитными частями глубинной интрузии. Мы упомянем здесь месторождения Энкельдоорн (Enkeldoorn), Влакклаагте (Vlakklaagte) и Потгитерсруст (Potgietersrust). В последних из этих месторождений зоны оловоносных импрегнаций располагаются не вдоль трещин, но имеют трубообразную форму и бывают часто причудливо перевиты. Внутри они превращены в кварц, а снаружи турмалинизированы. Следовательно, пары и надкритические растворы сами образовали себе ходы, ве-

[1] W. Edlinger. Der Herberton-Distrikt in Nord-Quinsland. Jahresber. Freiberger Geol. Ges., 1914, S. 43 — 63.

[2] P. Krusch. Die Zinnerzlagerstätten von Greenbushes. Z. f. pr. Geol. 1903, S. 378.

[3] Подробнее смотри ниже — в главе о платине.

роятно, еще через горячие, только что застывшие граниты. В округе Роойберг (Rooiberg) оловянные руды связаны не только с кварцем, но и с образовавшимися позднее карбонатами. Близ Эмбабаан

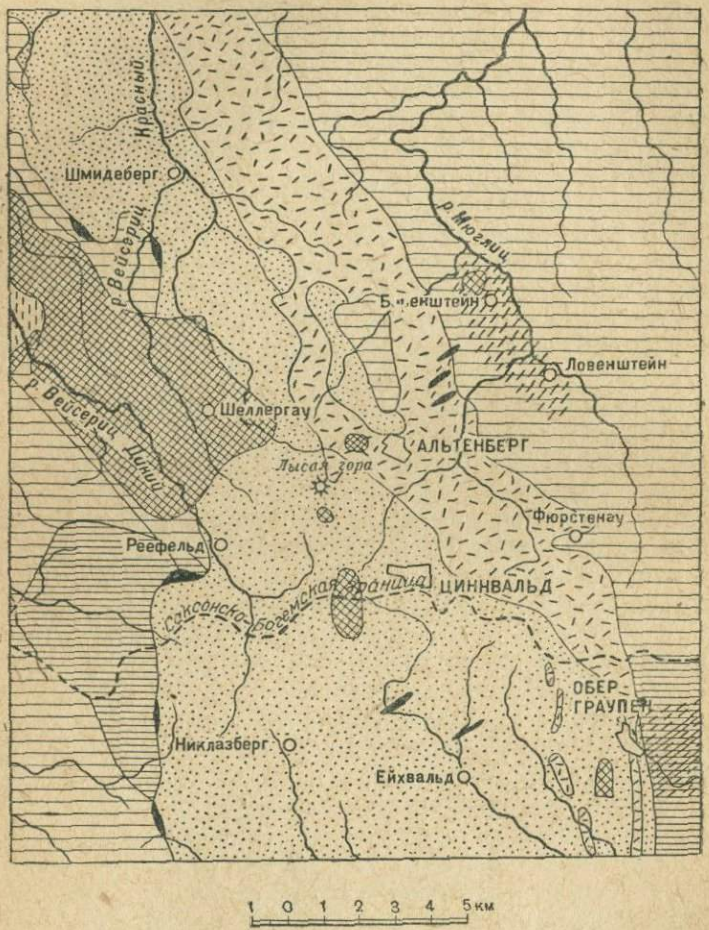


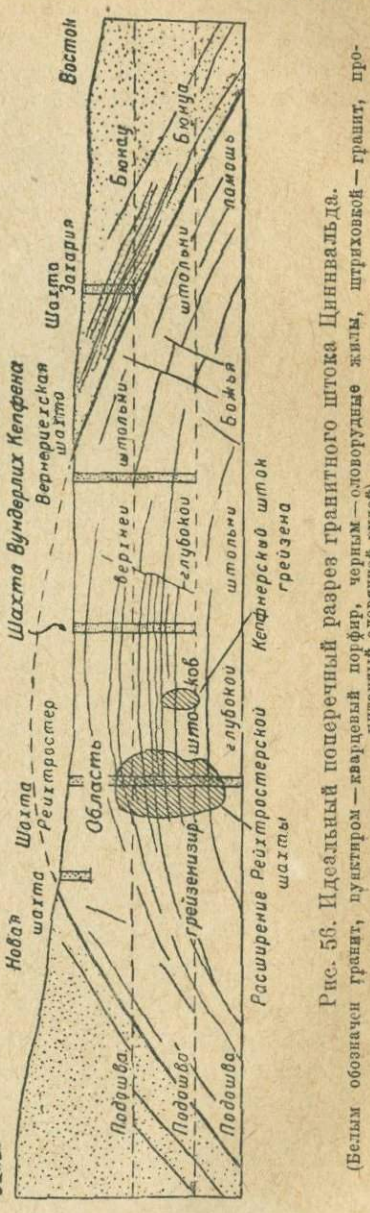
Рис. 55. Геологическая обзорная карта месторождений оловянных руд Альтенберг, Циннвальд и Граупен.

(Embabaan) в Свациланде наблюдается довольно значительная монацитоносность пегматитоподобных оловорудных жил.

В Северной Америке имеется очень мало месторождений оловянных руд. Некоторое значение имеют только месторождения полуострова Сьюард (Seward) на Аляске.

Экономическое значение европейских месторождений олова относится к прошлому, в настоящее время добываемое в них олово составляет лишь незначительный процент мировой продукции.

Зато в научном отношении они, понятно, изучены чрезвычайно подробно. Все знания природы собирательного типа оловорудных жил, познание их образования из экгаляций остывающих изверженных пород и, вместе с этим, более глубокое познание образования магматогенных рудных жил вообще, обязаны изучению оловорудных жил в Корнуэлле и в Рудных горах. Оловорудные жилы Корнуэлля связаны с вытянутыми массивами турмалинового гранита и залегают в самом граните и в граничащих с ним девонских сланцах (слабо метаморфизованных под влиянием контактовых процессов). Следует отметить, что многие жильные трещины, которые, проходя в самом граните, содержат только кварц и оловянную руду, совершенно внезапно превращаются в жилы медного колчедана, как только они переходят в сланец. В этой своей части они содержат также и оловяный колчедан.


Восток
Шахта Вундерлих Келфена
Шахта Вернерианская
Шахта Захария
Бюнау
Бюнау
Бюнау
Бюнау
Штольни
Штольни
Штольни

рито-лепидолитовую породу — «грейзен». Оловорудные жилы образуют в этой породе плоские, располагающиеся согласно с формой купола заполнения трещин («Flöze») (рис. 56). Они состоят из пегматитообразной крупнокристаллической смеси кварца, полевого шпата и слюды и содержат кристаллы оловянной руды, достигающие величины ореха, и очень много кристаллов вольфрамита, до кулака величиной. Эти последние и составляют в настоящее время главную руду местной, сравнительно незначительной горной промышленности. Из месторождений Рудных гор следует еще упомянуть Граупен, Гейер (Geyer), Эренфридерсдорф (Ehrenfriedersdorf) Поберсхау (Pobershau), Эйбенштоk (Eibenstock), Шлаггенвальд (Schlaggenwald) и Садисдорф (Sadisdorf). Это последнее содержит много молибденового блеска, и в изобилии висмутовый блеск, а также самородный висмут и медный колчедан, которые являются более молодым образованием. Оно является единственным местом, в котором оловорудные месторождения Рудных гор обнаруживают склонность к сульфидному типу оловянных руд.

Кратко следует упомянуть еще об интересном месторождении оловянных руд с литиевым фосфатом (амблигонитом) близ Кацерес (Caceres) в северо-западной Испании, упоминавшееся уже в главе, посвященной литию. В северо-западной Испании и в граничащей с ней части Португалии расположено, вообще, множество небольших месторождений оловорудных и вольфрамитовых жил. Близ Авиона мы снова, как и в Австралии, встречаем комбинацию оловянной руды и ниобатов.

Из всей мировой продукции (1924—1927 — в среднем 145 000 *т*) около 67% падает на малайские округа (33% на британские, на Нидерландские 23% и 5% на сиамские), 24% на Боливию, 6% на Нигерию, 4% на Китай, 3% на все остальные месторождения. 40% всей добываемой руды и 80% всей металлургической продукции падают на долю Великобритании. В 1927 г. Германия ввезла 760 *т* руды (из них 315 *т* из Боливии) и 1 000 *т* металлического олова (из них 587 *т* из Нидерландской Индии и 150 *т* из Великобритании).

* Мировая добыча олова в 1934 г. составляла 116 629 *т*: наибольшие количества добыты в Малайских Штатах (36 385 *т*) и Боливии (20 634 т). *

На основании данных американской официальной статистики потребление олова распределяется следующим образом: 36% на оловянные пластины и белую жесть, 20% на олово для паяния, 6,2% на станиоль, 4,4% на бронзы и подшипниковые вкладыши, 4,4% на оловянные отливки, 4% на оловянные трубы.

2. Медь

Геохимические свойства меди можно проследить почти во всех зонах земного шара и на протяжении всех ступеней кристаллизации, распада силикатных магм, а также в различных стадиях седи-

ментации. Медь была многократно определена в железных метеоритах. Самое высокое, до сих пор известное, содержание меди, равное 0,9% Cu, обнаружил метеорит Октибега (Oktibeha). Обычно содержание меди в метеоритах значительно ниже. Среднее из 360 анализов дает 0,06%, но все же эта величина в шесть раз превышает среднее содержание меди в земной коре (до 16 *км* глубины). Мы должны, следовательно, допустить, что в железном ядре земли сконцентрированы довольно значительные количества меди.

Несмотря на это, медь нельзя причислить к сидерофильным элементам. Ее самой выдающейся особенностью является скорее халькофилия. В других частях земли вне железного ядра медь содержится почти исключительно в виде сульфида и только в области выветривания она встречается в форме окиси или, вернее, в форме окисной соли. В области седиментации мы снова встречаем значительные концентрации меди только там, где имеются условия для осадочного образования сульфидов.

Металлургия учит нас, что при отделении расплавленных сульфидов от расплавленных силикатов, т. е. при разделении «штейна» и «шлака» металлы обнаруживают свое сродство к сере согласно с рядом Фурне (Fournet): Cu, Ni, Co, Fe, Sn, Zn, Pb, Ag, Sb, As. Медь занимает в этом ряду первое место. Следовательно, если основная магма, содержащая серу, разделяется на сульфидную и силикатную фазы, то медь, почти полностью, перейдет в сульфидную магму и только сравнительно незначительная часть ее войдет в силикатный расплав, поэтому мы встречаем всегда значительное содержание меди в магматических выделениях сульфидов, особенно в магнитных колчеданах, разрабатываемых из-за содержащегося в них никеля. Несмотря на то, что содержание в земле никеля почти вдвое превышает содержание меди, содержание меди в «никелево-магнитном колчедане» часто почти равно содержанию никеля (1—3%), что служит доказательством действительности ряда Фурне в области естественных магматических процессов.

В метеоритных магнитных колчеданах (троилитах) содержание меди, обычно, значительно меньше содержания никеля, что не должно, однако, нас удивлять, так как содержание никеля в метеоритном железе, в котором заключены такие троилиты, в 145 раз превышает содержание меди. Более удаленные от железного ядра части окисносульфидной оболочки имеют, очевидно, в своей сульфидной части состав, сходный с составом никелево-магнитных колчеданов в габбровых породах, т. е. содержат, вероятно, ± 1% Cu.

Аналогично с расчленением процесса застывания на первичную, главную и остаточную кристаллизации мы должны рассматривать выделения из сульфидного расплава как известный этап первичной кристаллизации. В собственно первичную кристаллизацию медь не входит совсем, если не считать выделения очень незначительных количеств пирита или марказита, в качестве акцессорных составных частей. В главной кристаллизации медь тоже до сих

пор не была обнаружена: это объясняется тем, что она не может входить в виде изоморфного силиката меди ни в пироксеновые, ни в полевошпатовые минералы.

Таким образом, вся медь, оставшаяся еще в силикатной магме после отделения сульфидной магмы (если таковая вообще образуется) и после выделения акцессорных кристалликов, должна войти в остаточную кристаллизацию. В собственно пегматитах медь не играет еще никакой роли, но уже из пневматогидатогенных остаточных растворов она выделяется в изобилии. Напомним здесь об изменении оловорудных жил Корнуэлля в меднорудные жилы при переходе из гранита в сланец (сравни стр. 255), а в южной Норвегии и в Чили известны такие турмалиновые меднорудные жилы, которые И. Г. Л. Фогт (J. H. L. Vogt) прямо называет «оловорудными жилами с медью вместо олова». Особенно богаты медью те пегматитоподобные жилы, которые образовались при остаточной кристаллизации более основных магм. «Габбровые пегматиты» содержат часто значительные количества медного колчедана, а пегматитоподобные жилы титаномедной формации, встречающиеся в юго-западной Африке (Отьицоняти) Otjizonjati), представляют собой даже промышленные месторождения медных руд. Довольно значительные массы медных руд отлагаются экскаляциями более крупных массивов изверженных пород, имеющими контактно-метасоматическое действие. Контактные месторождения меди являются широко распространенным типом рудных месторождений. Богаты медью, обычно, и месторождения «интрузивной колчеданной группы», генезис которых еще точно не установлен, но которые образовались, вероятно, в результате очень сильного метасоматического воздействия (силикатный метасоматоз) сильно нагретых растворов, содержавших, почти исключительно, H_2S и тяжелые металлы. Возможно, что они представляли собой остатки магматически отделившихся сульфидных масс, перешедших в раствор благодаря доступу воды.

Все типы собственно гидротермальных заполнений трещин могут, при большом содержании меди, образовывать месторождения медных руд. В Силезии и в Рудных горах мы встречаем чисто кварцевые жилы медного колчедана, которые в редких случаях, если они содержат полевой шпат, могут даже приближаться к пегматитам (Купферберг в Силезии). В Южной части Рейнских сланцевых гор (Rheinisches Schiefergebirge) в Альпах и в Карпатах мы даже встречаем иногда довольно значительные кварцитовые меднорудные жилы, часто встречаются также и баритовые медные руды. В явлениях гидротермального метасоматоза медь редко играет какую-либо роль. Все же следует отметить, что небольшое количество сульфидов, содержащихся в метасоматических месторождениях шпатового железняка и магнезита, обычно богато медью.

Медные и железно-медные сульфиды (медный колчедан и пестрая медная руда) часто входят в горячие растворы и, при постепенном охлаждении этих последних, выделяются на протяжении

значительного температурного интервала. Этим объясняется присутствие медных руд во всевозможных жильных образованиях, начиная от оловорудных жил в мышьяково-колчеданных кварцевых жилах, в свинцово-цинковых рудных жилах (которые содержат часто медный колчедан как сопровождающую руду) и вплоть до кальцитовых и баритовых руд. Имеющие метасоматическое действие растворы, образующие свинцово-цинковые месторождения и почти остывшие благодаря своему тонкому распределению в породе, не выделяют больше медных руд.

Значительные месторождения меди, играющие большую роль в мировом хозяйстве, образуются тогда, когда, благодаря «вулканическим» условиям, эруптивные массы, обладающие высокой температурой, проникают близко к поверхности или даже выходят наружу и здесь очень быстро застывают. Пары и растворы, выделяемые при таких процессах, особенно из основных пород, обычно, совершенно пропитывают соседние породы и уже застывшие части эруптивной массы медным колчеданом и содержащим медь серным колчеданом. Вся порода бывает тогда пронизана небольшими выделившимися порфировидными кристаллами и гнездами богатого медью сульфида (обычно медного колчедана, при наличии же мышьяка также и энаргита), почему такие медные руды и называются порфировыми рудами (porphyry ores). Месторождения порфировых руд содержат, обычно, всего 1—2%, а часто и меньше, меди. Большое пространственное распространение рудоносной породы, возможность добывать ее открытыми работами при помощи больших механических лопат и сравнительно легкое их обогащение при больших запасах руды и низких производственных расходах, делают такие месторождения весьма важными для промышленности.

Очень распространенные, но редко имеющие промышленное значение медные руды, встречающиеся часто в миндалевидных образованиях основных излившихся пород (базальтов, мелафиров, диабазов), также имеют вулканическое происхождение. Медь, содержавшаяся в изверженной породе была тонко в них распределена и концентрировалась под действием послевулканических эксгаляций, выделяемых лавой (в свою очередь сильно разлагавшейся ими), в пустотах, пузырьках газа и трещинах. Великолепные месторождения меди полуострова Кьюенау (Kewenaw) на Верхнем озере принадлежат к этому типу. Здесь не только сами мелафировые покровы, но и залегающие между ними крупнозернистые конгломераты пропитаны медью; при этом образовались мощные жильные трещины, заполненные самородной медью и цеолитами. Содержание меди во всей свите пластов так велико, что приходится допустить привнос меди с глубины, из вулканического очага излившихся покровов. Металл встречается здесь исключительно в виде самородной меди, что связывают с высоким содержанием Fe_2O_3 в окружающих породах. При всех вулканических эксгаляциях образуется большое количество окиси железа из хлорного железа. Эксгаляции, богатые хлорной медью и хлористым железом, превращаются во-

дяными парами при понижающейся температуре не в окись меди и закись железа, но в металлическую медь и окись железа.

$$2FeCl_2 + CuCl_2 + 3H_2O = Cu = Fe_2O_3 + 6HCl.$$

Хлориды железа и меди образовались, может быть, при более высокой температуре позднее, благодаря воздействию хлоро-водородных эксгаляций на силикаты закиси железа и сульфиды меди. Связь между содержанием меди и содержанием Fe_2O_3 становится еще более вероятной благодаря тому, что близ Корокоро (Corocoro) в Боливии, где рыхло-зернистые песчаники пропитаны медью, мы встречаем самородную медь, а в соседних породах много окиси железа.

В области выветривания медь чрезвычайно легко переходит в раствор, но уносится в таком виде недалеко, так как снова выделяется из сульфатных растворов как металлическим железом, так и сернистым железом. Это повторное выделение, которое как известно, называют цементацией, представляет собой явление чрезвычайно важное для образования промышленных месторождений меди. Ведь большинство медных руд является медно-железными сульфидами, т. е. либо медным колчеданом ($CuFeS_2$), либо пестрой медной рудой (Cu_5FeS_4). Если месторождение таких руд приходит на поверхности в тесное соприкосновение с кислородом воздуха, то образуется сульфат меди и железа. Этот последний растворяется дождевой водой и просачивается на глубину, где он приходит в соприкосновение с неразложившимся сернистым железом (или с медной рудой, содержащей сернистое железо). Образуются сульфат железа и сульфид меди (большею частью), а напоследок всегда Cu_2S (медный блеск). Если даже месторождение почти целиком состоит из сернистого железа и содержит только следы меди, то все же вся медь, содержащаяся в руде, залегающей между поверхностью и уровнем грунтовых вод, будет отлагаться по расселинам и трещинам бедного медью сернистого железа (обычно серного колчедана) на уровне грунтовых вод. Но по мере того, как эрозией близлежащих рек углубляются речные долины, очень постепенно понижается и уровень грунтовых вод. Лишенные сульфидов верхние части месторождения—зона окисления—смывается, а прежняя зона цементации, уже несколько обогащенная медью, подвергается окислению и образует сульфаты. Но медь опять задерживается в верхних частях неразрушенной руды. При медленной эрозии этот процесс не прекращается. Наконец, в верхней зоне месторождения, которое первоначально все целиком содержало и теперь еще на глубине содержит меньше 1% меди, оказывается сконцентрированной вся медь (в форме медного блеска), которая содержалась в месторождении до глубины нескольких сот метров. Большие колчеданные месторождения Рио-Тинто, содержат, например, в своих еще не измененных более глубоких частях серный колчедан, заключающий всего 1,5% меди. Верхние же части огромной массы серного колчедана, которая круто падает в глубину, имея в разрезе несколько километров длины и несколько десятков мет-

ров ширины, совершенно разъедены, выщелочены и пронизаны пылью окиси железа. На границе между этой «железной шляпой» и неразрушенным колчеданом залегает зона, мощностью до 1 *м*, которая почти целиком состоит из Cu_2S с 79,8% Cu и которая в течение многих десятилетий является одним из богатейших месторождений медных руд в мире. В других местах тоже из совсем бедных медистых колчеданных импрегнаций в зоне цементации образовались богатые месторождения медных руд. Многие другие металлы тоже обнаруживают свойство концентрировать свои месторождения в зоне цементации, но ни один из них, за исключением золота, не обнаруживает этого свойства так ярко, как медь.

В присутствии CO_2 (в форме $CaCO_3$ или в форме богатой углекислотой просачивающейся воды) образовавшиеся из сульфидов сульфаты меди очень легко переходят в карбонат, причем образуются оба основные карбоната, мало растворимые в воде: $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (малахит) и $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (брошантит), или, при наличии коллоидной кремнекислоты или силиката меди, — хризоколла. В форме таких трудно растворимых солей медь начинает мигрировать и все пути по трещинам, пустотам и пористым породам, по которым просачиваются содержащие медь растворы, отмечены яркозелеными солями меди, которые медленно растворяются и медленно осаждаются снова. В районе более крупных месторождений меди все породы бывают, часто на значительном расстоянии, пронизаны такими солями меди. Среди огромного количества мест, отмеченных медными солями, часто не легко бывает найти те места, в которых на глубине действительно залегают промышленные месторождения меди. У выхода основных изверженных пород, которые всегда содержат в небольшом количестве содержащегося в них серного колчедана немного меди, всегда встречаются слабые налеты малахита, которые слишком легко принимают за признаки промышленных месторождений меди.

В районах с сухим климатом, где грунтовые воды, благодаря сильному испарению, становятся концентрированными растворами, медь, являющаяся наряду с железом и никелем самым распространенным тяжелым металлом, может выделяться в осадочных образованиях, между зернами обычно красных песчаников, в виде тонко распределенного малахита.

Если в песчанике заключены небольшие линзы известняка или гниющие органические остатки, то в таких местах медь будет концентрироваться и может добываться из песчаника в виде желваков сульфида или карбоната меди. Однако, такие месторождения всегда бедны и отдельные месторождения пространственно ограничены.[1]

В районах образования континентальных или морских осадков вторичной концентрации меди, содержащейся в растворах выветривания, не происходит. Отложения каменной соли не содержат меди совсем, отложения калийных солей содержат ее в минимальном ко-

[1] J. W. Finch. Sedimentary Metalliferous Deposits of the Red Beds. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Technical Publ. Nr. 51.

личестве (0,00005%). Однако, существуют известные условия, при которых все же может происходить повторное скопление меди, а именно, в морских осадках гниющего ила, в скоплениях битуминозных веществ на глубине замкнутых морских бассейнов, в которых существует только поверхностный приток и сток, как, например, в Черном море. Условия осаждения, происходящего при таких обстоятельствах, были подробно изучены Помпецким (Pompeckj) [1], который сравнил их с условиями, существовавшими при образовании медистого сланца в средней Германии.

Богатая кислородом свежая вода на поверхности Черного моря является благоприятной средой для развития богатой фауны и микрофауны. Умершие животные опускаются в глубину и образуют здесь (благодаря тому, что вода не возобновляется подводными течениями) сильно восстановительную зону, в которой бактерии, вызывающие гниение, превращают сульфаты в сульфиды. Большая часть образующегося сульфида является, как правило, сульфидом железа. Но в особых условиях «медносланцевого моря», притекающие в него растворы содержали много меди, благодаря тому что в более ранний — цехштейновый — период происходило сильное выветривание образовавшихся в период красного лежня основных изверженных пород. Кроме того, и вокруг, особенно в Рудных горах, выветриванию подвергались рудные месторождения, образовавшиеся в каменноугольный период. Притекающие в море растворы были довольно сильно сконцентрированы, так как на континенте, окружавшем цехштейновое море, господствовал чрезвычайно сухой климат, что доказывается наступившим вскоре после этого осолонением цехштейнового моря.

Но при сульфидном выделении из раствора большого количества сульфата железа и сравнительно малого количества сульфата меди всегда, в первую очередь, выделится весь сульфат меди, так как, как мы это видели при рассмотрении явления цементации, сернистое железо не может существовать при наличии остатка сульфата меди, а тотчас же образуется сульфид меди, сульфат же железа восстанавливается [2]. Таким образом вполне объяснимо, что в «медносланцевом море», вместо обычного морского «квасцового сланца» (битуминозный ил с богатым содержанием сернистого железа), образовалась разновидность квасцового сланца, содержащаяся наряду с 1—3,3% Fe также 1—2,9% Cu; эта разновидность представляет, хотя и бедную, но, благодаря правильности залегания, все же годную для разработки медную руду. Это замечательное месторождение содержит, частью в количественно определимых количествах, а частью в виде следов, следующие 24 элемента: Ca, C, O, Si, H, Al, Mg, K, Na, P, S, Fe, Cu, Ag,

[1] Pompeckj. Das Meer des Kupferschiefers. Branca-Festschrift.

[2] Сульфид меди присутствует характерным образом в медистом сланце, как и в большинстве слабо цементированных зон в виде пестрой медной руды (Schneiderhöhn. Chalkographische Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers). N. Jahrb. f. Min. BBd. 47, S. 1.

Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Sb, Mo, V, Au, Se. Самойлов[1] указал на то, что особенно среди ракообразных и моллюсков существуют животные, содержащие в своей крови вместо богатого железом гемоглобина, богатый медью гемоцианин, поэтому он считает, что, содержащаяся в пермских отложениях медь могла быть накоплена фауной гемоцианинсодержащих животных. Но в таком предположении нет никакой необходимости и, кроме того, его правильность маловероятна.

При метаморфизме горных пород (превращение осадочных пород в кристаллические сланцы) из богатых сульфидами осадков образуются так называемые фальбанды. Они представляют собою пласты сланца, в которых в результате собирательной кристаллизации образовались кристаллы колчедана, величиной с просяное зерно, а иногда и более крупные. Богатые медью фальбанды встречаются гораздо чаще, чем содержащие медь квасцовые сланцы, так как при перекристаллизации создаются условия для цементативной концентрации меди. Упомянем здесь о медноколчеданном фальбанде Копперстрэнда (Copperstrand), который деталями своего строения сильно напоминает мансфельдский медистый сланец и который, очевидно, является метаморфической фацией докембрийского медистого сланца. Кроме того, следует упомянуть о медистых сланцах Сьянгели (Sjangeli) в Шведской Лапландии, Наутанен (Nautanen) в Норботтене, а также о рудном месторождении древнейших шведских горных разработок близ Фалуни (Falun).

Месторождения медных руд

Важнейшие сведения о месторождениях меди, об их образовании и о содержащихся в них минералах были кратко указаны выше в описании геохимии меди, поэтому, в основном, нам остается только коснуться их геологического и экономического положения. Местное распространение мировой продукции меди видно из следующего обзора. Цифры представляют собой содержание меди в добываемой руде. Цифры металлургического производства черной меди незначительно отличаются от приведенных здесь, а цифры производства рафинированной меди (в настоящее время главным образом электролитной меди) отличаются от них значительно.

Мировая продукция меди составляла в 1926 г. 1,65 млн. *т*, из которых было добыто:

В США	61%	из них: 60% в Монтане и Аризоне
В Чили, Перу и Боливии	7%	25% на Верхнем озере
В Европе, особенно в Испании	7%	15% из остальных месторождений
В Африке, особенно в штате Конго . . .	7%	
В Японии	4,5%	

* Мировая продукция меди в 1934 г. составляла 1 363 100 *т*, из которых в США добыто 240 000 *т*, в Чили — 273 300 *т*, в Африке 288 800 *т*, в Канаде—169 500 *т*, в Японии 73 000 *т*. *

[1] J. Samojloff. Palaeophysiologie (Paläobiochemie) und ihre geologische Bedeutung. Mon.-Ber. D. Geol. Ges. 1922, S. 227.

Таким образом, больше всего меди добывается в настоящее время в Монтане и в Аризоне. Расположенные в этих штатах месторождения связаны с молодыми, собственно не гранитными, изверженными породами. Огромные месторождения медных руд близ Бьютте (Butte) в Монтане, содержание меди в которых может быть оценено в 8—10 млн. *т*, образуют жилы в кварцевом монцоните. Породы, непосредственно граничащие с жилами, обычно пронизаны большим количеством небольших меденосных трещин, так что не только сами жилы, мощностью в 3—5 *м*, но и целые зоны, шириной в 15 *м* и больше, годны для разработки. Руды состоят здесь из серного колчедана, медного колчедана, энартита (Cu_3AsS_4), пестрой медной руды и медного блеска. Три первые руды, несомненно, следует рассматривать как первичные руды. Но огромные количества медного блеска и пестрой медной руды, найденные в верхних горизонтах, образовались в результате цементации. Несмотря на это, обе эти руды встречаются еще и на более значительной глубине, причем они обладают здесь особой структурой, которая указывает на то, что небольшое их количество существовало уже в виде первичного образования и здесь, на глубине 600—700 *м*, должно рассматриваться как первичная руда.

Другими большими месторождениями меди, расположенными на юге и в средине Скалистых гор, являются Бингхем (Bingham) в Уте (Utah), Эли (Ely) в Неваде, Моренци (Morenci), Бисби (Bisbee), Глоб (Globe), Миами (Miami) в Аризоне. Все они состоят из жил, залегающих в монцонитовых и порфировых породах, к которым, однако, присоединяются как главные рудные массы контактно-метаморфические штоки замещения в граничащем с изверженными породами известняке.

К этому же типу относится и большое месторождение меди Кананеа (Cananea) в северной Мексике, совсем близко от границы с Аризоной. Двумя другими важными месторождениями северной Мексики являются Накоцари (Nacozari), расположенное несколько южнее Кананеа и Болео на полуострове Нижняя Калифорния. Месторождение Накоцари представляет собой вулканичную брекчию, которая вся пронизана медной рудой в виде небольших гнезд и поэтому должна быть отнесена к порфировым рудам. У Болео месторождение состоит из простирающихся на большое протяжение слоев в туфе, наполненных кругловатыми желваками медной руды. На глубине эти руды являются сульфидами, а выше уровня грунтовых вод окисью меди, хлоридами, карбонатами и аморфным силикатом. В Болео встречаются также окислы меди и марганца.

Месторождения меди Верхнего озера хотя и содержат значительно меньше меди, чем описанная выше большая группа медно-рудных месторождений, все же имеют большое значение для мирового хозяйства. Несколько десятков лет тому назад они считались даже наиболее значительными. Они связаны с широко распространенными образованиями мелафировых покровов с конгломератовыми прослойками, относящимися к верхнему докембрию

(к альгонкскому времени). В главном районе мощность совокупности эруптивных покровов равна 3 800 *м*, а конгломератов — 700 *м*. Важнейшие рудники расположены на полуострове Кьюинау, но пласты, хотя и не всегда содержащие достаточное для их разработки количество меди, тянутся далеко за границу штатов Висконсин и Миннезота и снова появляются на Канадском берегу озера. Наиболее богаты отдельные слои конгломерата и «миндального» камня. Последние содержат часто всего 0,88% Cu и приближаются, следовательно, к типу порфировых руд. $^2/_3$ всей добываемой в настоящее время руды имеет своим источником 7 важнейших залежей «миндального» камня, примерно, $^1/_3$—конгломераты. Из них $^9/_{10}$ добывается в одном «Калумет-конгломерате» (Calumet), имеющем 3—4 *м* мощности. Встречаются также жилообразные заполнения трещин. Вся медь находится здесь в виде самородного металла, который в жилах образует иногда глыбы весом в несколько тысяч килограмм. Разработки ведутся еще с 1867 г. Шахта Тамарак (Tamarak), одна из глубочайших шахт в мире, достигла уже глубины в 1 569 *м*. Большая часть медной продукции Канады добывается из меденосного никеле-магнитного колчедана в Седбери (Sudbury) (см. стр. 225).

Чилийские месторождения медных руд являются частью медноколчеданными жилами, тесно связанными с гранитом и содержащими турмалин, частью (меньшей) энаргитовыми жилами и частью импрегнациями в вулканических продуктах, туфах и заполненных лавой трубках. Последний тип месторождений начали серьезно разрабатывать только в самое последнее время, когда на примере американских порфировых руд научились выгодно разрабатывать и обогащать на больших установках такие содержащие медь массы, которые при незначительном содержании меди встречаются в большом количестве и доступны для добычи открытыми разработками. Прекраснейшим примером таких разработок может служить рудник Эль Тениенте (El Teniente) принадлежащий Braden Copper Company. С своеобразным месторождением медистого песчаника мы познакомились уже на стр. 261. В Африке наибольшее значение имеет огромное метасоматическое месторождение меди в Катанге (главный рудник «Этуаль дю Конго»). Много меди добывается также из расположенного к югу от Катанги месторождения Бванам-Кубва (Bwanam Kubwa) в Северной Родезии. В настоящее время Катанга добывает 90 000 *т* медной руды и стоит на третьем месте, давая 5,5% мировой продукции. В Бванам Кубва за последние годы было добыто 9,5 млн. *т* руды, содержащей 2% Cu, 2% Pb, 5% Zn и 30—90 *г/т* Ag. Важным производителем меди является также рудник Тсумеб (Tsumeb) в горах Отави (Otavi).

Японские медные руды большей частью тесно связаны с верхнетретичными вулканическими породами. Преобладающими типами являются метасоматические пиритные руды и жилы с содержанием медного колчедана и пестрой медной руды. В Австралии большинство меднорудных районов — Валлароо (Wallaroo), Бурра-Бурра, Грэат-Кобар (Great Cobar) — представляют собой рудножильные

поля. В настоящее время самым значительным месторождением является расположенное у горы Моунт Морган (Mt. Morgan), верхние горизонты которого разрабатывались раньше на золото. Оно представляет собою метасоматическое месторождение, в то время как месторождение горы Моунт Ляелль (Mt. Lyell) в Тасмании является богатой медью колчеданной линзой.

В СССР медь добывается из меднорудных жил Урала. До мировой войны, а именно в середине прошлого столетия, меднорудная продукция России имела большое значение, которое сейчас снова начинает медленно возрастать.

Меднорудная продукция Германии составляет 1,5% мировой добычи: $^7/_8$ всей руды добывается из мансфельдского медистого сланца, а $^1/_8$ из меднорудных жил, или из свинцово-цинковых или железно-шпатовых жил, иногда содержащих медь.

Медистый сланец представляет собой распространенный по всей средней Германии пласт черного битуминозного мергеля, имеющего 75—90 *см* мощности и залегающего в основании цехштейновой формации. Верхние 25 *см* не имеют промышленного значения и разрабатывается всего $^1/_2$—$^2/_3$ *м*, так что горнорабочие, в стороне от ходов сообщения, могут работать только лежа на боку и продвигаться только ползком. Часто только 20 нижних сантиметров пласта могут быть с выгодой переработаны на медь. Среднее содержание меди в перерабатываемой руде удалось довести, благодаря усовершенствованию металлургической техники, до 2% и менее. Полученная медь содержит $^1/_2$% Ag, так что единственный эксплоатируемый район у Мансфельда, при годовой продукции в 12 000 *т* меди, стоит также во главе серебряной продукции Германии, производя 60 000 *кг*. Мансфельдская горная промышленность существует с 1200 г. В настоящее время ежегодно разрабатывается около 1 млн. $м^2$ поверхности пласта. Каждому квадратному метру соответствует 14 *кг* Cu и 70 *г* Ag.

3. Свинец и цинк

Геохимическая роль этих двух металлов очень близка. Она характеризуется очень сильной халькофилией. В метеорном железе ни один из этих элементов до сих пор не обнаружен. В земной коре свинец, так же как и цинк, содержится на 99% в виде сульфидов; в связи с магматическими выделениями сульфидов всегда, хотя обычно и в незначительном количестве, встречаются сульфиды свинца и цинка, поэтому мы должны допустить, что оба эти элемента концентрированы в значительном количестве в сульфидной оболочке.

В силикатной оболочке оба они определенно относятся к элементам остаточных магм. Когда в начале остывания отделяются сульфидные магмы, то в них входят, правда, и сульфиды свинца и цинка. Но когда, затем, при застывании этих богатых серой жидких расплавов, давление пара легко летучего компонента серы при-

водит, при наличии небольших количеств водяных паров, к отщеплению особых остаточных растворов (относящихся к сульфидной магме так же, как обычные гидротермальные остаточные растворы относятся к кислой силикатной магме), то происходит очень сильное обогащение таких остаточных растворов свинцом и цинком. Это выражается в том, что массы никелево-магнитного колчедана, остающиеся в основной изверженной породе, содержат мало свинца и цинка (свинцовый блеск и цинковая обманка известны здесь только в виде минералогической редкости), между тем как апофизы, проникающие из изверженной породы в окружающие породы, и «offsets», которые в виде жильных месторождений сопровождают в окружающих породах месторождения никелево-магнитного колчедана, часто бывают очень богаты обоими этими металлами. Месторождения «интрузивной колчеданной группы» содержат тоже, как, например, в округе Хуельва (Huelva), $^1/_2$—1% Pb и $^1/_4$—$^3/_4$% Zn. Колчеданное месторождение Агордо (Agordo) в Венеции содержит, особенно в местах, богатых кварцем, т. е. там, где рудоотлагающие растворы приближались по своему составу к обычным гидротермальным жильным растворам, свинцовый блеск, цинковую обманку и мышьяковый колчедан, характерный для горячих термальных свинцово-цинковых жил. В Зильберберге, близ Боденмайса (Bodenmais), тоже часто встречаются свинцовый блеск и цинковая обманка, а колчеданное месторождение Авока (Avoca) в Ирландии содержит, в отдельных своих частях, до 13% Pb + Zn.

В силикатную кристаллизацию свинец, насколько нам известно, не входит совсем, а цинк входит в очень незначительных количествах в силикаты железа, особенно в силикаты железа-марганца. Это становится понятным, если мы сравним радиусы ионизированных атомов железа и марганца с радиусами ионов свинца и цинка. В единицах Ангстрема (10^{-8} *см*) мы имеем следующие величины: двухвалентный Zn 0,83, Fe 0,83, Mn 0,91, Cd 1,03, Pb 1,32.

Радиус ионов свинца стоит между радиусами Sr и Ba и не очень отличается от радиуса ионов Ca, но сильно отклоняется от радиуса Mg. Силикат извести встречается в магматических породах только в виде молекулы диопсида, т. е. силиката Ca — Mg, не считая содержащегося в полевых шпатах анортита, в которые свинец не входит совсем. Здесь свинец не имеет изоморфного доступа в кристаллическую решетку. Очень незначительные количества свинца встречаются зато в единственной чистой соли кальция изверженных пород, в кальциевом хлорофосфате — апатите, который, благодаря своему всегда очень раннему выделению, должен быть отнесен к первичной кристаллизации. А. Штельцнеру (A. Stelzner) удалось определить свинец в мельчайших иголках апатита, которые часто в огромном количестве пронизывают породы базальто-диабазовой группы.

Но в общем можно сказать, что свинец и цинк только в очень незначительной степени входят в первичную и главную кристаллизации и что, поэтому, при застывании больших массивов силикатной магмы значительно большая часть этих металлов концентри-

руется в остаточных растворах. Из этих последних свинец и цинк выделяются только при сравнительно низкой температуре. Пегматиты и пневматолитические выделения типа оловорудных жил еще почти свободны от свинца и цинка. Только как редкость встречаются турмалиноносные свинцово-цинковые жилы. Действительной родиной этих двух элементов является чисто гидротермальный парагенезис.

Совместное нахождение свинцово-цинковых руд с мышьяковым колчеданом, который, с другой стороны, часто наблюдается также и в оловорудных жилах, указывает нам на наиболее высокую температуру выделения. Чисто кварцевые свинцово-цинковые руды образовались, в общем, при более высокой температуре, чем такие, которые связаны с карбонатами (в особенности с железным шпатом), и свинцово-цинковые руды, содержащие тяжелый шпат, имеют, очевидно, в среднем самую низкую из всех разнообразных свинцово-цинковых парагенезисов температуру кристаллизации. Очень часто, в качестве наиболее молодого образования, встречаются благородные серебряные руды с кварцем или с бурым шпатом. Среди очень распространенных смешанных типов мышьяково-колчеданные руды, в общем, старше чисто кварцевых, эти последние старше карбонатных и баритовых, что легко объясняется постепенным охлаждением растворов. Следует отметить одно обстоятельство, имеющее большое экономическое влияние, а именно, что очень часто сульфид цинка — цинковая обманка — в основной своей массе выделяется при несколько более высокой температуре, чем свинцовый блеск. Этим объясняется, что в большинстве свинцово-цинковых жил по мере углубления уменьшается содержание свинца и увеличивается содержание цинка. Но благодаря почти всегда имеющемуся содержанию серебра, а также благодаря более высокому процентному содержанию металла (которое объясняется более высоким атомным весом свинца), свинцовая руда более высокоценна, чем цинковая, и поэтому свинцово-цинковые рудники по мере углубления теряют свою ценность.

В гидротермальных месторождениях метасоматического происхождения свинец и цинк тоже являются очень распространенными ведущими металлами. Количество контактных месторождений, содержащих свинец и цинк, очень велико. Величайшее в мире месторождение свинцово-цинковых руд — Брокенхилл (Brokenhill) в Австралии, дававшее до мировой войны 18% всей мировой продукции и в настоящее время играющее значительную роль на мировом цинковом рынке, должно быть отнесено к контактным месторождениям. Большое месторождение свинца Балиа-Маден (Balia-Maden) в Малой Азии тоже является контактным месторождением. Ясно выраженные контактные месторождения, в которых силикатные осадочные породы почти полностью превращены в роговик, а известняк — в известково-силикатную породу, являются, как правило, почти чистыми месторождениями цинка. Особенно это относится к скандинавским месторождениям Хакедаль-Груа (Hakedal-Grua), Эммеберг (Ämmeberg) и Лангфалл (Langfall). Шнейдерхен

(Schneiderhöhn)[1] стремится, повидимому совершенно правильно, следующим образом объяснить богатство некоторых месторождений цинком. Мы видим, что в пневматолитических парагенезисах руд важную роль играют фтор и другие галоиды, тогда как выделение сульфидов сильно отступает на задний план, преимущественно же выделяются окислы. По мере понижения температуры участие сульфидов все более и более увеличивается. Существует, повидимому, обратимая реакция:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2HCl$$

и при высокой температуре равновесие сдвигается, повидимому влево. Так как $ZnCl_2$ (или ZnF_2) не может, конечно, выкристаллизовываться в присутствии воды, то при нормальных условиях цинковые руды не выделяются при высокой температуре, а выделяются только тогда, когда при понижении температуры равновесие сдвигается вправо. Но если в наличии имеется легко разлагающаяся соседняя порода, в первую очередь известняк, то благодаря тому, что для свободного HCl предоставляется возможность насыщения, ZnS может оказаться устойчивым даже при высокой температуре, т. е. цинковая обманка может образовываться еще при температурах пневматолитических минеральных парагенезисов. Такое объяснение очень правдоподобно, но следует только отметить, что во всех контактных месторождениях сульфиды являются последним, по времени, минеральным выделением, т. е. влияние известняка начинает сказываться, повидимому, тогда, когда температура подходит очень близко к точке сдвига равновесия слева направо.

Близ Стерлинг-Хилл (Sterling-Hill) в штате Нью Джерси расположено очень интересное, совершенно своеобразное контактное месторождение цинковых руд, в котором цинковая руда, как исключение, встречается не в виде сульфида, но в виде окиси (красная цинковая руда ZnO) и силиката (виллемита Zn_2SiO_4) и притом вместе с силикатами марганца и даже вместе со сложными ферритами марганца-цинка (франклинит $(ZnMn)Fe_2O_4$).

Месторождения свинцовых руд, связанные с близостью контакта эруптивных масс, расположены, обычно, несколько в стороне от поверхности контакта и не содержат, как, например, месторождение Ледвилль (Leadvill) в Колорадо или месторождение Балиа-Маден (см. выше), контактных минералов или содержат их очень мало. Во всех контактных месторождениях цинковая обманка, так же как и свинцовый блеск, всегда заметно моложе контактных силикатов (только в Нью Джерси силикаты цинка имеют одинаковый с другими контактными минералами возраст). Такое отделение от силикатной массы у свинцового блеска еще отчетливее, чем у цинковой обманки. Все это опять-таки доказывает, что цинковая обманка выделяется, в общем, при более высокой температуре, чем свинцовый блеск.

В тех метасоматических месторождениях, которые лежат совер-

[1] H. Schneiderhöhn. Die Zinkerzlagerstätten der Welt. „Die Metallwirtschaft", 1928, S. 8.

шенно в стороне от эруптивных масс и которые, вероятно, как правило, образовались благодаря тому, что гидротермальные растворы свинцовых руд смешивались с протекающими на глубине грунтовыми водами и получали при помощи этих последних плоскостное распространение, относительное содержание цинка поразительным образом снова увеличивается при понижении температуры. Месторождения Блейберга (Bleiberg) в Каринтии, которые содержат даже немного молибденового блеска, гораздо богаче свинцом, чем, например, месторождения верхней Силезии или округа Джоплин (Goplin) в Миссури. Причина этого заключается, очевидно, в том, что при соприкосновении с грунтовыми водами, содержащими кислород, сульфиды, отчасти временно, переходят в сульфаты и затем снова восстанавливаются. При этом трудно растворимый сульфат свинца выпадает первым и, благодаря этому, остающиеся растворы относительно обогащаются цинком [1].

При выветривании сульфиды обоих металлов образуют сульфаты, но, благодаря очень различной степени растворимости $PbSO_4$ и $ZnSO_4$, быстрота удаления их в растворах выветривания тоже очень различна. Притом же $PbSO_4$ образуется гораздо труднее, чем $ZnSO_4$, обычно только при наличии серного колчедана (из которого, как известно, образуется много $Fe_2(SO_4)_3$), по формуле:

$$PbS + Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 = PbSO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$$

Сульфат цинка, если он однажды образовался, редко выкристаллизовывается снова. Только в присутствии известняка, он, в виде галмея, удерживается близ месторождения благодаря тому, что сульфат цинка образует с карбонатом извести карбонат цинка и сульфат извести. Сульфат свинца долго еще движется вокруг места своего возникновения, пока, наконец, окончательно не покинет железную шляпу своего материнского месторождения. Миграция свинца задерживается еще и тем, что он образует трудно растворимые соли со всеми возможными другими кислотами, которые на короткое время (в геологическом смысле) отлагаются в виде минералов в железной шляпе. Особенно легко образуется карбонат свинца (церуссит), который в большей части зон окисления месторождений свинца количественно значительно преобладает над сульфатом. При благоприятных условиях образуются также фосфат (пироморфит), хлорид (фосгенит), арсенит (миметезит), молибдат (вульфенит), ванадат (ванадинит) или хромат (крокоит). Окончательная миграция свинца происходит, повидимому, обычно в форме бикарбоната в богатой углекислотой поверхностной воде.

На юге и на западе окрестностей Эйфеля (Eifel) мы встречаем в водопроницаемых пластах песчаника экономически значительные месторождения свинцовых руд совершенно особого типа, так называемые желваковые руды («Knottenerze»). Определенные зоны песчаника совершенно пронизаны небольшими (величиной обычно не больше горошины) кругловатыми конкрециями, в которых цемент

[1] Сравни H. Schneiderhöhn, „Geochemie des Bleis und die Bleierzlagerstätten der Welt". „Die Metallwirtschaft" 1928, S. 193.

зерен песчаника замещен свинцовым блеском или церусситом. Эти желваки, которые в промышленных частях месторождения составляют около 1/10 всей массы породы, легко отделяются от окружающего, очень мягкого песчаника простой промывкой и дают концентрат с содержанием около 20% свинца. Граничащие с этими пластами и подстилающие их девонские пласты, особенно эйфельские известняки, пронизаны многочисленными свинцоворудными жилами, лишь очень редко имеющими промышленное значение. До сих пор, обычно, считали, что те же гидротермальные растворы, которые образовали эти заполнения жил, пропитывали и песчаник, отлагая в нем желваки железного блеска [1], которые позднее, в результате окисления и изменения свободной углекислотой, перешли в карбонаты. Но после того, как Ф. Беренд (F. Behrend) [2] показал, что, по крайней мере, большая часть желваков свинцового блеска образовалась в результате последующего сульфурирования из желваков карбоната свинца, более вероятным будет предположить, что привнос свинца, очевидно происходил при помощи растворов выветривания из существовавших уже тогда жил свинцового блеска Эйфеля. Примыкающие к ним южнее совершенно аналогичные пропитывания пестрого песчаника медными рудами имеют всегда карбонатный состав, что тоже говорит за привнос при помощи растворов выветривания.

Концентрированная седиментация свинцовых и цинковых руд, уже вошедших однажды в растворы выветривания, встречается только в виде исключения и притом совершенно так же, как и у меди, там, где естественные условия благоприятствуют осаждению сульфидов тяжелых металлов, особенно сульфидов железа, т. е. в гниющих стоячих глубинных водах, вроде глубоких зон Черного моря. Мы, поэтому вправе ожидать, что мансфельдские мелистые сланцы должны содержать PbS и ZnS в количествах, которые соответствуют относительному распространению свинца и цинка по сравнению с медью. Мы находим такое содержание в действительности, только все эти три металла обогащены не в одном и том же пласте. В сильно битуминозных пластах преобладает медь, в слабо битуминозных — свинец и цинк, как это видно из следующей таблицы содержания Cu, Pb и Zn в различных пластах, различаемых у мансфельдских горняков специальными названиями:

Относительное распространение в земной коре (в $^1/_{1000}$%)	Cu10	Zn4	Pb2
„Faule"	0,15%	0,62%	0,05%
„Dachberge"	0,14%	0,46%	Следы
„Schwarze Berge" . . .	0,58%	0,90%	0,83%
„Schieferkopf"	0,71%	2,11%	0,94%
„Kammschale"	0,85%	2,04%	1,47%
Мелистый сланец . . .	3,24%	1,85%	0,59%

[1] Beyschlag. Ueber die Veränderlichkeit der Form der Erzlagerstätten. Z. f. pr. Geol. 1919, S. 53.

[2] Behrend. Beobachtungen über Blei- Zink- und Kobalterze im Gebiet von Mechernich. Z. f. pr. Geol. 1925, S. 185.

Таким образом, цинк оказывается концентрированным в Schieferkopf, свинец — в «Kammschale» и медь — в собственно медистом сланце. Осадочное колчеданное месторождение Мегген тоже богато цинком (свинец отступает здесь совершенно на задний план) и серные колчеданы содержат здесь 8% ZnS. Не совсем ясные условия наблюдаются в Раммельсберге (Rammelsberg), где мы хотя и имеем, вероятно, дело с осадочным отложением, но где замещения и привнос играли очень существенную роль. Серноколчеданная руда содержит здесь 4,50% Zn, 2,24% Cu, 2,10% Pb. Более бедная медная руда содержит 10% Cu, 4,5% Zn и 2,3% Pb, а богатая руда, — примерно, удвоенное количество каждого из этих металлов.

Вторичное накопление свинца и цинка в осадочных месторождениях, имеющих промышленное значение, является, однако, исключением. Обычно оба эти металла бывают так тонко распределены в осадках, что их лишь редко удается определить аналитическим путем. Мы можем предполагать, что цинк, который благодаря легкой растворимости своих сульфатов почти без остатка уносится в море, в конце концов задерживается в известняках, в виде тонко распределенного карбоната цинка. Значительная часть свинца задерживается, вероятно, еще в континентальных осадках районов с сухим климатом (сравни желваковые руды). Минимальное содержание свинца в морских осадках иногда, совершенно неожиданно, обнаруживается снова. Там, где, благодаря гниению органического вещества, образуется сероводород и где нет достаточного количества железа, с которым вся наличная сера могла бы выделиться в виде марказита, иногда, в самых неожиданных местах, встречаются единичные кристаллы свинцового блеска: иногда в окаменевшей жилой камере аммонита, иногда в центральной пустоте фосфоритового желвака (Подолия) и т. п.

Месторождения свинцовых и цинковых руд

Месторождений свинцовых руд совершенно исключительного значения в настоящее время, собственно говоря, нет. Месторождение Брокенхилл в Австралии долгое время было самым значительным, но в последнее время центр тяжести добычи перенесен в сторону цинка. Очень значительное участие в мировой добыче цинка принимало раньше также и месторождение Ледвилль в Колорадо, но теперь и здесь содержание свинца уменьшилось. В настоящее время наиболее значительным свинцоворудным районом можно считать месторождение Кер д'Ален (Coeur d'Alène) в Айдахо, в котором добывается почти треть всей свинцовой продукции США, т. е. 13% всей мировой продукции. Однако, и здесь на глубине уже обнаруживаются уменьшение содержания свинцового блеска и увеличение содержания цинковой обманки. В Европе крупнейшие месторождения свинца находятся в Испании, но добыча свинцового блеска из испанских жил, встречающихся в большом количестве на юго-восточном побережье близ Картагены (Carthagena), а также в центре страны, к югу от Мадрида, близ Линарес (Linares), тоже снизилась. Важным месторождением юго-восточных Альп является

месторождение Блейберг в Каринтии. Исключительно большим месторождением, к эксплоатации которого приступили только в последнее десятилетие, является месторождение Бавдин (Bawdin) в верхней Бирме. Добываемая здесь руда содержит 25% Pb и запасы ее исчисляются в 4,5 млн. *т*. За исключением этого месторождения, Кер д'Ален и Брокенхилл, вся продукция свинцовых руд, которая, однако, ничуть не уменьшилась, добывается на большом количестве средних и небольших месторождений, а также как очень обильный побочный продукт значительного числа крупных месторождений цинковой обманки.

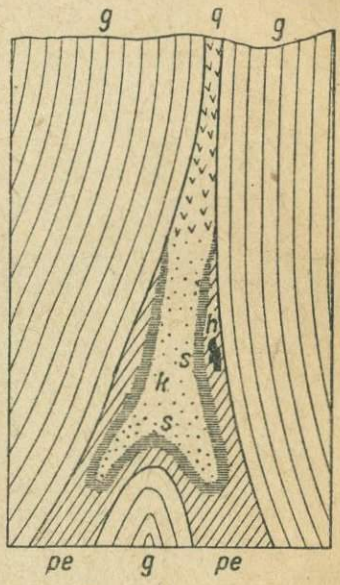


Рис. 57. Идеальная картина распределения руд у выхода главного месторождения Брокенхилл.

g — гнейс, *pe* — первичная сульфидная руда, *s* — богатая серебром сульфидная цементационная руда, *k* — богатые серебром каолины, *q* — железосодержащий кварц с каолином, *h* — пустота.

Как Брокенхилл, так и Ледвилль могут быть отнесены к контактным месторождениям, хотя они и принадлежат к довольно различным типам. Брокенхилл представляет собою массу руды, залегающую в кристаллических сланцах и повторяющую форму складчатой седловины. Эта масса имеет 7—40 *м* мощности и ее можно проследить на протяжении 2,4 *км*. Руда сопровождается типичными контактными минералами — гранатом и марганцевым пироксеном, несмотря на то, что до сих пор поблизости не обнаружено никакого, более или менее крупного эруптивного массива. Очень интересным было здесь своеобразное ограничение нижней, богатой каолином и серебром зоны окисления и чрезвычайно богатой цементационной зоны (рис. 57). В Ледвилле рудная масса непосредственно примыкает к большому порфировому массиву, но не содержит контактных минералов. Блейберг в Каринтии является апомагматическим месторождением замещения в известняке.

Месторождение Кер д'Ален, а также испанские свинцовые руды являются настоящими жилами, частью с кварцевой, а частью с карбонатовой жильной породой. В Бавдин мы имеем дело с продолговатыми массами руды, связанными с тектоническими зонами разрушения и образовавшимися в результате замещения богатых полевым шпатом песчаников и порфировых туфов.

Из месторождений цинковых руд наиболее значительными являются месторождения, расположенные в окрестностях города Джоплин на границе штатов Миссури и Канзас. Руды залегают здесь в карстовых пустотах (воронках выщелачивания) известняка каменноугольного возраста. Наподобие рюгенского мела известняк

содержит здесь множество желваков кремня (здесь роговика), которые при выщелачивании накапливаются, образуя остро-зернистую остаточную брекчию. В промежутках между кусками роговика отложился обильный цемент, состоящий из цинковой обманки. Руда добывается на многих маленьких, обычно очень примитивных, рудниках. Хорошо разработанная сеть узкоколейных

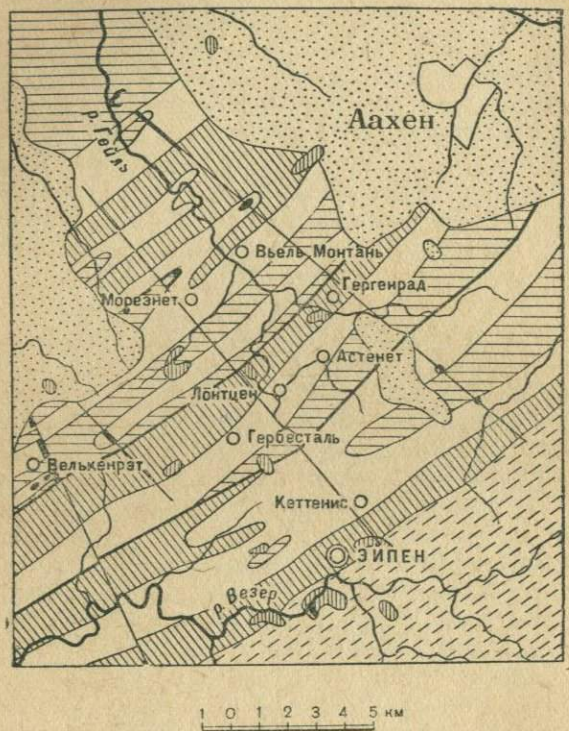


Рис. 58. Геологическая карта рудного района к юго-западу от Аахена.

дорог покрывает весь район, что позволяет добывать ежегодно несколько миллионов тонн цинковой руды. Аналогичные месторождения замещения расположены еще дальше к северу в Висконсине и на западе на границе южного Иллинойса и Кентукки. Мощное месторождение Брокенхилл в Новом Южном Уэллсе, в котором раньше добывался преимущественно свинец, приобретает постепенно все большее значение как одно из крупнейших в мире месторождений цинковых руд.

Из среднеевропейских месторождений цинковых руд важнейшими являются месторождения верхней Силезии и Аахена. Оба они представляют собою месторождения замещения в известняке (в Верхней Силезии — раковистый известняк, в Аахене — углистый известняк). Аахенские месторождения залегают в складчатом из-

вестняке, связаны с местами пересечения известняка трещинами (рис. 58), и имеют неправильную форму. Цинково-свинцовые руды верхней Силезии образуют распространенное на многие квадратные километры рудное месторождение у основания определенного, залегающего почти горизонтально, пласта известняка. По всей вероятности руда выделялась на определенном горизонте грунтовых вод, загрязненных рудоносными растворами. Раньше большая часть обоих этих районов принадлежала Германии и лишь небольшая часть на востоке находилась в пределах русской Польши, а на западе — Бельгии. Так как Германия переплавляла в этих районах также и много импортной руды, то участие этих районов в мировой металлургической продукции составляло до войны 29%. Сейчас большая часть верхне-силезского рудного района отошла к Польше, а значительная часть аахенского района (близ Моресне (Moresnet) — к Бельгии.

Третьим значительным месторождением цинковых руд в Средней Европе является месторождение Райбль в Каринтии, принадлежавшее раньше Австрии, а теперь отошедшее к Югославии. Руда встречается в известняке альпийской триасовой формации и образует многочисленные отдельные тела, имеющие форму шлангов в несколько метров толщины и залегающие по линиям пересечения плоскостей напластования с крутостоящими плоскостями трещин. Руда скопилась преимущественно под покрывающим водонепроницаемым пластом сланца, который задерживал восходящие рудоносные растворы. Месторождения верхней Силезии, Аахена и Райбль содержат наряду с цинковой рудой также и много свинцовых руд. Следует еще упомянуть о находящемся под контролем бельгийских цинковых рудников месторождении цинковых руд, не содержащих свинца, близ Эммеберга в Швеции. Оно представляет собою отложение значительного простирания, имеющее до 12 *м* мощности, залегающее в гнейсе и связанное с контактными минералами.

Для свинцовой и цинковой продукции Германии важное значение имеют также свинцово-цинковые жилы рейнских сланцевых гор. На юге, около Эмса, Брайбаха и Нидерланштейна, они представляют собою почти чистые свинцоворудные жилы. В западной части Зигерланда их можно определить как богатые свинцовыми рудами жилы железного шпата. Дальше к северо-западу у Бенсберга недалеко от Кельна, с одной стороны, и близ Фельберта (Velbert) к востоку от Дюссельдорфа, с другой, — они являются карбонатными свинцово-цинковыми жилами, из которых раньше добывался почти исключительно содержащий серебро свинец, а теперь, по мере углубления, добывается преимущественно цинковая обманка. Свинцово-цинковые жилы Рудных гор и Гарца должны быть отнесены к месторождениям серебряных руд, так как без содержания свинца они не имели бы промышленного значения.

Мировая продукция свинца составляла в 1927 г. 1,68 млн. *т*. Из них 39% было добыто в США, 13% — в Мексике, из описанных ниже серебро-свинцовых рудных жил, 9% — в Испании и по 5% во Франции и в Германии.

В 1927 г. мировая продукция цинка выразилась в 1,32 млн. *т*. Распределение добычи по странам было следующее: США 48%, Бельгия 15%, Польша 10%, Франция 8%, Германия 7%, Канада 6%, Австралия 5%, Англия 1%.

* Мировая продукция свинца в 1934 г. составляла 1 350 817 метр. *т*, (в США — 300 202 *т*, в Австралии — 205 332 *т*, в Мексике — 175 586 *т*, в Канаде — 145 000 *т*, в Германии — 120 000 *т*). Мировая продукция цинка в 1934 г. составляла 1 180 803 метр. *т* (в США — 332 882 *т*, в Бельгии 174 985 *т*, в Канаде 122 405 *т*). *

Снабжение свинцом Германии осуществлялось в незначительной степени ввозом руды и главным образом ввозом металла. Цифры ввоза были в 1928 г. следующими.

Ввоз руды		Ввоз металла	
8 600 *т*	из Чили	40 000 *т*	из США
8 000 „	„ Австралии	26 000 „	„ Мексики
4 600 „	„ Аргентины	24 000 „	„ Австралии
3 180 „	„ Китая	17 000 „	„ Индии
		11 000 „	„ Бельгии

Для цинка соответствующие цифры в 1928 г. составляли:

45 600 *т*	из Мексики	69 000 *т*	из польской верхней Силезии
20 500 „	„ Греции[1]		
14 500 „	„ Австралии	26 000 „	„ Бельгии
12 800 „	„ Испании	12 000 „	„ США

4. Таллий, галлий, индий, кадмий

Из этих четырех металлов наибольшее техническое применение имеет только кадмий и то недавно. Геохимически они связаны между собой постольку, поскольку все они бывают иногда примешаны в очень незначительных количествах в виде сульфидов к цинковой обманке, т. е. могут концентрироваться в результате гидротермальной остаточной кристаллизации. К кадмию это относится всегда без исключения: он всегда встречается вместе с сульфидными цинковыми рудами и притом только с ними.

Таллий еще чаще, чем в цинковой обманке, встречается в серном колчедане, тоже образующемся из гидротермальных остаточных растворов. Как большая редкость встречаются также два особых таллиевых минерала: круксит (CuTlAg)Se, содержащий 17% Tl и берцелианит ($TlAs_2SbS_5$) с 29% Tl. Этот элемент был впервые открыт в 1861 г. в производственной пыли и камерном шламме сернокислотных заводов, из которых он обычно и теперь добывается (поскольку вообще на него имеется спрос). Существуют, однако, еще и другие источники получения этого элемента, совершенно отличные от цинковой обманки и серного колчедана — это

[1] Из метасоматических рудных месторождений Лаурион (Laurion) и с. о. Фазос (Thasos).

месторождения калийных солей. При выветривании месторождений сульфидных руд, содержащих этот элемент, таллий, в силу своего относительно очень ограниченного распространения, конечно, совершенно теряется. Но радиус ионов одновалентного таллия почти точно совпадает с радиусом ионов рубидия, поэтому TlCl и TlBr совершенно изоморфны с RbCl и RbBr, и при испарении остатков водных растворов выветривания, оба они выкристаллизовываются с хлористым калием. При технологическом отделении Rb от K Tl скопляется в солях рубидия и притом в концентрации достаточной для его получения. Изоморфные свойства галоидных солей привели даже, в первые годы после его открытия, к ошибочному заключению о том, что таллий является щелочным металлом.

Только некоторые цинковые обманки содержат настолько значительный процент галлия, который позволял бы поставить вопрос об его получении. Но в минимальных, обычно только спектроскопически определимых количествах, он чрезвычайно распространен во всех соединениях алюминия, где он большей частью бывает «скрыт» в алюминии. Причина этого кроется, опять-таки, в необычайно близком сходстве радиусов ионов этих элементов [1]. В элементарном ромбоэдре кристаллов типа корунда радиус ионов Al_2O_3 — $5{,}154 \cdot 10^{-8}$ *см*, Ga_2O_3 — 5,281. В гексагональной призме Al_2O_3 — 9,58, Ca_2O_3 — 9,52. Спектроскопически Ga можно обнаружить почти во всех силикатах алюминия. Особенно много этого редкого элемента встречается в продуктах латеритового выветривания, расщепляющего алюмокремнекислоту, т. е. особенно в бокcите. Считают, что эта минеральная смесь, содержащая много AlOOH (диаспора), содержит также небольшое количество изоморфного с гидроокисью аллюминия GaOOH.

Галлий, обычно скрытый в алюмосиликатах главной кристаллизации, обнаруживается только благодаря своей халькофилии, в силу которой часть этого элемента переходит в остаточный раствор и концентрируется в гидротермальных сульфидных месторождениях. Цинковые обманки и блеклые руды часто содержат галлий, а в подобном блеклой руде сульфогерманате (германите) он концентрируется довольно сильно.

Технического применения галлий еще не имеет. Очень ценным свойством этого металла является то, что уже при 29,7° (а в эвтектике с Al еще ниже) он плавится, но имеет, до температуры в 1000°, еще очень низкую упругость пара. Это свойство позволяет, применяя капилляр из кварцевого стекла, изготовлять галлиевые термометры, по типу обыкновенных ртутных термометров, которые позволяют делать довольно точные отсчеты на интервале от 30 и до 1000°.

Геохимическое распространение индия еще мало известно. В годном для получения количестве он был найден только в некоторых цинковых обманках. Его бросающаяся в глаза индигово-синяя спектральная линия объясняет, повидимому, то обстоятель-

[1] V. M. Goldschmidt. Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxyde etc Videnskap Selskapets Skrifter, Oslo 1927, Nr. 7.

ство, что он был открыт еще в 1863 г. В очень минимальных количествах, определимых только спектроскопически, он встречается во многих алюмосиликатах, в которых он, наподобие галлия, повидимому, скрыт (благодаря изоморфизму с алюминием).

Кадмий чрезвычайно тесно связан в природе с цинком, не только благодаря своей халькофилии, но также благодаря своему положению как двухвалентного металла в одном с ним вертикальном ряду. Можно, пожалуй, сказать, что он скрыт в цинке, если это выражение применимо к элементу, который в некоторых цинковых рудах составляет больше 2% всего содержания металла. Кадмий встречается всегда с цинком. Содержится ли кадмий в очень незначительной примеси цинка к некоторым, особенно содержащим марганец, силикатам, в соответственных минимальных количествах, пока не установлено. Это мало вероятно, так как степень халькофилии у Cd выше, чем у Zn. Большая часть цинка и, вероятно, еще большая часть кадмия, т. е. практически почти весь содержащийся в магме кадмий, переходят в сульфидные остаточные растворы. Апомагматические — гидротермальные месторождения цинковой обманки, обычно богаче кадмием, чем перимагматические, например, контактные месторождения.

При выветривании кадмий ведет себя несколько иначе, чем его материнский металл постольку, поскольку он, благодаря более сильной халькофилии, более склонен к выделению в зоне цементации. Таким образом, образуется единственный самостоятельный кадмиевый минерал — гринокит (CdS), который выделяется в виде маленьких кристалликов по трещинам цинковой обманки. Кадмий выделяется уже из более кислых растворов, чем Zn. Отсюда и его большая распространенность в таких месторождениях, в которых сульфид цинка содержится не в виде правильно кристаллизующейся цинковой обманки, а в виде кристаллизующегося гексагонально вуртцита. Мы ведь знаем, что ZnS выкристаллизовывается преимущественно из слабокислых растворов.

Большое значение имеет то обстоятельство, что $CdSO_4$ сильнее изменяется карбонатом кальция, чем $ZnSO_4$. Благодаря этому массы галмея, встречающиеся в окисленной зоне месторождений цинковой обманки, более богаты кадмием, чем сульфиды. В верхней Силезии цинковая обманка содержит 0,15% Cd, а галмей 0,3—0,5%; галмей Вислоха (Wiesloch) в Бадене содержит даже 2—5% Cd. Таким образом, в зоне цементации, а если условия благоприятствуют образованию галмея, то и в зоне окисления, кадмий удерживается сильнее, чем цинк. По этим свойствам он относится к цинку, так же как кадмий относится к натрию. В месторождениях цинка области выветривания, например, в цинке из медистого сланца, кадмий до сих пор еще не был обнаружен.

Самостоятельных месторождений кадмия не существует и весь кадмий добывается как побочный продукт из цинковых руд. В настоящее время наиболее значительная добыча Cd производится из богатых кадмием цинковых руд в Рисдон (Risdon) в Тасмании (1925 г. почти половина мировой продукции). Наряду с этим ме-

сторождением, важное значение имеют также и цинковая рудная промышленность верхней Силезии, где руда содержит 0,1% Cd и в бассейне Миссисипи, где процент содержания кадмия равен 0,2 и особенно горная промышленность Брокенхилл с содержанием в руде 0,36% Cd (сравни стр. 274). В скором времени приобретет, вероятно, значение и содержание кадмия в северокавказских рудах и в небольших цинковых рудниках Нерчинска и Дальнего Востока, где кадмий составляет до 1,7% содержания цинка. Но рекорд по содержанию кадмия остается за цинковой обманкой рудника Тсумеб (в горах Отави), содержащей 2,5—2,9% Cd. Галмей имеет здесь тоже почти такое же соотношение Zn : Cd (по Шнейдерхену см. стр. 232).

Техническое применение кадмия сделало в последнее время большие успехи. Кадмирование применяют для покрытия стали и железа в комбинации с никелированием или вместо этого последнего. Кроме того, металлический Cd идет на производство Ni-Cd аккумуляторов. Раньше изолировалась только небольшая часть добываемого вместе с цинком кадмия. Процесс не был еще достаточно разработан технически, чтобы вести получение Cd в большом масштабе; цена на этот металл была высока. В 1919 г. было получено около 80 *т*, по цене несколько более 7 марок за фунт, а в 1928 г. — почти 1100 *т* по цене 1,75 марки за фунт.

* В 1934 г. добыча кадмия в США составила 1 259 794 *кг*, в Бельгии — 196 700, в Норвегии 137 000, в Канаде 133 179 и в Германии — 40 000 кг. *

5. Ртуть

В геологическом смысле область распространения ртути очень ограничена. Ртуть неизвестна нам в метеоритах и вообще не входит ни в какие соединения с железом, так что мы с некоторой уверенностью можем допустить, что железное ядро земли свободно от ртути.

Халькофилия ртути довольно значительна, поэтому можно предположить, что ртуть присутствует в окисно-сульфидной оболочке. Но в магматических месторождениях никелево-магнитного колчедана, являющихся единственным аналогом концентрации сульфидов в средних глубинах земли, ртуть не была обнаружена. Благодаря этому мы ничего не можем сказать об относительном распространении и о характере нахождения нашего элемента в этой зоне.

Нам достоверно известно, что ртуть не входит ни в первичную, ни в главную кристаллизацию застывающей силикатной магмы. Она концентрируется, следовательно, в остаточной кристаллизации. В пневматолитической стадии ртуть еще не выделяется, благодаря тому, что температура в это время бывает все еще выше точки кипения Hg и выше точки диссоциации большинства соеди-

нений Hg. Лишь в более поздних выделениях гидротермальной фазы происходит образование концентраций ртути. Так как более сильное охлаждение происходит только вблизи земной поверхности, то все месторождения ртути являются поверхностными образованиями. Если источником растворов являются эксгаляции глубинных пород, которые на расстоянии километров нагревают граничащие с ними породы, то ртутные месторождения будут образовываться только далеко в стороне от магматического очага. В таких случаях они бывают связаны с большими системами тектонических трещин, проникающих на значительную глубину. В области распространения таких трещин руды отлагаются обычно только по главным путям движения термальных вод, т. е. в сильно проницаемых зонах. Такими зонами могут быть определенные пласты пород, которые, благодаря их первичной пористости, давали воде возможность прохождения через них, или брекчиевые зоны, возникшие обычно в водонепроницаемых породах, благодаря образованию глубоко идущих трещин. Руды большого испанского ртутного месторождения Альмаден (Almaden) связаны с пористыми кварцитовыми песчаниками, а руды месторождения Идрия (Idria) — с брекчиями большой зоны надвига. В Идрии важную роль играет также сопровождающий брекчию черный сланец. Он задерживал восходящие в зоне надвига растворы, а содержащиеся в нем битумы способствовали выделению руды.

В областях, в которых массы изверженных пород застывали не только на глубине, но достигали поверхности, т. е. в областях вулканической деятельности, создавались условия для образования ртутных руд также и близ быстро остывающей изверженной породы. Ртутные руды часто встречаются в районах молодой вулканической деятельности и являются в таких случаях несомненными отложениями послевулканических эксгаляций — термальных вод, которые спустя десятки тысяч лет после затухания вулканизма поднимаются в районе прежних кратеров и лавовых полей. Прекрасным примером может служить ртутное месторождение Тосканы, расположенное в окрестностях горы Монте Амиата (Monte Amiata) и состоящее из большого числа средних и небольших месторождений, окружающих купол трахитовой лавы горы Амиата. Одно из этих месторождений, а именно Аббадиа Сан Сальваторе (Abbadia San Salvatore), имеет мировое значение. Широко распространенные ртутные месторождения Калифорнии тоже расположены в районе очень сильной послевулканической термальной деятельности. Близ Сульфур Бэнкс (Sulfur Benks) и Стимбоат Спрингз (Steamboat Springs) удалось установить присутствие ртути в термальных водах, а в отложениях источников были найдены свежие образования киновари. Выяснилось, что ртуть растворена в воде не в виде простого сульфида, но в виде двойного сульфида натрия и ртути ($HgS \cdot nNa_2S$). Выделение киновари происходит следующим образом: Na_2S образует с углекислотой, всегда в изобилии содержащейся в вулканических эксгаляциях газов, NaHS и Na_2CO_3 ($2Na_2S + H_2O + CO_2 = 2NaHS + Na_2CO_3$).

Но при наличии NaHS, HgS не остается дольше в растворе. Так как 2NaHS может быть воспринято так же как $Na_2S + H_2S$, то формула действия масс выразится для этого процесса в следующем виде: (С — концентрация).

$$\frac{C(H_2S) \cdot C(Na_2CO_3)}{C(Na_2S) \cdot C(CO_2)} = \text{постоянной.}$$

Если в наличии имеется мало CO_2 (благодаря тому, что этот газ может свободно удаляться), то должно присутствовать много Na_2S. Соответственно с этим, если мало серы связано в форме H_2S, то HgS остается в растворе. Если углекислота задерживается под каким-нибудь непроницаемым слоем, то образуется много Na_2CO_3, количество Na_2S уменьшается, количество H_2S увеличивается и происходит, следовательно, энергичное выделение киновари. Содержащие ртуть термальные воды представляют собой редкий случай, когда рудоотлагающие растворы доступны для непосредственного наблюдения. Благодаря этому мы с уверенностью можем установить химизм выделения и убедиться в том, как сильно покровы из непроницаемых пластов могут способствовать отложению ртутных руд.

В качестве первичной ртутной руды почти во всех месторождениях ртути встречается только сульфид HgS, обычно в форме красной киновари и лишь редко в виде черной аллотропной модификации метациннабарита. В битуминозных сланцах Идрии часто встречается также и самородная ртуть в виде маленьких капелек на плоскостях сланцеватости. Однако, ее, повидимому, надо считать вторичным образованием из киновари.

В ртутных месторождениях бывает обычно мало сопровождающих минералов и сопровождающих руд. Почти всегда находят немного пирита и часто сурьмяный блеск (см. сурьма). В качестве жильных пород встречаются известковый шпат, SiO_2 (часто в форме халцедона) и очень часто гипс и целестин ($SrSO_4$). Образование гипса легко объяснимо благодаря тому, что выделение ртути происходит всегда близ поверхности, где в поры пород имеет доступ содержащая кислород вода, а при известных условиях даже воздух. В таких случаях из Na_2S образуется Na_2SO_4, который вступает в реакцию с присутствующим повсеместно $CaCO_3$ (очень часто соседняя порода оказывается известняком) и образует $CaSO_4$. Основано ли обильное образование $SrSO_4$ на том, что преимущественно изменяется незначительное количество содержащегося в известняке Sr или на привносе термами стронция с глубины, пока еще неизвестно.

Там, где между отложением ртутных руд и выделяющимися на более значительной глубине свинцово-цинково-медными рудами существует постепенный переход, в промежуточной зоне часто образуется блеклая ртутная руда [$4HgS(SbAs)_2S_3$]. Мы встречаем ее в различных случаях в верхних зонах свинцово-цинковых рудных жил. Иногда в таких случаях вблизи железной шляпы происходит

концентрация ртути в форме вторичной киновари. Ртуть встречается в чрезвычайно сложных «молодых» (т. е. вулканических) золото-серебряных жилах в виде теллуристой ртути, а иногда и в виде амальгамы. В близких к поверхности жилах шпатового железняка (Коттербах) ртуть встречается в виде блеклой ртутной руды.

При выветривании киноварь химически не разлагается. Сульфид ртути остается неразложившимся в виде мелких зернышек даже в россыпных месторождениях [1]. Но так как киноварь очень хрупка, то этот минерал, обычно, быстро перемалывается песчинками в тончайшую пыль и уже в недалеком расстоянии от первичного месторождения исчезает в массе продуктов выветривания. На протяжении цикла седиментации вторичной концентрации установлено не было. Таким образом, в течение геохимического круговорота ртуть только однажды появляется — как метеор — в конце гидротермальной фазы, чтобы вскоре затем снова бесследно исчезнуть.

Месторождения ртути

Существует только три месторождения ртути выдающегося мирового значения: Альмаден в Средней Испании, Аббадиа Сан-Сальваторе в Тоскане и Идрия в отошедшей к Италии части Крайны. Месторождение Альмаден обязано своим происхождением залеганию пластов пористого кварцитового песчаника в обширном районе распространения круто стоящих силурийских сланцев. Пласты песчаника послужили для восходящих термальных вод путем продвижения и оказались настолько пропитанными ртутными рудами, что содержат 20% Hg, а иногда и больше. Больше половины мировой продукции ртути добывается в Альмаден.

Аббадиа [2] расположена в районе молодой вулканической деятельности, на северном конце цепи вулканов, тянущейся от Неаполя, через Албанские горы и до оз. Бользен (Bolsen). Во всем этом районе на поверхность выходят горячие источники и эксгаляции газов. Там, где прекратившие или на половину прекратившие действие источники задерживались под потоками лавы, покрывающими гору Монте Амиата или под накипью источников, известковая и сланцеватая осадочная порода, сильно разрушенная землетрясениями, пронизана киноварью.

Месторождение Идрия [3] обязано своим происхождением мощным, глубоким тектоническим нарушениям, относящимся к динарской системе альпийской складчатости. Древний палеозойский «Гайльтальский сланец» надвинут на доломиты раковистого известняка в виде покрова, нижняя поверхность которого сложена

[1] E. Wittich. Über das Vorkommen von Quecksilbersulfiden in Sanden der Goldseifen bei Guadalcazar. Z. f. pr. Geol. 1921, S. 91.

[2] H. Troegel u. F. Ahlfeld. Die Zinnobervorkommen in der südlichen Toskana. Z. f. pr. Geol. 1920, S. 21.

[3] F. Kossmat. Über die geologischen Verhältnisse des Bergbaubetriebes von Idria. Jahrb. Osterr. Geol. Reichsanst. 1899. H. 2.

в неправильные складки. Этот надвиг самым причудливым образом смял и смешал доломиты с содержавшимися в них пластами богатого углеродом сланца и измельчил их, превратив в брекчию. Руда скопилась по трещинам в доломите и в этой брекчии, пласты сланца тоже местами совершенно пропитаны рудой.

В течение последних лет в Испании, т. е. в Альмадене, было добыто в среднем 2 450 *т* Hg. Италия, т. е. Аббадия, вместе с небольшими рудниками в окрестностях Монте Амиата и Идрией, дала 1 600 *т*. Упоминавшиеся выше месторождения в Калифорнии добыли около 400 *т*, а небольшой остаток продукции равный 100 *т* падает на долю Мексики, где у Паломас (Palomas) и Хуитцуко (Huitzuco) встречаются ртутные руды в известняке тоже поблизости от молодых вулканических пород и еще действующих горячих источников.

* Мировая добыча ртути в 1933 г. составила 2 000 метр. *т* (в Испании — 676 *т*, в Италии 613, в США — 333 и в Мексике — 155 *т*). *

Цены на ртуть регулируются объединением трех главнейших предприятий, которые при форсировании добычи всегда могут удовлетворить мировую потребность. В течение последнего десятилетия цена на ртуть поднялась втрое против довоенной. В таких случаях возобновляется добыча, обычно правда довольно незначительная, во многих более мелких рудниках, в большом количестве распространенных в Северной Америке (например, Терлингуа (Terlingua) в Техасе), в Южной Америке Хуанкавелика (Huancavelica в Перу и в Европе (например, Авалаберг у Белграда, Никитовка в СССР, Литтаи в Крайне). Единственные германские месторождения киновари принадлежат истории (время расцвета — XVI столетие). В настоящее время разработка их нерентабельна даже при повышении цен на ртуть, благодаря тому, что лучшие руды уже выработаны.

6. Сурьма

Геохимия сурьмы довольно близка к геохимии ртути, хотя ее характерные особенности и не так ярко выражены.

Сурьма отсутствует в метеоритах, поэтому, вероятно, и в железном ядре земли. Она халькофильна и поэтому, вероятно, обильно представлена в окисно-сульфидной оболочке, но в магматических никелево-магнитных колчеданах она нам неизвестна. Она не встречается ни в первичной кристаллизации, ни в главной кристаллизации, отсутствует также и в пневматолитической и в пневматогидатогенной фазах остаточной кристаллизации. Но в чисто гидротермальных месторождениях мы встречаем ее значительно раньше, чем ртуть. Почти все месторождения свинцово-цинковых руд содержат в своем свинце довольно значительное количество сурьмы, а многие месторождения меди, в особенности более удаленные от магмы карбонатные жилы, содержат медные сульфо-сурьмянистые соединения, т. е. блеклые руды, которые характерным образом часто

содержат немного ртути (Брикслегг (Brixlegg), Коттербах). Ряд свинцовых и серебряных сульфо-сурьмянистых соединений в стоящих ближе к богатым серебром золото-серебряным жилам фациях свинцово-серебряных жил, например в благородной кварцевой формации Фрейберга, в Андреасберге, очень велик. В Андреасберге встречается сурьмянистое серебро — дискразит, напоминающее амальгаму молодых золоторудных жил.

Можно установить длинные ряды свинцовых и серебряных сульфо-сурьмянистых соединений, в которых ясно видна увеличивающаяся, по мере охлаждения, концентрация сурьмы в рудоотлагающих растворах, из этих соединений совместно в одном и том же месторождении встречаются всегда только два соседних.

Цинкенит ($PbS \cdot Sb_2S_3$) — джемсонит ($4PbS \cdot 3Sb_2S_3$) — буланжерит ($5PbS \cdot 2Sb_2S_3$) — миаргирит ($AgS \cdot Sb_2S_3$) — пираргирит ($3AgS \cdot Sb_2S_3$) — стефанит ($5AgS \cdot Sb_2S_3$) — полибазит ($9AgS \cdot Sb_2S_3$).

Так как месторождения сурьмы образуются в общем значительно более горячими растворами, чем ртутные руды, то метасоматоз играет в них большую роль. Правда, значение его еще далеко не так велико, как, например, при образовании свинцово-цинковых руд. Эти последние встречаются в известняке только в метасоматической форме, в то время, как сурьмяные руды заполняют в брекчиевых зонах часто только промежутки, не замещая сколько-нибудь существенно обломки известняка.

В чистых сурьмяных месторождениях первичного происхождения сурьма встречается обычно исключительно в форме Sb_2S_3. Сопровождающими рудами и минералами являются почти те же, что и у ртути. Собственно сурьмяные месторождения содержат обычно, наряду с сурьмяным блеском, только пирит. Жильными породами являются известковый шпат и кварц. SiO_2 встречается здесь лишь изредка в виде халцедона, гораздо реже, чем в ртутных месторождениях.

Очень характерно значительное содержание сурьмы в образованных близко к поверхности, а также вблизи от магмы, т. е. в вулканических молодых золотосеребряных жилах. Здесь очень часто встречаются сурьмяный блеск и серебряные соли сульфосурьмяной кислоты.

В зоне выветривания сурьмяная руда разлагается значительно быстрее, чем ртутная. Образуются окислы и бедные водой гидроокиси — «сурьмяной цвет» Sb_2O_3 и стиблит (сурьмяная охра) $H_2Sb_2O_5$. Иногда там, где присутствуют свинцовые соли сульфосурьмяной кислоты, образуется сурьмянокислый свинец, «свинцовая почка», названная так из-за того, что массы имеют форму почки. Своеобразное место занимает очень интересное с минералогической точки зрения, но имеющее совсем ничтожное промышленное значение, месторождение Сиди Рагхеисс (Sidi Ragheiss) в Алжире. Оно имеет форму метасоматического месторождения в известняке. Определенные пласты известняка, принадлежащие к меловой формации, пронизаны, особенно на границах с непро-

нищаемыми зонами, сурьмяной рудой в виде гнезд и отдельных кристаллов. Но лишь в незначительной своей части эта руда является сульфидной; большая ее часть представляет собою окись, причем отдельные кристаллы являются редкой формой — октаэдрическим сенармонтитом. Существуют три возможности образования этого своеобразного месторождения. Либо оно образовалось из *нисходящих растворов выветривания, может быть еще до диагенеза* известняка, или же восходящие растворы были, благодаря доступу кислорода, превращены из нормальных сульфидных растворов в растворы окислов еще до того, как началось рудоотложение, или же, наконец, первоначально существовало месторождение сурьмяного блеска, превращенное последующими процессами в окись сурьмы. За последний род образования говорит совместное нахождение сенармонтита с богатым сурьмой тальмеем, которое указывает на богатое сурьмой месторождение свинцово-цинковых руд. Но если допустить такой способ образования, то после окисления сульфидов должна была произойти еще очень значительная перекристаллизация. Близ На-По в провинции Квантунг окись сурьмы вымывают из речного аллювия и мы имеем, следовательно, редкий случай аналога поверхностных россыпей олова в Мексике. Добываемый материал содержит 50% Sb и совершенно свободен от As_2O_3, который без остатка выщелачивается окружающей речной водой. Сурьмяная руда, вымытая примитивным ручным способом из песка, ценится, поэтому, очень высоко.

Что случается, как правило, с сурьмой после окисления сульфидных сурьмяных руд неизвестно. Вероятно она целиком переходит в легко растворимые щелочные соли сурьмяной кислоты и теряется в огромной массе растворенных в речной и морской воде солей Na, K, Ca и Mg. Только в медистом сланце, т. е. в области *осаждения сульфидов, сурьма появляется снова в виде небольшой* примеси в рудном осадке. Очень загадочно содержание сурьмы (0,1%) одной залежи красного железняка близ Вильманнсдорфа (Willmannsdorf) в Силезии, тем более странное, что далеко в окружности нигде нет сурьмянорудных жил, которые могли бы быть источником содержания сурьмы. Может быть, мы, несмотря на согласное залегание месторождения в окружающих нижнепалеозойских пластах, имеем здесь дело с гидротермальным месторождением жильного типа и источник сурьмы должен быть отнесен за счет появляющейся на глубине блеклой руды.

Месторождения сурьмяных руд [1]

Значительная часть мирового потребления сурьмы трудно поддается статистическому учету, благодаря тому, что она имеет своим источником содержащие небольшое количество сурьмы свинцовые руды и служит для производства «гартблея», т. е. при плавке свинцовых руд предварительно не отделяется. Сурьма, полученная

[1] E. Halse. Antimony Ores. Monographs on Mineral Resources. Imp. Institute London.

в качестве побочного продукта из содержащих сурьму свинцовых и медных руд, составляет значительную часть мировой продукции. Из месторождений собственно сурьмяных, наиболее значительными являются месторождения Китая. Они расположены глубоко внутри страны в провинции Хунан (Hunan). Они представляют собою узкие, но многочисленные жилы сурьмяного блеска и пирита, или пронизанные сурьмяным блеском совершенно окремненные доломиты. (В этом районе происходит также упомянутая выше добыча сурьмы из россыпей близ На-По).

По сравнению с добычей сурьмы в качестве побочного продукта и из китайских месторождений продукция всех других месторождений совершенно отступает на задний план. Из европейских стран наиболее богата сурьмой Франция, все же оставляемая Китаем далеко позади. Здесь сурьма добывается близ Массиак (Massiac), [Канталь (Cantal)] и близ Фрейсине (Freycinet), [Овернь (Auvergne)], близ Ла-Люсетт (La Lucette), Уш (Ouche) и Бупер (Boupère) [Вандея (Vendée)], а также в Бретани близ Мартинье (Martigné). Французскую продукцию пополняют еще месторождение, расположенное близ Матра (Matra) на Корсике и упомянутые выше своеобразные месторождения окиси сурьмы в Алжире. Сурьма часто встречается также в области распространения молодых вулканических пород на внутренней окраине Карпат. Наиболее значительным здесь является богатое пиритом месторождение Пернек (Perneck) в Малых Карпатах; особого интереса заслуживает месторождение Шлаининг (Schlaining) близ Рехнитц (Rechnitz), потому что здесь, наряду с плотным сурьмяным блеском, в граничащих с ним графитовых сланцах встречаются также совместные импрегнации сурьмяного блеска и киновари. Упомянем еще о месторождениях Кчуском (Czuskom), Розенау и, в самой южной сербской части Карпат, Костаиник. Месторождения сурьмы встречаются также в большом количестве в богатой вулканами части Японии. Знамениты большие в человеческую руку толщиной и длиной в метр кристаллы сурьмяного блеска из Итшинокава на Шикоку. Германия имеет несколько, очень незначительных месторождений сурьмяных руд в Тюрингии около Шлейц (Schleiz), в Гарце у Вольфсберг, в Вестфалии близ Арнсберг и Нуттлар недалеко от Брилон, близ Брюк на р. Ар (Ahr) и в некоторых других местах.

В 1928 г. Германия импортировала 1 600 *т* сурьмяной руды и 186 *т* металла, из которых примерно $^2/_3$ из Китая.

В 1922 г. было добыто: в Китае 14 316 *т*, во Франции 814 *т*, в Австралии 641 *т*, в Алжире 530 *т*. Во всех других странах было добыто менее 500 *т* руды.

* В 1933 г. добыто 13 933 *т* сурьмы в Китае, в Мексике — 1 950 *т* и в Боливии — 1 896 *т*. *

7. Висмут

Химическая роль висмута резко, хотя и закономерно, отличается от роли сурьмы. Правда, висмут тоже халькофилен и по-

этому не содержится, вероятно, в железном ядре земли, а концентрирован в значительном количестве в окисно-сульфидной оболочке. Правда, висмут неизвестен в первичной и главной кристаллизациях и так же, как и сурьма, ограничен остаточной кристаллизацией. Он не встречается также в пегматитовых остаточных магмах, но только в остаточных растворах, в которых он занимает совершенно иное положение, чем сурьма. Он предпочитает не последние, наиболее холодные фазы остаточных растворов, но связан, напротив, с наиболее горячими фазами, с переходами от пневматолитических к гидротермальным заполнениям складок, а также с метасоматозом. Очень характерно его нахождение во многих оловорудных жилах, особенно в таких, которые не содержат совсем, — или очень мало — вольфрамовых руд, но зато содержат известный процент сульфидных руд. Так, например, висмут добывается из оловорудных пород Альтенберга в Рудных горах (которые наряду с оловянной рудой содержат много мышьякового колчедана) путем выщелачивания из обогащенных концентратов. Важнейшие, имеющие мировое значение, висмутовые месторождения Боливии, связаны промежуточными формами с богатыми сульфидами и содержащими оловянный колчедан жилами этого района. Но залегают они, большей частью в стороне от гранита, в соседних с ним породах. Висмут содержится также и в оловорудных жилах Корнуэлля, которые, как известно, переходят за пределами гранита в сульфидные меднорудные жилы. Висмут встречается и во многих контактных месторождениях. Здесь он бывает обычно старше сульфидных свинцовых, цинковых и медных руд. Хотя он присутствует сам в виде сульфида (Bi_2S_3), но придерживается генерации контактных силикатов, а не более поздних сульфидов, которыми эти силикаты замещаются и корродируются. Из меднорудных жил, которые следуют, в ряду понижающихся температур, за оловорудными жилами, висмутом богаты как раз те из них, которые своей турмалиноносностью наиболее приближаются к оловорудным жилам. При переходе к чисто гидротермальным заполнениям жил, не обнаруживающим больше никакого признака легко летучих минерализаторов, содержание висмута быстро уменьшается, приближаясь к нулю. Имеется, однако, один, правда сравнительно редкий, тип гидротермальных жил, которые даже очень богаты висмутом, и в которых этот элемент, поразительным образом, лишь в очень незначительном количестве, встречается в форме сульфида — висмутового блеска, но преимущественно в виде самородного висмута. Это тип кобальто-висмутовых жил Верхних Рудных гор, разрабатываемых близ Шнееберга (Schneeberg), Иоганн-Георгенштадта (Johann-Georg-Stadt) и Иоахимсталя (Joachimsthal). (По имени места «Визен-Мутунген» (Wiesen-Mutungen) к югу от г. Шнееберг произошло, повидимому, название «висмутовая руда» (Wismut-Erz). Доказательством того, что и здесь мы имеем дело с выделениями, происходившими еще при сравнительно высокой температуре, служит совместное с висмутом нахождение урана, встречающегося также и в оловорудных жилах и

даже в пегматитах. Некоторую аналогию со шнеебергскими месторождениями обнаруживают шведские кобальтовые фальбанды (импрегнации в сланце), содержащие небольшое количество висмута.

При выветривании образуется обладающий большим удельным весом и сравнительно малорастворимый карбонат висмута. Благодаря этому висмут задерживается на некоторое время в продуктах выветривания висмутоносных рудных жил, но так как карбонат висмута очень хрупок, то при перемещении водой он быстро размалывается, превращаясь в пыль, и теряется, рассеиваясь, совершенно так же, как ртуть и сурьма. Дальнейший геохимический путь этого элемента нам неизвестен.

Месторождения висмута

Важнейшие месторождения висмута находятся в Боливии. Особенно богаты рудники Тасна (Tasna) и Хоролкве (Chorolque), которые могут быть названы жилами собственно висмутовых руд. Одна только Тасна могла бы покрыть всю, очень незначительную, мировую потребность в висмуте. В Боливии висмут добывается, кроме того, почти во всех оловорудных жилах, которые богаты сульфидами. Довольно значительна также продукция висмута в Австралии. Значительная часть его добывается тоже из более богатых сульфидами частей оловорудных жил. Особенно интересно здесь месторождение горы Мт. Зеехан (Mt. Zeehan) (сравни стр. 253) в Тасмании, в котором олово содержится только в виде оловянного колчедана и связано с железным шпатом и свинцово-цинковыми рудами.

Из европейских месторождений следует упомянуть о висмутоносных медных рудниках южной Норвегии (Телемаркен). Здесь, кроме висмутового блеска, встречается также немного самородного металла. Близ Киеннер (Kjenner) между Драммен и Осло висмутовый блеск встречается в месторождении контактных силикатов (гранат, гельвин) и плавикового шпата. После Боливии, Австралии и Норвегии, хотя и на значительном от них расстоянии, в качестве поставщика висмута можно было бы назвать горную промышленность Верхних Рудных гор, несмотря на то, что в 1927 г. добыча комбинированных Co, Ni и Bi руд снизилась здесь до 92 *т*. Жилы Шнееберга, Иоганн-Георгенштадта и Иоахимсталя (последний принадлежит Чехословакии) лежат на периферии одного из больших гранитных массивов верхнекаменноугольного возраста, которые в различных случаях привели также к образованию оловорудных и вольфрамитовых жил. Однако, в окрестностях этого гранита преобладают кобальтово-висмутовые жилы. Причина этого явления неизвестна. Среди контактных месторождений Банат (Banat), своей висмутоносностью отличается месторождение Резбания (Rezbanya). В США висмут получается при плавлении свинцовых и серебряных руд. Впрочем, и германские свинцовоплавильные заводы выплавляют обычно из своих руд небольшое количество висмута.

Часть мировой потребности в висмуте (около 5%) удовлетворяется провинцией Квантунг в Китае, но о геологической природе этих месторождений ничего неизвестно.

Применяется висмут, как известно, главным образом для производства легкоплавких сплавов: легкоплавкого припоя, электрических предохранителей (для производства которых одна только крупнейшая американская электрическая фирма Дженераль Электрик Компани израсходовала в 1927 г. 2 500 *кг* висмута), металлических ванн для закалки стали, отливок для клише. Кроме того, висмут входит в состав «белого металла», являющегося излюбленным сплавом для подшипников. Большинство кислотоупорных сплавов тоже содержат висмут. При различных химических «контактных процессах» висмут служит катализатором. Соли висмута применяются в медицине, а также в фарфоровой и стекольной промышленности для окрашивания; в стекольной промышленности его, кроме того, употребляют как заменитель части свинца при производстве флинтгласа.

V. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

(Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru)

1. Золото

О геохимии золота мы довольно хорошо осведомлены благодаря тому, что человечество с древнейших времен разыскивает даже самые малые количества этого элемента. К этому нужно еще добавить, что золото сравнительно легко поддается концентрации из больших навесок, употребляемых в анализе, так что даже очень малое содержание золота, вплоть до 0,1 *г/т* = 0,00001%, поддается еще количественному определению.

Незначительные следы золота были установлены, в некоторых случаях, в метеоритах. Это позволяет нам предположить, что небольшое количество золота содержится также и в железном ядре земли. В сульфидной оболочке, вероятно, сконцентрировано довольно много золота. Мы встречаем золото во всяком магматическом выделении сульфидов. Хотя обычно его очень мало, но технически оно легко поддается извлечению благодаря тому, что все собирается в «никелевой шейзе» — мышьяковистом никеле, отделяющемся при плавке от шлака, а при электролизе этой никелевой шейзы весь благородный металл концентрируется в остатках распадающегося анода — в анодном шламме. Небольшое содержание золота обнаруживают также рудные месторождения интрузивной колчеданной группы, которые образуются, повидимому, из остаточных растворов магматических сульфидов и богатой сульфидами силикатной магмы.

В первичной кристаллизации чистых силикатных пород золото содержится лишь в незначительных количествах. Оно связано здесь с небольшими кристалликами сульфидов (пирита и магнитного колчедана), которые в виде самого раннего выделения встречаются в тонко распределенном состоянии почти во всех изверженных породах. В главной кристаллизации золото отсутствует совершенно, так как оно, как и все халькофильные тяжелые металлы, не может входить ни в один из распространенных силикатов Mg, Ca, Al, K, Na. Все золото, которое остается после выделения сульфидов и их первичной кристаллизации, собирается, поэтому, в остаточной кристаллизации.

Мы видим, что золото всегда, снова и снова концентрируется вместе с сульфидами и все же халькофилия золота является поня-

тием, которое нельзя понимать буквально. В природе не существует сульфидов золота, которые образовывали бы самостоятельные минералы, известны только теллуриды и, предположительно, селениды золота. Но эти соединения выкристаллизовываются всегда вместе с сульфидами других тяжелых металлов, так что пространственно они бывают теснейшим образом связаны с этими последними.

Концентрация золота происходит всегда в первых фракциях остаточной кристаллизации, имеющих более или менее пегматитовый характер, поэтому можно было бы ожидать обильного содержания золота в оловорудных жилах. В действительности, однако, этого не наблюдается. Правда, известно много полевошпатоносных пегматитоподобных золото-кварцевых жил, но эти последние всегда свободны от олова и вольфрама, в то время как пегматитоподобные оловянно-вольфрамовые жилы никогда не обнаруживают содержания золота. При этом бросается в глаза, что пегматитоподобные золото-кварцевые жилы по своему химическому составу всегда приближаются к богатым натрием альбитовым пегматитам, а пегматитовые оловорудные жилы — к богатым калием ортоклазовым пегматитам. Но важнейшим руководящим моментом является, несомненно, концентрация кислорода в растворах, т. е. степень кислотности. В оловорудных жилах все старейшие выделения являются окислами, почему золото и остается в этой фазе в растворе, а когда позднее начинается выделение сульфидов, то золото распределяется в большой массе этих сульфидов в количествах, не поддающихся больше аналитическому определению; эти количества обнаруживаются только после применения очень энергичных химико-технологических процессов концентрации. Свинец, который выплавляют из сульфидов таких более отдаленных от магмы жил, но связанных с оловорудными жилами, относящимися к типу более близкому к магме, всегда содержит серебро, которое в свою очередь содержит очень немного золота.

Выше содержание золота в тех гидротермальных жильных образованиях, которые начинают выделение сульфидов еще в пегматитоидном состоянии. Они образуются на более значительной глубине из магматических экскаляций обычно гранитных или диоритовых эруптивных масс, поэтому близ поверхности они встречаются только там, где, благодаря глубокой эрозии, на протяжении геологически длительных периодов, вскрыты эти более глубокие зоны земли. Таким образом, мы видим, что подобные образования встречаются только в сравнительно древних геологических формациях (аналогичные золоторудные жилы более молодых гранитных и диоритовых интрузий еще не обнажены эрозией). Бейшлаг, Круш и Фогт называют, поэтому, золоторудные жилы этой группы древними золоторудными жилами в противоположность описанным ниже, молодым или новым жилам золото-серебряных руд.

Старейшими минеральными выделениями в таких жилах почти всегда являются сульфиды железа, поэтому в таких жилах золото всегда бывает связано с серным колчеданом FeS_2 или с магнитным

колчеданом FeS(+ S). Если в растворах содержится много мышьяка, то образуется мышьяковый колчедан, который, повидимому, особенно пригоден для того, чтобы принимать в себя золото. Мышьяково-колчеданные жилы золотых руд бывают часто особенно богаты. Несмотря на часто ясно выраженную пегматитоидную природу древних золоторудных жил, они содержат мало пневматолитических минералов. Все же известен целый ряд месторождений, содержащих турмалин и вызвавших даже довольно значительную турмалинизацию соседних пород. В этом отношении знамениты большие, богатые золотом, массы кварца с мышьяковым колчеданом из месторождения Пассагем (Passagem) в бразильском штате Минас Гераес, вклинивающихся в виде лакколита (до 10 *м* мощности) «ультракислого продукта диференциации гранита» между полого падающими пластами. Кроме железа, серы и мышьяка в древних золотых жилах встречается очень мало других металлогенных элементов. Характерно довольно частое присутствие висмута. Теллур обнаруживается только там, где концентрация золота в сульфидах очень высока.

При понижении температуры образования и в этих колчеданных золотых жилах появляется все больше и больше свинцовых и цинковых руд. Но к этому времени содержание золота бывает в значительной степени исчерпано и содержащие золото жилы свинцово-цинковых руд древней группы золотых жил уже не отличаются больше от таких жил, которые образовались — через промежуточное звено оловянно-вольфрамовых жил—из пегматитоидных эксгаляций. Иногда встречаются кварцевые жилы сурьмяного блеска, содержащие золото (Гольдкронах (Goldkronach) в Фихтельгебирге, Милесов и Красногора в Богемии, Магурка в Венгрии), но промышленного значения такие месторождения не имеют.

Так как золоторудные жилы отлагаются большею частью из горячих термальных растворов, то нас не должно удивлять, что мы встречаем иногда золото, как металл, содержащийся в контактных месторождениях. Как правило, содержащееся в таких месторождениях золото связано с медными колчеданами. В имеющем важное значение месторождении Элькгорн (Elkhorn)[1] в Монтане, золото ассоциируется не только с медью, но и с висмутом. Там встречается не только сульфид висмута (висмутовый блеск), но часто также и теллуристый висмут (тетрадимит). Совершенно особого интереса заслуживает описанное Хуссак (Hussak)[2] месторождение палладия и золота в Кандонга (Candonga) и Гонго-Сокко (Gongo-Socco) в бразильском штате Минас Гераес, благодаря тому, что оно представляет собою промежуточное звено между месторождениями золотых руд и месторождениями платины. Богатые золотые руды содержат здесь до 5% Pd. По своей геологической природе эти бразильские месторождения палладия и золота тоже должны быть

[1] W. H. Weed. Geology and Ore Deposits of the Elkhorn Mining District. U. S. Geol. Surv., 22. Ann. Rep. Washington 1901.

[2] E. Hussak. Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. Sitz. Ber. Ak. d. Wiss. Wien. 113 Nr. 1 (1904).

отнесены к разряду контактных месторождений, что подтверждается тем, что они всегда сопровождаются волластонитом ($CaSiO_3$), типичным контактным минералом, и образовались в результате метасоматического изменения известняков поблизости от больших гранитных массивов. Золото-кварцевые «рифы» в доломитовых слоях трансваальской системы близ Пильгримсрест являются, вероятно, гидро-метасоматическими образованиями [1].

Здесь надо, впрочем, указать на то, что почти все месторождения золота «древней группы золотых жил», в широком смысле, имеют практически в первичной зоне лишь очень незначительное содержание золота. Обычно оно не превышает нескольких грамм на тонну (десятитысячные доли процента). Высокая цена и сравнительная легкость технического получения золота из его руд путем амальгамации или выщелачивания при помощи цианистого натрия, превращают в «месторождения» такие концентрации золота, которые почти для всех других металлов никоим образом не подошли бы под это понятие. И все же месторождение золота, содержащее 3 *г/т*, следует рассматривать как местную концентрацию этого благородного металла, в 3 000 раз превышающую относительное его распространение в земной коре.

Многие месторождения (из месторождений древней группы золотых жил можно сказать — большинство) в первичной глубинной зоне не имеют промышленного значения. Лишь описанные, в связи с состоянием золота в зоне выветривания, процессы цементации делают месторождения близ поверхности годными для разработки. При углублении разработок добыча становится, к сожалению, слишком часто нерентабельной. Все же и здесь встречаются исключения и если месторождение золота годно для разработки и ниже зоны цементации не «в зоне первичных руд», то горные выработки могут уходить на большую глубину, так как стоимость добычи всегда будет составлять незначительную часть стоимости высокоценного продукта. Таким образом, как раз самая глубокая в мире шахта, а именно шахта рудника С. Джон дель Рей (S. John del Rey) (сравни стр. 12) в штате Минас Гераес, заложена в филлитовых сланцах, импрегнированных обыкновенным золотосодержащим пиритом.

Очень существенно отличаются от только что описанных месторождений имеющие гораздо большее экономическое значение месторождения «молодой золото-серебряной группы». Они образовались в тесной связи с изверженными породами и, несмотря на это, вблизи от поверхности. Вулканически-магматогенные месторождения всегда характеризуются сильными накоплениями минеральных образований, которые, разделенные между собой пространственно, встречаются частью вблизи, частью в значительном удалении от изверженной породы. Перимагматические и апомагматические месторождения минералов вдвинуты друг в друга как части подзорной трубы; отсюда введенный американскими геологами термин

[1] A. L. Hall. The Geology of the Pilgrims Rest Gold Mining District. Geol. Surv. Pretoria Mem. 5, 1910.

«telescoping». Реювенация тоже встречается чрезвычайно часто (сравни стр. 72). Вулканические лавовые трубы и лавовые пробки проникают в окружающие породы не в результате равномерного медленного процесса, какой мы должны допустить для большого однородного гранитного штока, но пробивают себе дорогу быстро, хотя и на ограниченном пространстве, путем отдельных коротких толчков. Благодаря этому, уже отложившиеся и остывшие продукты эксгаляций нагреваются снова, снова поглощаются растворами и отлагаются вторично где-нибудь в другом месте. Этим создаются благоприятные условия для возникновения процессов типа цементации, но без участия растворов выветривания (первичная цементация). Таким образом, происходит значительно более сильная концентрация благородных металлов, чем это возможно в течение плутонического процесса образования месторождений.

Минералогический состав молодых золото-серебряных жил, вследствие всех этих особенностей вулканического образования минералов, существенно отличается от состава древних золоторудных жил. В то время как в этих последних собственно золотые руды встречаются очень редко и выражаются обычно только в более или менее значительном содержании золота в медном колчедане, в мышьяковом колчедане, в серном колчедане и т. п., а первичное самородное золото встречается только в виде исключения, в молодых золото-серебряных жилах мы встречаем много самородного золота, и теллуриды золота, в качестве типичных руководящих руд: калаверит $(AuAg)Tg_2$, сильванит $AuAg(Te_4)$, петцит $AuAg_2(Te)$ и т. п. Широко распространены также сульфосоли серебра и свинца (сурьмянистая красная серебряная руда (Ag_3SbS_3), стефанит (Ag_5SbS_4), бурнонит ($PbCuSbS_3$) и т. д. Наряду с ними также и серебряный блеск, самородное серебро и самородный мышьяк. Иногда встречаются сурьмяный блеск, реальгар и аурипигмент. Почти всегда присутствует немного богатого серебром свинцового блеска и светлой цинковой обманки. Жильной породой обычно бывает кварц, известковый шпат и поразительно часто марганцевый шпат. Часто встречаются также и цеолиты.

Признаком высоких температур, существовавших в данном месте, является встречающийся часто, хотя всегда в небольшом количестве, адуляр (совершенно прозрачный калийный полевой шпат). Очень интересный парагенезис обнаруживается в золоторудных жилах Реджанг Лебонг (Redjang Lebong) на Суматре. Золото здесь тонко распределено в тонкокристаллической, тонкослоистой кварцевой накипи, заполняющей трещину, из которой еще и сейчас вытекает несколько горячих источников. Здесь мы имеем, следовательно, близкую к поверхности накипь источников. В термах золото содержалось не в виде теллурида, но в виде селенида, как это доказывает высокое содержание в золоте селена (41 *г* Au, 318 *г* Ag, 150 *г* Se) (сравни рис. 25). Все жильные месторождения, принадлежащие к этому типу, находятся в тесной геологической связи с молодыми вулканическими изверженными породами, встречающимися в форме штоков и жил, а не с эффузивными покровами

и потоками (как, например, самородные месторождения меди)[1]. Молодой возраст сопровождающих такие месторождения изверженных пород, объясняется в основном тем, что соответствующие им, близкие к поверхности изверженные породы более древней формации оказываются, в большинстве случаев, уже денудированными. Образование золото-серебряных жил следует воспринимать как последующее влияние извержения. Изверженные породы поднимались первоначально по трещинам, а часто и по совершенно круглым жерлам, которые, очевидно, проложили себе путь в окружающих породах при помощи вулканических взрывов. После этого из вулканического очага по всем трещинам и трещинкам стали проникать горячие растворы, которые отлагали руды и которые, позднее, до полного прекращения местной вулканической деятельности, продолжались в виде безрудных термальных образований и газовых эксгаляций и во многих случаях вызывали первичную цементацию. Руда редко содержится здесь в тянущихся на значительное расстояние жильных трещинах, но обычно в запутанной сети мелких трещинок, шириной от 0,2 до 30 *см* (рис. 59).

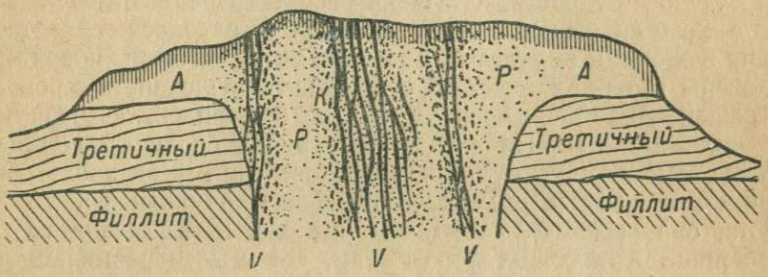


Рис. 59. Идеальный разрез через золоторудное месторождение Нагиаг (Nagyag), по Б. фон Инкей (B. v. Inkey).

A — андезит, *P* — пропилит, *K* — каолинизированный пропилит, *V* — рудоносная трещинная зона.

Мы знаем также кое-что и о природе рудоносных растворов. Мы встречаем во многих случаях, наряду с рудоносными трещинами, ряд очень характерных изменений окружающей породы, которые объединяются под термином пропилитизация[2]. Часть пропилитических изменений (на это указал недавно Г. Шнейдерхен[3])

[1] Употребляемое некоторыми исследователями выражение: „экструзивно-магматические минеральные образования" может поэтому вводить в заблуждение, и действительно приводило уже к недоразумениям.

[2] Измененные породы, считавшиеся раньше первичными изверженными породами, несколько более древними, чем неизмененные, называли пропилитами, потому что они, как предполагали, открывали ряд вулканических пород. То, что характеризует пропилиты, — их крупнозернистость и превращение полевых шпатов в агрегаты, т. е. пропилитизация в узком смысле этого слова, относится к более древней дометаллической фазе всего ряда изменяющих процессов (пропилитизации в широком смысле этого слова).

[3] H. Schneiderhöhn. Die jungeruptive Lagerstättenprovinz in Serbien, Siebenbürgen und Ungarn. Centralbl. f. Min. 1928. A. S, 404.

старше процесса рудообразования, — особенно превращение силикатов в водные силикаты и сложных силикатов в силикатную смесь. Но в то же время мы можем наблюдать и глубокое изменение всех силикатов железа, превращающихся в пирит, что заставляет нас предполагать, что растворы были богаты ионами HS или сульфидами щелочей, которые вместе с железосодержащими силикатами легко образуют сульфид железа и силикат щелочи. Если мы вспомним о высоком содержании серы в большинстве вулканических эксгаляций, то нам станет понятным содержание серы и сернистых щелочей в растворе. Очень распространенные цеолиты указывают нам на образование, при помощи рудоносных растворов, богатых щелочами силикатов. Тяжелые металлы были, повидимому, растворены в термах вместе с сульфидами щелочей и сероводородом, большей частью, вероятно, в виде сульфидов, на что указывает присутствие в сопровождающих рудах большого количества сульфоантимониатов и сульфоарсениатов. Там, где к вновь образовавшимся растворам силикатов щелочей получала доступ углекислота, она разлагала силикаты щелочей и вызывала глубокое окремнение окружающих пород. Там, где к этим растворам получает доступ кислород, из сероводорода и только что образовавшихся сульфидов тяжелых металлов образуется серная кислота, которая переводит весь содержащийся в разрушенных силикатных породах алюминий в трудно растворимый алунит ($K_2SO_4 \cdot 3Al_2O_3SO_4 \cdot 6H_2O$). Алунитизация часто бывает широко распространена вокруг рудного месторождения (например Гольдфильд, Невада).

Несмотря на очень характерные особенности типичных месторождений вулканических золото-серебряных жил, они связаны промежуточными формами со многими другими различными жильными формациями. Содержание теллура в ряде чистых кварцево-колчеданных золоторудных жил (например, во многих мелких золото-кварцевых жилах Богемии) связывает с ними группу плутонических золотокварцевых жил. Благодаря сильному преобладанию свинцового блеска и цинковой обманки месторождения, например близ Шемнитца (Schemnitz) в венгерском Эрцгебирге, образуют переходы к колчеданно-обманковой формации свинцовых руд. Отношение золота к серебру в общей массе извлеченных благородных металлов вулканических золоторудных жил существенно отличается от такого же соотношения плутонических жил. В древних золоторудных жилах отношение Au : Ag = 4 : 1 и до 9 : 1. В Зибенбюргене, в типичных вулканических жилах Au : Ag = 1 : 1 и до 1 : 3, в Шемнитце (Карпаты) 1 : 50, а в Колорадо и Неваде часто встречается отношение 1 : 80 и даже 1 : 100. Если на передний план выступают благородные серебряные руды, то, при сильно кварцевой жильной породе, мы можем наблюдать переходы к «благородной кварцевой формации», а при большом количестве известкового шпата и марганцевого шпата — к «благородной бурошпатовой формации» серебряных рудных жил (например в Мексике). Из медно-рудных жил к вулканическим золото-серебряным жилам приближаются те из них, которые содержат первичную сульфосоль меди,

т. е. содержащие блеклую руду и энаргит. Месторождения энаргита в Боре в Сербии сопровождаются, например, типичной сульфидной пропилитизацией. Существуют даже переходы к оловорудным жилам, так как, правда, в виде исключения, в таких жилах, например в Блэк-Хиллс (Black Hills) был найден вольфрамит, а в целом ряде молодых золоторудных жил был обнаружен шеелит.

Поведение золота в области выветривания играет, как уже было указано на стр. 293, чрезвычайно важную роль при образовании промышленных месторождений золота. Золото является благородным металлом, и, как таковой, очень мало склонно образовывать с кислородом, серой или с кислотами легкорастворимые соединения. Можно было бы предположить, что золото, наподобие, например, олова, будет задерживаться в неизмененном виде в элювиальных россыпях у выхода месторождения, и подвергаться лишь медленному механическому перемещению. Однако, это не так. Существуют различные, и притом довольно распространенные растворители, которые могут захватывать золото и перемещать его на некоторое расстояние. Эти процессы были изучены и выяснены в конце прошлого столетия, главным образом американскими исследователями. Тогда впервые познакомились с интересными процессами цементации, со «вторичным обогащением золотых и серебряных жил»[1] и начали понимать, почему очень богатые золотые жилы переходят так часто на очень незначительной глубине в не имеющие никакой ценности жилы серного и мышьякового колчедана с минимальным содержанием золота.

Распространенным повсюду растворителем золота, присутствующим в любом количестве во всяком выветривающемся месторождении золота, содержащего пирит, является сульфат окиси железа. Установлено, что раствор этой соли может принимать в себя довольно значительные количества золота. Если потом на глубине эта соль восстанавливается, то золото выпадает и образуется зона цементации[2].

Как известно, золото легко растворяется в виде хлорного золота в том случае, когда в растворе имеются свободные ионы хлора и кислород, необходимый для соединения с образующимися одновременно ионами H. Разбавленные растворы выветривания обнаруживают всегда сильную диссоциацию и содержат всегда много NaCl. Наблюдением установлено, что обогащение золота в зоне цементации значительно совершеннее, если жила содержит в своей первичной зоне марганцевый шпат и, соответственно с этим, в зоне окисления много MnO_2.

---

[1] S. F. Emmons. The secondary enrichment of ore deposits. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1900.

[2] Пирит и марказит разлагаются при этом соответственно с различной структурой их молекул, по различной формуле.

$$11Fe_2(SO_4)_3 + 2FeS_2 \text{ (пирит)} + 12H_2O = 24FeSO_4 + 12H_2SO_4 + S$$

$$8Fe_2(SO_4)_3 + 2FeS_2 \text{ (марказит)} + 8H_2O = 18FeSO_4 + 8H_2SO_4 + 2S$$

Цементационное обогащение золота всегда очень значительно. Часто наблюдаются случаи, когда жилы содержат в зоне цементации самородки золота величиной с кулак и общее содержание золота в добываемой руде составляет несколько сот граммов на тонну, в то время как в первичной зоне они представляют собою не больше как смесь кварца с серным колчеданом, содержащую 2—3 *г* золота в тонне. Вторичное выделение золота происходит очень быстро, а вторичное растворение — очень медленно, поэтому разделение между обеднением железной шляпы и обогащением зоны цементации, т. е. верхняя граница этой последней не резка. Мы встречаем золото очень близко от поверхности в ржаво-коричневых, разъеденных породах у выхода жилы и часто золото бывает смешано здесь с охристым бурым железняком ($Fe_2(OH)_6$) в виде очень невзрачных, светлокоричневых, пылевидных масс («горчичное золото») [1]. Всякое вторичное выделение золота приводит к образованию самородного металла. Новообразований теллуридов и селенидов до сих пор неизвестно.

Свойства золота, характерные для благородного металла обусловливают, что всякий самородок или пылинка золота, выделенные механически дождем или морозом из породы у выхода месторождения, проходит невредимым через все стадии седиментации. Следы растворения и вторичного выделения наблюдаются, конечно, и на этих аллювиальных частицах золота. Очень часто россыпное золото бывает более чистым, чем золото из того коренного месторождения, из которого оно происходит. Это значит, что серебро было извлечено из него растворами; тем не менее зерна золота никогда не имеют губчатого характера, а всегда плотны. Предполагали, что поразительно большие самородки золота, находимые иногда в золотосодержащем речном песке (в «золотых россыпях») произошли в результате собирательной кристаллизации тонко распределенного золота.

Может быть, в некоторых случаях и возникали условия, благоприятные для такого процесса. Но так как большие самородки золота никогда не содержат, подобно большинству конкреций, в качестве исходной точки никакого постороннего тела, кроме того, не встречается специально в таких местах россыпей, которые обладали бы особенно восстановительными свойствами и не содержали бы в виде обрастаемых включений песчинок, к тому же самородки золота, попадающиеся в россыпях (крупнейший из них весил 71 *кг*), не отличаются по величине от находимых в зоне цементации, то существование такого процесса нельзя считать доказанным. Несомненно, однако, что совсем минимальные количества золота растворяются в грунтовой и речной воде, вернее, остаются в растворе, так как в морской воде, как известно, содержится очень небольшое количество золота (0,04—0,001 *мг/м*^{3}).

[1] Очень вероятно, что мы имеем в этом случае дело с выделениями коллоидных растворов окиси железа, содержащими коллоидно растворенное золото.

Содержание золота во всей океанической воде составляет многие миллионы тонн. По Габеру (1, с. стр. 12) золото содержится в морской воде в виде золотохлористоводородной кислоты и ее щелочных солей.

Разработка россыпей, вымывание золота из речного песка, из песка террас и из располагающихся по склонам гор обломков горных пород являются всегда первой фазой золотодобывающей промышленности. Мы можем наблюдать это явление в 1848 г. в Калифорнии, в 1870 г. в Южной Африке, в 1898 г. на Аляске. Промывка золота, которую можно производить без вложения значительного капитала, кустарным способом, привлекает к каждым вновь открытым месторождениям тысячи искателей приключений. Затем постепенно находится коренное месторождение, разрушение которого вызвало обогащение песка золотом. В дальнейшем следуют примитивные, но прибыльные разработки на незначительной глубине зоны цементации и, только в том случае, когда разработка первичной зоны оказывается промышленно выгодной, возникают хорошо организованные крупные предприятия. Но так как промывальщики могут добывать золото ручным способом только из наиболее богатых участков россыпей, то, обычно, гораздо более крупные участки более бедных россыпей остаются во время «золотой горячки» нетронутыми. Лишь позднее образуются более крупные общества, которые разрабатывают такие бедные россыпи при помощи технически более совершенного оборудования. К этому последнему относятся применимые для разработки речных песков большие пловучие землечерпалки или драги (сравни в главе об олове). Для разработки бедных россыпей на террасах и горных склонах часто применяют, особенно в Америке, гидравлический способ добычи. Этот способ состоит в том, что массы песка и земли смываются сильной струей воды, которую затем спускают через желоба, имеющие вид ящиков. Частицы, обладающие большим удельным весом, задерживаются в этих желобах и золото извлекается из массы других тяжелых составных частей при помощи ртути в виде амальгамы. Так как все содержащееся в россыпях золото содержится в них в виде самородного металла, то его полностью удается извлекать при помощи амальгамации. Чрезвычайно поразительным явлением, повторяющимся почти во всех россыпных месторождениях, является скопление золота непосредственно на подстилающей породе (так называемом «плотике», Bedrock). Большинство россыпей залегает не среди мощных аллювиальных масс, но образует их нижний слой, который располагается на коренной породе. Большая часть золота находится почти всегда на поверхности породы и, особенно, в ее углублениях (рис. 60). Если верхние части породы разрушены и пронизаны трещинами, то золото встречается также и в этих расселинах, в которых оно застревает. Золото встречается в большом количестве также и между валунами, которые лежат в русле ручьев, ниже поперечных заграждений из более твердой породы. Это поразительное явление объясняется тем, что образование россыпей

является, по существу, скорее процессом эрозии, чем аккумуляции. С верховьев рек, где лежат разрушающиеся месторождения золота, слабо золотоносные пески поступают не равномерно, но толчками — в течение длительных периодов дождей и т. п. Затем такие отложения песка снова смываются более слабыми потоками, причем золото остается лежать и задерживается на каменистом дне, в то время как песок уносится. Новые наводнения приносят новые массы песка, которые в свою очередь оставляют значительную часть содержавшегося в них золота на «плотике». Если процесс заканчивается аккумуляцией, то принесенные в конце массы

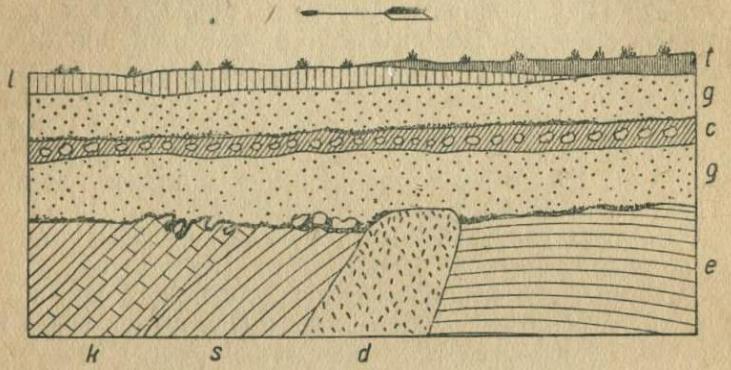


Рис. 60. Идеальный продольный разрез золотой россыпи.

s — сланец, *k* — известняк, *d* — диабаз, *g* — гальки и пески, пласты конгломератовых сцементированных валунов (False bottom), *l*—глина и *t*—торф, мелкий пунктир обозначает богатые золотом участки.

остаются лежать не обогащаясь и не размываясь. Если же процесс заканчивается эрозией, то все золото в конце концов постепенно уносится.

Следы золота встречаются во всяком гидротермальном месторождении тяжелых металлом (сравни стр. 292), а небольшие гидротермальные месторождения тяжелых металлов встречаются во всякой более или менее древней области седиментации и во всякой молодой или древней массе изверженных пород. Следствием этого является, что минимальные следы золота можно найти в песке почти всех больших рек в мире. Это приводит часто к неправильным заключениям, а отчасти, и к злонамеренным спекуляциям. Если, выражаясь упрощенно, содержание золота в песке настолько незначительно, что стоимость добычи количества золота, соответствующего монете в 20 марок, превышает эту сумму, то к такому песку понятие «месторождения» неприменимо. Часто при определении ценности бедного золотоносного аллювия, а также и других месторождений золота ссылаются на то значение, какое они имели в средние века. Но при этом не надо забывать огромного понижения покупательной способности золота. Было вычислено, что мировые запасы золота увеличились с 1 500 г. в 50 раз (с 1,8 до 88,1 млн. марок). Из рейнского песка можно, как из-

вестно, после разливов, особенно если брать песок с вершины песчаных отложений ближе к верховьям реки, примерно у Келя, Вормса и т. д., вымыть небольшое количество золота. Такого рода промывка производилась местными крестьянами до середины прошлого века, производится иногда и теперь. Было вычислено, что при напряженнейшей десятичасовой работе удается получить золотых блесток, примерно, на 50 пфеннигов. В эпоху натурального хозяйства, когда деньги тратились только на оплату предметов роскоши и каждый сам производил все необходимые средства питания и одежду, человек, имевший возможность заработать ежегодно несколько талеров наличных денег, являлся достойным зависти крезом. Этим объясняется, что такие убогие месторождения превратились в народных легендах в несметные сокровища «золота Рейна».

Так как золото лишь в минимальных количествах переходит в растворы, то образование месторождений золота путем химического осаждения невозможно. Осадочные месторождения золота носят, поэтому, всегда механический характер, т. е. являются «ископаемыми россыпями» в широком смысле этого слова. В настоящее время к ископаемым россыпям относят также и величайшее в мире месторождение золота — месторождение золотоносного конгломерата Витватерсрэнд в Трансваале. С него мы и начнем описание важнейших месторождений.

Месторождения золота

Южноафриканские месторождения золота имеют выдающееся экономическое значение. Из конгломератов Витватерсрэнда добывается 40—45% всей мировой продукции, которая оценивается в 160—165 млн. марок в год. Все южноафриканские месторождения вместе добывают уже в течение нескольких десятков лет больше половины всей мировой продукции золота.

Золотоносные конгломераты представляют собой слои породы («Reefs») 2—8 *м* мощности. Местами они утолщаются до 20 и 30 *м*. При высоком содержании золота промышленное значение имеют даже маломощные слои. Среднее содержание золота этих конгломератов равно 11—12 *г/т*. Рентабельная разработка их возможна вплоть до содержания 8 *г/т*, а при благоприятных условиях вплоть до 5—6 *г/т*. Максимальное содержание золота указать трудно. Несколько раз были найдены несомненно первичные руды, содержавшие 43 *г*, а в тех местах, где у выхода месторождения происходили вторичные изменения, можно встретить руды с содержанием 1 500 *г* и выше.

Три важнейшие конгломератовые горизонта, расположенные на южном склоне Витватерсрэнда—горного хребта близ Иоганнесбурга, имеют сравнительно одинаково благоприятные условия разработки. Они тянутся на протяжении в 80 *км* и полого падают на глубину до 1 200 *м* и более. Они представляют собою, следовательно, очень большие равномерные массы руды и в этом-то и заключается секрет их успеха. Благодаря тому, что при таких условиях можно

заранее вычислить примерные запасы руды, вроде того как это делается для угольных пластов, конгломераты Рэнда можно разрабатывать большими предприятиями, использующими все новейшие технические усовершенствования и большие капиталовложения. Золотоносный район со средним содержанием золота в 8 *г*, в котором надо было бы с трудом и с большой затратой средств разыскивать и делать доступными отдельные жилы и части жил, был бы совершенно нерентабельным.

Вопрос о происхождении конгломератов Рэнда оставался нерешенным в течение многих десятилетий, да и теперь еще научный спор о них не закончен. Первое впечатление было, конечно, таково, что месторождение представляет собою россыпь. Но приложение этой теории привело вскоре к некоторым затруднениям. Основным из них было то, что золото содержится в этих конгломератах не в виде свободного металла и, кроме того, встречается не в самой гальке, но распределено в виде марказита, содержащего значительное количество золота, в форме небольших конкреций и кристаллов, в цементе между гальками. Это, а также то, что золото не сконцентрировано у подошвы конгломерата, привело к заключению, что золотоносное сернистое железо было привнесено гидротермальными растворами, которые позднее пропитали пористые конгломераты. Но при таком объяснении затруднение вызывает полное отсутствие других гидротермальных минералов. Напротив, в конгломерате встречаются платина, осмистый иридий, турмалин, корунд, циркон, алмаз и другие минералы, обладающие большим удельным весом, типичные для россыпей. Трудно объяснить, с точки зрения гидротермальной теории, также и то обстоятельство, что некоторые слои конгломерата золотоносны, тогда как другие, лежащие между ними, содержат очень мало золота или не содержат его совсем. Затруднения в объяснении этих месторождений как россыпных образований несколько уменьшаются тем, что конгломераты не являются наносом в речных долинах, но представляют собой дельтовые образования рек, впадавших в море, поэтому равномерное распределение золота по всей мощности конгломерата можно хорошо объяснить его обработкой в зоне морского прибоя. Кроме того, следует обратить внимание на то, что конгломераты относятся к докембрийскому, т. е. к очень древнему возрасту. Повсюду можно обнаружить значительную перекристаллизацию и образование минерала хлоритоида, характерного вообще для кристаллических сланцев. Таким образом, возможно вторичное поглощение первоначально металлического золота образовавшимся вновь сернистым железом, хотя вопрос о происхождении серы в этих скоплениях гальки еще не выяснен. В общем мнение ведущих исследователей [1] склоняется в настоящее время все более и более к объяснению этого месторождения как осадочного, хотя и сильно измененного после осаждения.

---

[1] Mellon. Inst. Min. Met., Vol. 25 (1915—1916) R. B. Young. The Banket 1917.

После Южной Африки самое большое количество золота добывается в Северной Америке. Знамениты месторождения золота в Калифорнии, которые в середине прошлого столетия были причиной первой большой интернациональной золотой горячки. Десятками тысяч стекались искатели приключений всех стран в западные районы Скалистых гор и мировые запасы золота возросли в течение 1847—1870 гг. с 13,8 до 25,5 млрд. марок, т. е. почти вдвое. По своей природе калифорнийские месторождения золота являются пиритовыми кварцевыми золотоносными жилами, содержащими небольшое количество теллуридов золота. В первое время разрабатывались чрезвычайно богатые зоны цементации, и промывались легко обрабатывающиеся россыпи в долинах рек. Разрабатываемые в настоящее время жилы содержат всего 15—20 *г/т* золота. Большой известностью пользуется большая, во многих местах богатая кварцевая жила «Модзер Лод» (Mother Lode), которую можно проследить на расстоянии в 120 *км*. Россыпи, лежащие на поверхности, почти везде уже выработаны. Только золотоносные пески на дне старых покинутых речных русел или скрытые под базальтовыми потоками разрабатываются большими предприятиями еще и в настоящее время. Все же и теперь еще в Калифорнии добывается ежегодно, примерно, на 17 млн. долларов золота. Другим знаменитым месторождением Северной Америки является Кришль-Крик (Cripple Creek) [1]. Оно представляет собой жилы, расположенные в молодом фонолите и в окружающем его граните. Их минералогический состав отличается от обычного состава большинства золоторудных жил. В них содержатся кварц и фиолетовый плавиковый шпат, часто тесно сросшейся, кроме того теллуриды золота, блеклые руды и немного молибденового блеска. Это месторождение было открыто лишь в 1891 г., среди девственного леса. Спустя девять лет Кришль-Крик уже представлял собою город с 20 000 жителей, в котором добывалось на 18,6 млн. долларов золота. С тех пор содержание золота в руде (достигавшее в период расцвета в среднем 93 *г*), годовая продукция и количество жителей постепенно уменьшаются.

Одним из давно известных больших месторождений благородных металлов, может быть даже величайшим из известных человечеству местных концентраций благородных металлов, является Комсток Лод (Comstock Lode) [2] в Неваде. Оно представляет собой золоторудную жилу, которая в виде однородной массы простирается на расстояние 3 *км*, а вместе с ответвлениями на обоих его концах на 7 *км*. Местами ширина ее достигает 100 *м*, но по мере углубления мощность быстро уменьшается. Лишь небольшая часть жильной массы, примерно 1/600, годна для разработки, но в таких местах содержание золота достигает 500 *г*, а содержание

[1] W. Lindgren und F. L. Ransome. Geology and Gold. Deposits of the Cripple Creek District. U. S. Geol. Survey Prof. Pap. 54, 1906.

[2] G. F. Becker, Geology of the Comstock Lode. U. S. Geol. Surv. Monogr. 111, 1882.

серебра 1,8%. Серебро, следовательно, здесь значительно преобладает, так что, оценивая месторождение по количеству содержащихся в нем благородных металлов, а не по их ценности, его можно было бы назвать месторождением серебра, содержащим золото. Комсток Лод было открыто еще в 1859 г. в связи с калифорнийской золотой лихорадкой и уже в 1889 г. там было добыто 4,8 млн. *кг* Ag и 214 000 *кг* золота. В 1889 г. разработки на глубине 900 *м* встретили горячий минеральный источник, температура которого равнялась почти 70° С, и должны были прекратиться.

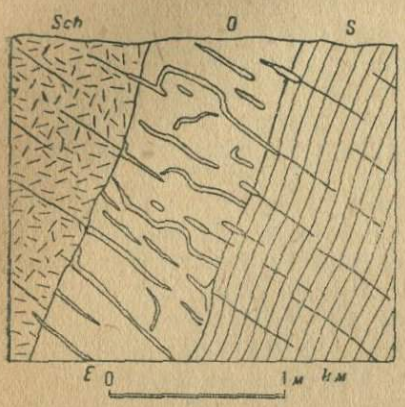


Рис. 61. Поперечный разрез небольшой диоритовой жилы в Тредвелл-Майн.

Sch — шальштейн, *D* — диорит, *S* — черный сланец, *Kl* — трещины, не содержащие руды, *E* — рудоносные прожилки.

Рудник Хоместейк в Южной Дакоте заслуживает особого интереса, потому что там добываются большие количества довольно бедной руды (сланец, пронизанный золотосодержащими колчеданами), содержащей всего 6,5 *г* Au. Ежедневная продукция достигает 4 000 *т* руды, которая измельчается на огромных дробильных установках и мельницах и затем промывается. Месторождение Гольдфильд в Неваде, со своими сильно алунитизированными молодыми изверженными породами уже упоминалось нами на стр. 296. Периодом его наибольшего расцвета был 1911 г., когда там было добыто на 10,3 млн. долларов благородных металлов (Au + Ag).

На границе XIX и XX вв. большой известностью пользовалось, тогда только что открытое, месторождение золота на Аляске, особенно в районах Клондайк и Юкон, переходящих на Канадскую территорию, а также золотоносные береговые пески мыса Ном. Золотая лихорадка и промывка золотоносного песка здесь тоже уже значительно уменьшились. Из месторождений золота в коренных породах этих россыпей только одно приобрело известность, а именно — Аляска — Тредвелл-Майн (Alaska — Treadwell-Mine). Штоки и жилы диорита совершенно пронизаны прожилками, заполненными кварцем и колчеданами и часто расположенными в более узких диоритовых жилах перпендикулярно к направлению жилы (лестничные жилы, рис. 61). Соседняя с прожилками порода тоже проникнута золотой рудой, так что представляется возможность с выгодой разрабатывать всю массу, несмотря на среднее содержание золота равное всего 4 *г/т*.

Недавно месторождения золота, имеющие мировое значение, были открыты также и в Канаде близ Поркупайн (Porkupine) в северном Онтарио, недалеко от Гудзонова залива.

В Южной Америке большие месторождения золота расположены преимущественно в Бразилии, в штате Минас Гераес. Мы упоминали уже (стр. 292) о турмалиноносном золото-серноколчеданном месторождении Пассагем. Еще значительнее разработки кварцевых рудных жил в зонах импрегнации близ Морро Велхо (Morro Velho), достигшие 2 200 *м* глубины, где добывается руда с содержанием 20—40 *г/т* золота.

Довольно значительны и многочисленны месторождения золота в Австралии. Упомянем из них богатое теллуридами место-

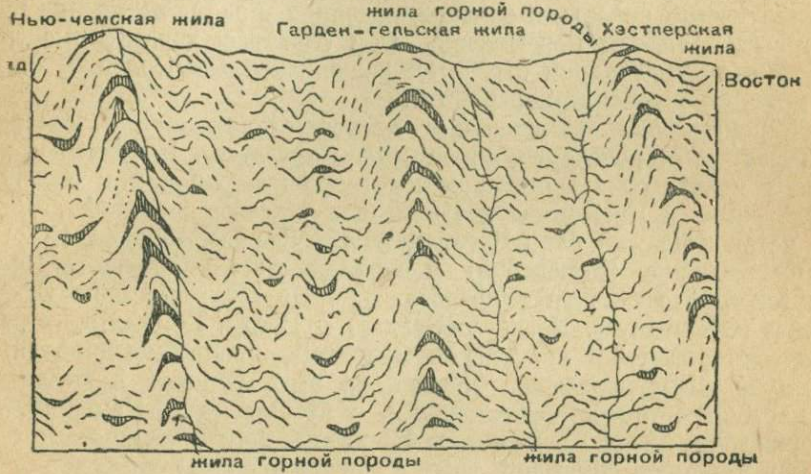


Рис. 62. Идеальный разрез месторождения Бендиго с седловидными жилами.

рождение, расположенное в крайне засушливом районе Западной Австралии, Калгурли (Kalgoorli) и Колгарди (Colgardi) и месторождение Бендиго (Bendigo) со своеобразными золото-кварцевыми массами, повторяющими волнообразную поверхность сильно складчатых пластов (так называемые седловидные жилы) (рис. 62), месторождение Гаураки (Hauraki) на северном острове Новой Зеландии и месторождение Балларат (Ballarat). Это последнее является первым месторождением золота, открытым в Австралии, которое уже в 1851 г. привлекало к этому удаленному континенту большое количество золотоискателей. В то время сначала разрабатывались, конечно, только золотые россыпи, расположенные на горных склонах и в примыкающих к ним речных долинах неподалеку от самого месторождения. В этом месте и, примерно, в это время был найден второй по величине, из всех известных, самородок золота «Желанный гость», весящий 67,3 *кг*.

В Европе и в Азии имеется сравнительно немного месторождений золота большого промышленного значения. Наиболее крупным из них является месторождение Колар (Kolar) в штате Мисор

в Индии. Оно представляет собою кварцевые жилы, проходящие в кристаллическом сланце, интересные большим содержанием турмалина и, наряду с серным колчеданом и мышьяковым колчеданом, также и шеелита ($CaWO_4$). Мы уже упоминали об интересном, богатом селеном месторождении Редьянг Лебонг на Суматре.

В Сибири[1] имеется много крупных месторождений золота, в последнее время дающих весьма значительную добычу. Коренными породами являются обычно пиритово-кварцевые жилы, которые часто находятся в тесной связи с гранитом и пегматитом. То же можно сказать и о месторождениях Урала, важнейшими из которых являются Березовские. Они образуют характерные лестничные жилы (сравни стр. 304), расположенные перпендикулярно к мощным жилам микрогранита.

Европа имеет значительные месторождения золота только на внутренней стороне дуги, образуемой Карпатами. Наибольшее значение имеют следующие три золотоносных района: к северу от Будапешта у Кремница и Шемница, в северном Зибенбюргене (у истоков Тиссы) близ Нагибаниа (Nagybanya), Капник (Kapnik) и Фельзобаниа (Felsöbanya) и к западу от южной части Зибенбюргского бассейна (в «Зибенбюргском Эрцгебирге») близ Оффенбаниа (Offenbanya), Нагиага (Nagyag) и Брада. Во всех этих районах месторождения связаны с молодыми пропилитизированными изверженными породами. Первый из этих районов принадлежит в настоящее время Чехословакии, а вторые два — Румынии. Месторождение близ Кремница и Шемница богато свинцовым блеском и цинковой обманкой, в двух других преобладают более благородные руды-теллуриды и первичное металлическое золото, часто в виде красивых кристаллов.

Недалеко от Брада расположен крупнейший золотой рудник Европы — рудник Двенадцати Апостолов (Zwölfapostelgrube) близ Руда.

Золоторудными районами, имеющими в настоящее время только исторический интерес, являются Каринтия и Богемия. Оба они богаты небольшими месторождениями золота, которые лишь кое-где разрабатываются небольшими предприятиями, причем работы часто прерываются периодами бездействия. Каринтия, особенно Высокий Тауерн (Hohe Tauern) и горы, расположенные по обеим сторонам долины реки Драу, имели, повидимому, большое значение в классической древности, но позднее (в эпоху Трояна) они должны были уступить гораздо более богатым месторождениям Зибенбюргена. В ранние периоды средневековья значение крупного золотоносного района имела, очевидно, Богемия. Но и здесь в настоящее время, после промывки россыпи и выработки зон цементации, производится лишь незначительная добыча золота [Рудный,

[1] J. Ahlburg. Die neueren Fortschritte in der Erforschung der Goldlagerstätten Sibiriens. Z. f. pr. Geol. 1913, S. 105.

Казейович (Kasejovic), Либчич (Libcig), Красногора (Krasnohora), Милесов (Milesov)].

В Германии месторождений золота нет. В конце средних веков производили промывку бедных золотоносных песков в верховьях Рейна, в Эйфеле, в восточной Тюрингии и близ Гольдберга в Силезии. Немного золота было найдено близ выхода бедных жил сурьмяного блеска у Гольдкронаха. Единственным месторождением Германии, добывающим до настоящего времени около 70 *кг* золота ежегодно, является месторождение Рейхенштейн в Силезии. Здесь доломитовый известняк превращен в области контакта в известково-магнезиальную силикатную породу. В течение более поздней гидротермальной фазы гранитной инъекции горячие растворы серпентинизировали силикаты магния (серпентин является водным силикатом магния) и обильно импрегнировали их мышьяковым колчеданом. Мышьяковый колчедан содержит золото, которое уже в течение нескольких столетий добывается из остатков возгонки мышьяка.

Ценность мировой продукции золота равнялась, после открытия в 1851 г. калифорнийских месторождений, 68 млн. долларов. Затем она начала медленно возрастать и в период с 1860 по 1890 г. колебалась между 106 и 134 млн. Открытие южноафриканских месторождений заставило ее быстро подняться до 400 млн. и в 1915 г. достигнуть своей высшей точки — 469 млн. Экономический кризис послевоенного времени вызвал понижение продукции до 319 млн., но в 1922 и 1927 гг. она снова поднялась до 403 млн. В среднем 55% всего золота идет на нужды промышленности и 45% — на чеканку монеты.

В 1923 г. продукция золота распределялась по странам следующим образом: Южная Африка — 55,4%, США — 14,1%, Канада — 6,9%, Мексика[1] — 4,4%, прочие страны — 19,2% (из них Зибенбюрген — 1,6%).

* Мировая продукция золота в капиталистических странах в 1934 г. составляла 27 474 516 унц. В США было добыто 3 075 142 унц.[2], в Канаде 2 964 395 унц., в Трансваале 10 486 393 унц. *

2. Серебро

Геохимия серебра очень напоминает геохимию золота, но только формы нахождения серебра очень характерно приближаются к формам нахождения свинца. Мы видели, что очень незначительные количества золота всегда содержатся в сульфидных рудах свинца, но что главная масса золота встречается в особых месторождениях, обычно вместе с серным колчеданом. Большая же часть серебра связана, напротив, со свинцовыми рудами, по сравнению с которыми количество серебра, встречающегося в само-

[1] Содержание золота в богатых серебряных рудах.

[2] 1 унция равна 31,2 *г*.

стоятельных месторождениях, сравнительно ничтожно. Наряду со свинцовыми рудами, довольно значительные количества серебра содержатся также и в медных рудах (в них всегда содержится также немного золота). Особенно это относится к таким месторождениям меди, которые богаты блеклыми рудами.

Серебро гораздо более халькофильно, чем золото. Самостоятельные сульфиды золота нам неизвестны, встречаются только теллуриды. Серебро тоже встречается, в виде исключения, в форме теллурида (минерал тессит = Ag_2Te), но только вместе с теллуридами золота. Наиболее распространенной формой нахождения серебра является его сульфид (Ag_2S). В качестве первичной руды самородное серебро встречается реже, чем самородное золото, но все же довольно значительно распространено. Интересной редкой серебряной рудой является дискразит (Ag_3Sb).

Ясно выраженная халькофилия серебра заставляет нас предполагать, что этот элемент совсем не содержится в железном ядре, или же содержится в нем в ничтожном количестве (в метеоритах он до сих пор обнаружен не был), но что, зато, он сконцентрирован в сульфидной оболочке. Анодный шламм при электролитическом получении никеля из магматического никелево-магнитного колчедана содержит много серебра. В силикаты серебро не входит ни в первичной, ни в главной кристаллизации. Небольшое количество сульфидов первичной кристаллизации тоже бедно серебром. Почти все серебро силикатной оболочки входит, следовательно, вместе с висмутом, золотом, медью, цинком, свинцом и сурьмой в остаточную кристаллизацию, а так как оно отсутствует и в пегматитах, то значит только в гидротермальные остаточные растворы. Из этих растворов, еще при высокой температуре, выделяются висмут, золото и большая часть меди. Основная масса серебра остается в этой фазе еще в растворе (чем объясняется незначительное содержание серебра в древних плутонических золотых жилах). Таким образом, серебро оттесняется, вместе со свинцом и цинком, в общую фазу охлаждения. Первые выделения цинка в виде цинковой обманки тоже бедны серебром и содержат не более $^1/_{10}$ серебра, содержащегося в свинцовом блеске, поэтому свинец принимает в себя почти все серебро (но наряду с этим и немного сурьмы). На основании микроскопических исследований Шнейдерхена [1], мы с большой вероятностью можем допустить, что сульфиды серебра и свинца выделяются при высокой температуре первоначально в виде изоморфной смеси и что выделившийся, таким образом, свинцовый блеск выделяет содержащееся в нем серебро лишь позднее при охлаждении. Это серебро выделяется в форме мириадов мельчайших, почти ультрамикроскопических частиц Ag_2S, которые в виде линзообразных масс отлагаются по поверхностям спайности свинцового блеска.

---

[1] H. Schneiderhöhn. Entmischungserscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen. Metall u. Erz 1922. S. 501.

При быстром охлаждении и незначительном давлении, т. е. при существовании вулканических, а не плутонических условий, серебро минует фазу выделения сульфидов свинца, может быть потому, что выделение сульфида свинца происходит при температуре более низкой, чем та, которая соответствует разделению $PbS + Ag_2S$. В этих случаях сульфид серебра вступает в обменную реакцию с сульфидом сурьмы и происходит обильное образование сульфосурьмянокислых солей серебра. Образуются, следовательно, благородные серебряные руды. При недостатке сурьмы выкристаллизовываются также самостоятельные кристаллы чистого сульфида серебра (т. е. не в виде богатого серебром свинцового блеска), а при недостатке серы образуются самородные серебро и сурьмянистое серебро. Одновременно образуется, конечно, и сульфосурьмянокислый свинец (бурнонит, буланжерит), а благодаря явлению «телескопирования» более молодых и более древних генераций руд образуются также сульфосоли меди: блеклая руда и энаргит, благородные же руды серебра ассоциируются с благородными рудами золота, т. е. с его теллуридами.

Но вследствие лантанидного сжатия (сравни стр. 48) радиус атомов серебра очень близок к радиусу атомов золота. Радиус ионов одновалентного серебра равен 1,26 Å, а одновалентного золота 1,37 Å. И так же, как в серебре, содержащемся в свинцовом блеске, всегда будет содержаться немного золота, так и в кристаллическую решетку теллуридов золота всегда будет входить, в качестве заместителя, довольно много серебра, отсюда высокое содержание серебра в золоте в случаях вулканического наложения фаз рудообразования (Teleskoping) золотых и серебряных руд.

Если ассоциации минералов, подверженные наложению фаз, принадлежат больше к тому типу, который имеет своим источником не пегматитоидные золотые жилы, но пегматитоидные оловорудные жилы, то образуются богатые серебром сульфооловянно-кислые соли и оловянно-серебряные жилы. Содержащийся в небольшом количестве германий образует в таком случае с серебром самостоятельные кристаллы аргиродита ($4Ag_2S \cdot GeS_2$).

При выветривании сульфида серебра образуется сравнительно легко растворимый сульфат. Он выделяется посредством сульфида меди, а также сульфидов свинца и цинка в виде Ag_2S. Таким образом в зоне цементации образуется крайне богатый серебром свинцовый блеск, «стекловидная цинковая обманка» и т. п. Сульфат серебра может образовывать с сульфатом закиси железа сульфат окиси железа и самородное серебро:

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = 2Ag + Fe_2(SO_4)_3,$$

которое мы часто в больших количествах встречаем в зоне цементации сереброносных свинцово-цинковых жил. Мы упоминали уже, что нормальный образованный гидротермальным путем, свинцовый блеск содержит, обычно, незначительное количество сурьмы. В зоне окисления сурьма освобождается и при цементации обра-

зует с серебром сульфосурьмяные соли: сурьмянистую красную серебряную руду, стефанит, миаргирит, которые тоже часто встречаются в богатых серебром зонах цементации.

В местностях с сухим климатом, в которых грунтовые воды содержат много солей, особенно много NaCl и других галоидных солей, встречается особый тип обогащения зоны цементации, характерный только для серебра (и в меньшей степени также и для меди), а именно образование роговой серебряной руды. Роговая серебряная руда представляет собою природное галоидное серебро, главным образом AgCl, хотя встречается и очень похожий на него эмболит AgBr и, очень редко, зеленоватый иодаргирит AgJ. Последний встречается почти исключительно в месторождениях серебра пустыни Акатама, где грунтовые воды обогащены $NaNO_3$ (чилийская силитра) и отличаются значительным содержанием иода. Если в зоне цементации под такими, богатыми хлористым серебром, шляпами цементируется сульфид меди, то при опускании хлористого серебра в глубину, оно не может сохраняться и образуются хлористая медь и сернистое серебро

$$Cu_2S + 2AgCl = Ag_2S + 2CuCl.$$

Серебро, перешедшее в области выветривания в растворы, мигрирует в реках и потоках грунтовых вод по направлению к морям, но только часть серебра действительно достигнет моря, так как соли серебра, и особенно, пожалуй, его сульфаты, чрезвычайно легко выделяются под действием восстанавливающих органических веществ. Таким образом, сульфиды серебра образуются все время заново, хотя они и переходят снова в сульфаты, как только в область выветривания получает доступ достаточное количество кислорода, пройдя же небольшое расстояние, они опять задерживаются в результате образования сульфидов. Прекрасным примером такого рода процессов является одно время разрабатывавшийся даже в качестве месторождения «серебряный песчаник» Вашингтонского округа в штате Юта. Он представляет собой очень богатый растительными остатками, рыхло-зернистый, а потому и пористый песчаник третичной системы. Проходившие через него потоки грунтовых вод содержали немного серебра, которое выделялось на растительных остатках в виде сульфида. Богатые растительными остатками части песчаника обогатились, таким образом, серебром, среднее содержание которого равно 0,085%. Большой окремневший ствол дерева содержал всего 0,025%, но кора его, превратившаяся в бурый уголь, содержала не менее 15% серебра. Близ поверхности, наряду с самородным серебром, в большом количестве встречается также хлористое серебро (мы говорим о сухих районах). Здесь выделившееся в более ранние геологические эпохи серебро снова начинает мигрировать в виде растворимой соли. Океаническая вода содержит около 20 — 160 *мг* Ag на куб. метр, т. е. в 500—4 000 раза больше, чем золота.

При легком выделении серебра из растворов при помощи органического вещества, совершенно понятно сравнительно высокое со-

держание серебра в медистых сланцах, выделившихся в восстановительных зонах моря. На 2,75% Cu приходится 0,014% Ag. В Вестфалии тоже развит «медистый сланец», т. е. соответствующий ему стратиграфически слой битуминозного мергеля, но он не содержит меди или, вернее, содержит ее очень мало, благодаря тому, что эта часть цехштейнового моря была расположена в стороне от больших потоков лавы эпохи красного лежня и от рудных жил Гарца и Рудных гор. Но и здесь содержится серебро, в количестве немногим уступающее содержанию серебра в мансфельдском сланце. Источником его являются, может быть, жилы свинцовой руды рейнских сланцевых гор. Присутствие одного только этого содержания серебра недостаточно, чтобы эти пласты могли получить промышленное значение.

Месторождения серебра

80% всего серебра добывается не из месторождений собственно серебра, но, в качестве побочного продукта, из свинцово-цинковых месторождений, из богатых серебром месторождений золота и также, преимущественно в Японии, из месторождений меди. В Германии, благодаря тому, что добыча свинцово-серебряных руд в Рудных горах прекратилась, а в Гарце сильно понизилась, большинство серебра получается из сульфидного осадочного месторождения, из мансфельдского медистого сланца. Продукция мансфельдского Горно-промышленного общества составляла в 1924 г. 91 381 *кг* Ag, а в 1916 г. при форсированной добыче во время войны — 114 461 *кг*[1].

Крупнейшей в мире серебродобывающей страной является Мексика. В ней добывается около 3 млн. *кг* серебра, т. е. 40% всей мировой продукции, составлявшей в 1925 г., когда она достигла своей высшей точки, 7,7 млн. *кг*. Мексиканские жилы серебряных руд близко родственны жилам молодой золото-серебряной формации. Они тоже связаны с молодыми изверженными породами, и содержание золота в серебре здесь значительно выше, чем в том серебре, которое получается в качестве побочного продукта из свинцово-цинковых руд (Au : Ag = 1 : 150—200). Основной жильной породой в них почти всегда является кварц, и жилы выступают часто на фоне ландшафта в виде заметных издалека белых кварцевых рифов. Наряду с кварцем, который бывает часто окрашен в фиолетовый цвет (т. е. является аметистом), в этих жилах часто встречаются также и известковый шпат, марганцевый шпат, адуляр и различные цеолиты. Важнейшими местами расположения рудников являются Гуанахуато (Guanajuato), Закатекас (Zacatecas), Пачука (Pachuca), Фреснилло (Fresnillo) и Сан Луис Потози (San Luis Potosi). Месторождения Мапими (Mapimi) относятся к метасоматическим месторождениям свинцовых руд, но содержащееся

[1] H. W. Hoffmann, «Mansfeld», Gedenkschrift zum 725 jährigen Bestehen. Berlin (Eckstein) 1925.

в их свинце серебро составляет некоторую долю общей продукции этой страны.

После Мексики большая часть серебра добывается в США и в Канаде. В США в 1923 г. было добыто 28%, а в Канаде 7%, следовательно, вместе 35% всей мировой продукции серебра. Среди месторождений США следует отметить, уже упомянутое при описании месторождений золота, Комсток Лод, содержащее в 25 раз больше серебра, чем золота, и золотосодержащее месторождение Тонопах (Tonopah) в Неваде (Au : Ag = 1 : 100). Оба эти месторождения тоже связаны с молодыми изверженными породами и приближаются, следовательно, к молодой формации золотых руд.

В Канаде наибольшее количество серебра добывается из месторождения, расположенного близ оз. Тамискаминг (Tamiskaming) (недалеко от Кобальт Сити), на границе Онтарио и Квебека. Рудные жилы проходят здесь в докембрийском сланцевом горном массиве и связаны с близостью большой массы интрузивного диабаза. Хотя жилы эти и не широки, но очень многочисленны. Жильными породами являются кварц и известковый шпат. Серебро, встречающееся большей частью в виде самородного металла и образующее глыбы до 750 *кг* весом, сопровождается арсенидами кобальта и никеля, шпейсовым кобальтом $CoAs_2$ кобальтовым блеском CoAsS, красной никелевой рудой NiAs и хлоантитом $NiAs_2$, а также небольшим количеством висмута. Эти жилы коренным образом отличаются от жил молодой золото-серебряной формации и сильно приближаются к кобальтово-висмутовым жилам верхних Рудных гор, которые тоже содержат много серебра. Канадские месторождения были открыты в 1903 г. и вызвали большое падение цен на кобальт и мышьяк, благодаря тому, что оба эти элемента добываются здесь, как почти бесплатные продукты горнопромышленного предприятия, рентабельного уже благодаря одному только содержанию серебра. После войны продукция этого месторождения значительно снизилась.

В Африке источником добычи серебра являются благородные металлы конгломератов Ранда (сравни стр. 302). Несмотря на то, что рудные жилы (Reefs) содержат здесь в десять раз больше серебра, чем золота, серебро является по своей ценности только побочным продуктом. Значительные количества серебра добываются также на медно-свинцовом руднике Тсумеб (Tsumeb), где серебро составляет около $^1/_{500}$ всего содержания меди.

Европейская продукция серебра занимала на мировом рынке, до второй половины прошлого столетия, ведущее положение. Большую роль играли знаменитые серебро-свинцовые жилы Рудных гор и Гарца. Но когда в 80-х годах энергичное возобновление деятельности мексиканских рудников вызвало падение цен на серебро почти до $^1/_3$ его первоначальной цены, все европейские рудники, рентабельность которых строилась на содержании в свинцовых рудах серебра, стали безнадежно нерентабельными. Могла продолжаться разработка только чистых свинцово-цинковых руд, вроде руд Рейнских сланцевых гор и некоторых жил верхнего

Гарца, в которых содержание серебра составляло лишь незначительную часть их рентабельности. Особенно пострадала знаменитая в свое время, старая горная промышленность Фрейберга, которая принуждена была прибегнуть к субсидии правительства, а затем постепенно прекратить свою деятельность. Во Фрейбергском округе с его плотной сетью жил различного направления и, часто, различного минералогического состава существовало три типа жил с богатым содержанием благородных серебряных руд. К северу от города — «благородная кварцевая формация» (кварц, благородные серебряные руды, содержащий серебро магнитный колчедан), на юге от города — «благородная формация бурого шпата» (богатые марганцем карбонаты, блеклая серебряная руда и крайне богатый серебром свинцовый блеск). Кроме того, повсюду в этой области встречались «благородные жильные скрещения»: в местах, где более молодые «флюобаритовые» жилы (плавиковый шпат, тяжелый шпат) перекрещивались с более древними колчеданно-обманковыми жилами (мышьяковый колчедан, цинковая обманка, свинцовый блеск), совершенно внезапно появлялись благородные руды серебра с небольшим содержанием красного никелевого колчедана и самородного мышьяка. Такие скрещения жил удавалось несколько раз, в течение периода свертывания горной промышленности, разрабатывать с некоторой рентабельностью. Наиболее богатые жилы благородной кварцевой формации разрабатывались небольшими разработками вплоть до самого последнего времени, давая скромный доход.

Особым месторождением верхнего Гарца, оказавшимся по мере углубления тоже нерентабельным, являлись узкие и короткие, но богатые рудные жилы горы С. Андреасберг, содержавшие много самородного серебра, серебряного блеска, сурьмянистого серебра и т. п. Очень близки к ним по типу жилы серебряных руд Конгсберга (Kongsberg) в Норвегии, которые непрерывно разрабатываются с 1624 г. (за все это время было добыто свыше 1,1 млн. *кг* Ag). Здесь тоже, как и на Андреасберге, основной жильной породой является известковый шпат, а серебряный блеск и самородное серебро являются почти единственными рудами. Серебро встречается здесь в виде соединенных в плотные группы крючкообразных пучков проволок, которые часто располагаются на серебряном блеске таким образом, что они имеют вид выходящих из него. Фогт предполагает, поэтому, что все содержащееся в этих жилах серебро было восстановлено из сульфидов посредством последующего воздействия перегретых водяных паров.

$$3Ag_2S + H_2O = 6Ag + 2H_2S + SO_2.$$

В общем же жилы Конгсберга богаты и годны для разработки только там, где их трещины пересекаются с такими пластами породы, которые сильно импрегнированы серным колчеданом (фальбандами). За пределами фальбандов жилы бедны и не имеют совершенно никакого значения. Это явление близко родственно богатым жильным скрещениям бедных флюоритовых формаций и

богатых колчеданом более древних жил в окрестностях Фрейберга. В обоих случаях происходило, повидимому, электролитическое выделение посредством более древних руд из очень бедных гидротермальных растворов — «восходящая цементация».

Только часть мировой продукции серебра употребляется на изготовление серебряной посуды (ложек, вилок, блюд). Состояние рынка регулируется серебряным голодом стран более низкого культурного уровня. Во всех странах с наиболее высоко развитой культурой господствует золотая валюта. Серебро служит лишь разменной монетой. Если, как например, в начале мировой войны наступает паника, то, в худшем случае, золото оказывается припрятанным. Огромная масса индийских и китайских кули и земледельцев желают иметь свое состояние при себе в виде звонкой монеты и для незначительных сумм, составляющих это состояние, вполне достаточно серебряной монеты, поэтому рынок регулируется главным образом потребностью в серебряных рупиях и шанхайских таэлях. Значительные доходы, которые во время мировой войны имели народные массы Китая и Индии, вызвали, вскоре после заключения мира, такой острый недостаток в серебре, что цена его временно поднялась почти в $1\frac{1}{2}$ раза против цены 70-х годов прошлого столетия.

Мировая добыча серебра, начиная с 1880 г. (когда она составляла 75 млн. унций) непрерывно возрастала, увеличившись почти в $3\frac{1}{2}$ раза (1926 — 253 млн. унций). Продукция главнейших добывающих серебро стран составляла в 1927 г. (в миллионах унций): в Мексике — 104, в США — 59, в Южной Америке — 27, в Канаде — 23. Таким образом, вся Америка в целом добыла из 252 млн. унций мировой продукции 215, а четыре остальные части света вместе — всего 37 млн. унций.

* Мировая продукция серебра в 1934 г. составляла 187 855 247 унций (на сумму 90 702 149 долл.). Из этого количества добыто в Мексике 75 000 000 унц., в США 31 384 218 унц., в Канаде и Южной Америке около 16 000 000 в каждой. *

Вся мировая торговля серебром сконцентрирована в Лондоне.

3. Платина

Геохимия платины сравнительно ясна и проста. Платина была много раз обнаружена в метеоритах, хотя и в виде «следов», но все же в больших количествах, чем это соответствует среднему содержанию платины в силикатной оболочке земной коры, а значительно большая часть найденной в земной коре сырой платины содержит много железа. Не возникает никаких сомнений в том, что платина ясно сидерофильна. Мы имеем основание предполагать, что содержание платины в металлическом земном ядре по крайней мере так же высоко, и, вероятно, даже выше, чем в земной коре, для которой мы можем считать его равным $12 \cdot 10^{-10}$. Следовательно, участие платины в составе никелево-железного ядра

нельзя назвать существенным и высказываемая иногда гипотеза[1] о том, что в самом центре земного ядра никелевое железо заменено более или менее плотным благородным металлом, не только совершенно не обоснована, но, напротив, совершенно невероятна. Несмотря на свой сидерофильный характер, платина никоим образом не должна отсутствовать в окисно-сульфидной оболочке. Мы находим металлическую платину во внешней оболочке земли всегда в теснейшей связи с хромистым железняком ($FeCr_2O_4$) и все месторождения никелево-магнитного колчедана, хотя и очень мало, но все же платиноносны. Хромово-железные окислы и железо-никелевые сульфиды являются, повидимому, главными составными частями средней оболочки земной коры. Может быть на этих глубинах встречаются также и сульфиды хрома и железа, по типу найденного в метеоритах добреелита ($FeCr_2S_4$).

В силикатной оболочке земли платина совершенно ясно относится к первичной кристаллизации, особенно, как уже было указано, к выделениям хромистого железняка и никелево-магнитного колчедана. Эти последние, в свою очередь, связаны с ультраосновными и сильно основными породами, которые образовались благодаря тому, что из магм среднего состава, в качестве первого силиката, выкристаллизовался оливин ($MgSiO_4$), опустился в нижние части магматического очага и вызвал здесь, в результате вторичного расплавления, обеднение кремнекислотой и обогащение магнием. Более высокое процентное содержание платины связано везде с оливиновыми породами (дунитами) или с оливиноносными пироксенитами, а габбро и нориты, т. е. оливиноносные пироксеново-полевошпатовые породы характеризуются лишь очень незначительным содержанием этого элемента. Содержание платины в магматических сульфидах связано не с серой, а, обычно, с сопровождающими серу незначительными количествами мышьяка, в виде $PtAs_2$ (сперрилит), который встречается иногда в виде мелких и очень редко в виде крупных кристаллов.

В главной кристаллизации платина еще никогда не была обнаружена. В остаточных кристаллизациях она иногда встречается, но в $^9/_{10}$ всех случаев удается установить, что это не остаточные кристаллизации нормального процесса диференциации гранита, но скудные остаточные кристаллизации, из которых в конце выделяются соответствующие элементы, входящие, по закону действия масс, также и в основные продукты диференциации.

При выветривании платина всегда переходит в самородный металл, если только она с самого начала не содержалась в этой форме, как это большей частью бывает. Сперрилит распадается на $Pt + As_2O_3$. В такой форме она образует небольшие зернышки высокого удельного веса, которые после недолгого перемещения собираются в рассыпных месторождениях, т. е. в осадочных образова-

[1] H. S. Washington. The Chemistry of the Earth Crust. Franklin Inst. Journ., Vol. 190, p. 781, 1921.

ниях механического происхождения. Так как даже относительно богатые платиной магнезиальные породы содержат этот элемент в стотысячных долях процента, то платина добывается почти исключительно из механических скоплений продуктов разрушения горных пород. Лишь в самое последнее время в Южной Африке было найдено довольно значительное содержание платины в коренной породе, которое позволяет вести добычу из первичного месторождения. Тончайшие чешуйки этого металла могут, возможно, переходить в незначительном количестве в осадки более богатые темными составными частями, т. е. в серые вакки. Однако, содержание платины в серых вакках еще достоверно не установлено. Содержание платины во многих серых вакках западной Германии, возбуждавшее напряженное внимание заинтересованных лиц в течение почти десяти лет, оказалось ошибкой в анализе, вызванной присутствием платины во всех аппаратах тех лабораторий, в которых часто применяется платиновая посуда. Содержание платины в химических осадках исключается благодаря полной недоступности этого элемента для химических реакций.

Месторождения платины

Крупнейшими месторождениями платины, поставлявшими до 1905 г. больше 95% мировой продукции платины, являются месторождения Урала. Здесь различают три платиноносных района. Один из них расположен на западном склоне Урала в Нижнетагильском округе и только небольшой своей частью захватывает восточный склон. Два другие, находящиеся в окрестностях горы Качканар, в Николае-Павдинском округе расположены на восточном склоне. Эти месторождения были описаны в очень подробной монографии Л. Дюпарка (L. Duparc) [1], которому мы обязаны многочисленными более ранними исследованиями, касающимися этого вопроса. И. Г. Л. Фогт [2] оценивает содержание платины в дунитовой породе всего в 0,1—0,25 *г/т*. При таком содержании разработка твердой породы не может, конечно, быть рентабельной и разработке могут подлежать только природные скопления в горных осыпях и в речном песке (элювиальные и аллювиальные россыпи). Но такие скопления очень распространены благодаря тому, что Урал представляет собой очень древний горный массив и большие массы породы в нем уже разрушены, магнезиальные силикаты удалены в результате химических и механических процессов и платина, содержавшаяся в значительной массе породы, скопилась в современных продуктах выветривания. Рыхлые горные осыпи, прошедшие от места своего возникновения лишь несколько метров, собираются в многочисленных руслах горных потоков, сбегающих по склонам почти голых серпентиновых гор, перемещаются в долины, где и промываются на платину. Платина встречается также и в менее

[1] L. Duparc et M. N. Tikanowitsch. Le platine et les gites platinifères de l'Oural et du monde. Genève 1920.

[2] J. H. L. Vogt. Geology of the Platinum Metals. Econ. Geol. 1927, p. 321.

основных породах Урала — в пироксенитах (оливин Mg_2SiO_4, пироксен $MgSiO_3$), так как долины ручьев области распространения пироксенитов тоже платиноносны. Вся сырая платина содержит, как известно, значительные количества железа, а также смесь «спутников» платины Ir, Os, Rh, Pd и, обычно, немного Cu. Интересно, что платина, происходящая из дунита, имеет другой химический состав (83% Pt, 11% Fe, 1,3% Cu, 4,7% Ir, Os, Rh, Pd), чем платина из пироксенита (89% Pt, 7% Fe, 0,9% Cu, 3,1% Ir, Os, Rh, Pd).

В виде редкости в серпентинах Урала находили также небольшие годные для разработки гнезда богатой платиновой руды. Обычно платина концентрируется в массах хромистого железняка, которые составляют крайне богатые хромитом участки оливиново-хромитовой породы. Эти гнезда имеют большей частью всего несколько сантиметров в ширину и несколько дециметров в длину. Все же в некоторых случаях из таких гнезд удавалось добыть по несколько килограмм платины, и в таких гнездах были также найдены самородки платины от ореха до кулака величиной вроде тех, какие встречаются иногда и в россыпях. Самый большой из найденных до настоящего времени самородков весил 10 *кг*. Местные скопления платины можно с выгодой разрабатывать вплоть до содержания металла равного 22 *г/т*. Раньше ручной промывкой разрабатывались только наиболее богатые участки россыпей со средним содержанием платины в 100—140 *г*. Но после перехода на механизированную добычу, с применением ловучих землечерпалок (драг), разрабатываются также земляные массы с гораздо меньшим содержанием металла; так что среднее содержание платины во всем месторождении понизилось.

Начиная с 1905 г. на мировой рынок, наряду с Уралом, выступила еще одна добывающая платину страна, а именно южноамериканская республика Колумбия[1]. Когда в результате войны и революции платиновая промышленность Урала пришла в сильный упадок, продукция Колумбии временно даже несколько превысила продукцию Урала (1924 г. Урал — 1 240 *кг*, Колумбия — 1 400 *кг*). Источником платины в Колумбии являются также области распространения серпентинов. Но здесь разрабатываются исключительно россыпи с минимальным содержанием платины, около 0,8 *г/т*. Состав колумбийской платины несколько иной, чем уральской (84% Pt, 7,7% Fe, 6,7% Ir, Os, Rh, Pd, 0,5% Cu и 1,0% Au). Накопление россыпей, имеющих промышленное значение, объясняется здесь не длительным периодом времени, но скорее большой интенсивностью выветривания, вызванной влажным и теплым климатом.

Небольшие платиноносные районы, принадлежащие к уральско-колумбийскому типу, известны еще в Туламеен в Британской Колумбии, а также в некоторых местах Орегона и Калифорнии, где они имеют очень подчиненное значение. Оба эти района не имеют промышленного значения, но интересны тем, что в них содержание

[1] J. G. Kellner. Die Platinlagerstätten der Republik Columbien. Z. f. pr. Geol. 1928, S. 1.

спутников платины, при значительном преобладании осмия и иридия, достигает 40% всего содержания сырой платины. В Европе одно время разрабатывалось месторождение Сиерра Ронда на юге Испании (недалеко от Малаги).

Совсем недавно в Южной Африке были открыты обширные месторождения платины[1]. Так как только незначительная их часть является россыпными месторождениями и благородный металл должен изолироваться из твердой породы, то правильные пути их экономического использования еще не найдены. Несомненно, однако,

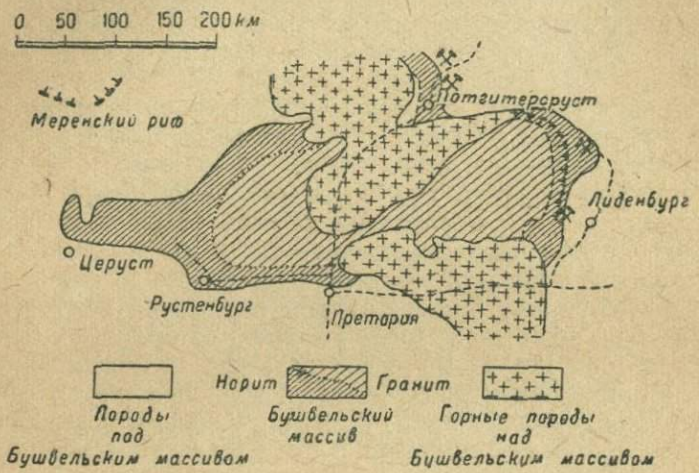


Рис. 63. Эскизная геологическая карта Бушвельдского массива с важнейшими месторождениями платины.

что здесь имеются очень значительные количества платины, в концентрации достаточной для их разработки. Только часть южноафринской платины сконцентрирована в форме самородного металла в ультраосновных породах и принадлежит к уральско-колумбийскому типу месторождений.

Все месторождения принадлежат к имеющей 550 *км* в длину и 200 *км* в ширину области интрузии Бушвельда, которая простирается непосредственно к северу от Претории. Интрузивная масса состоит в нижней своей части из основных дунитов, несколько выше из основных норитов и кверху очень постепенно переходит в кислые гранитные породы (рис. 64). В нижних его частях, например у Лиденбурга, встречаются пластообразные горизонтальные шлиры хромистого железняка, мощностью в ± 1 *м*, которые уже давно разрабатываются и о которых уже давно известно, что они содержат небольшое количество платины (в лучшем случае 10—19 *г/т*).

Гораздо важнее гортонолитовые месторождения или месторожде-

[1] P. A. Wagner. Occurence of the Platinum Metals in South Africa. Econ. Geol. 1926, p. 109 ff.

ния «типа Онферваxт» (Onverwacht-Typus). Гортонолит представляет собой крайне богатую железом разность оливина, почти чистый Fe_2SiO_4. Он образует в огромной массе оливиновой породы гнезда, имеющие около 100 *м* в длину и в ширину, которые своим крупнокристаллическим строением несколько напоминают пегматиты и которые, по Ватнеру (Wagner), пронизывают также и дунит, в виде перпендикулярных, вторично интрудированных масс. Среди многочисленных гортонолитовых масс, обнаруживающихся на поверхности образованием холмов, три или четыре довольно значительно платиноносны. Они содержат у выхода 35 *г*, а на глубине 50 *м* — 11 *г/т* платины. Состав сырой платины напоминает уральскую (84% Pt, 12,8% Fe, 3,2% Ir, Os, Rh, Pd).

Совершенно иным типом платиновых месторождений являются платиноносные никелево-магнитные колчеданы. В больших месторождениях никеля Седбери в Канаде, общие запасы которого оцениваются в 70 млн. *т* руды (сравни стр. 225) содержится 0,21 *г/т* платины, которой самой по себе было бы, конечно, совершенно недостаточно для того, чтобы придать месторождению промышленное значение. Но при электролизе никеля платина легко получается в качестве побочного продукта. Совершенно аналогично содержание платины в норвежских месторождениях никелево-магнитного колчедана, которое здесь, однако, приблизительно вдвое меньше, чем в Седбери (Седбери 1 *кг*, Норвегия 0,4 *кг* Pt на 100 *т* металлического никеля).

В Южной Африке тоже встречаются месторождения никелево-магнитных колчеданов и здесь они тоже платиноносны, причем значительно сильнее, чем в других странах. Никелево-магнитно-колчеданные руды Инзицвы (Insizwa), принадлежащие к нижнему дунитовому горизонту большой интрузии в формации Каррoо, содержат 0,8—1,7 *г* Pt, что соответствует содержанию в 10 *кг* на 100 *т* металлического Ni. Но важнейшим месторождением платины в Южной Африке, которому принадлежит, вероятно, большое будущее, является так называемый Меренский горизонт. Он представляет собой залежь никелево-магнитного колчедана в норите, которую можно проследить на протяжении нескольких сот километров в определенном горизонте слоеобразно дифференцированного бушвельдского комплекса. Эта залежь проходит в Бушвельдском массиве, примерно на 200 *м* выше полос хромита, на таком уровне, на котором порода, вследствие постепенного перехода от перидотита к граниту, состоит уже из богатого полевым шпатом норита или анортозита. С точки зрения добычи никеля и меди, разработка этого «месторождения» едва бы себя оправдывала. Содержание обоих металлов вместе составляет всего 2—3%, так как руда представляет собой только очень обильные импрегнации норитовой породы. Но соотношение между Ni и Pt здесь очень благоприятно и составляет по Фогту 200 *кг* Pt на 100 *т* Ni. К тому же следует отметить, что только незначительная часть платины содержится здесь в соединении с мышьяком, в форме сперрилита, большая же часть в виде самородного металла. Наиболее богатые

рудой 1,5 *м* импрегнированного пласта (общая мощность которого достигает 10 *м*) содержат свыше 10 *г* Pt. Благодаря очень правильному, лишь слабо наклонному залеганию Меренского горизонта и его большому распространению, измеряющемуся сотнями квадратных километров, можно рассчитывать, что при рациональной разработке большого масштаба, добыча этих платиновых сокровищ окажется рентабельной, если даже, в результате увеличения продукции, цены на платину понизятся вдвое против теперешних.

Совершенно особую фацию представляет никелево-магнитно-колчеданоносный норит Бушвельда близ местности Ваалкоп (Vaalkop). Эта порода образует здесь границу лежачего бока эруптивного массива. Она почти не содержит полевого шпата, состоит, следовательно, почти из одного бронзита [$(MgFe)SiO_3$] и особенно богата никелево-магнитным колчеданом. Этот последний встречается, однако, не только в самой бронзитовой породе, но проникает также и в соседнюю породу. Эта соседняя порода (доломит) превращена, под действием контакта, в известково-силикатную породу и серпентинизированную магнезиально-силикатную породу. Как в самой бронзитовой породе, так и в контактно-метаморфическом доломите содержится довольно значительное количество платины, которое составляет, в среднем, 13 *г/т*, но иногда достигает и 38 *г*. Это месторождение является аналогом «offsets» на нижней поверхности месторождения никелево-магнитного колчедана Седбери. Платиноносную известково-силикатную породу можно назвать контактным месторождением платины.

Такие слабоплатиноносные контактные магнитные колчеданы встречаются также и во многих других местах, но всегда как продукт контакта сильно основных пород. Барт (Barth) [1] описывает, например, два небольших холма сагвандита, очень богатой Mg изверженной породы, из Балсфиорда (Balsfjerd) в Норвегии, которые, хотя и содержат сами всего 0,73 *г* Pt, но по соседству с ними вся окружающая порода обогащена почти удвоенным содержанием Pt. Следует упомянуть также и о содержании платины в контактном месторождении меди Сипонги (Sipongi) на Суматре. В самом месторождении оно минимально, но в зоне выветривания концентрируется, достигая по Хундесхагену [2], 6 *г*.

Если платина может переходить, вместе с растворами, вызывающими контактный метаморфизм, в окружающие породы, то нас не должно удивлять, что этот элемент встречается, правда очень редко, в связи с гидротермальными жильными месторождениями. В таком случае, благодаря тому, что при все увеличивающейся дифференциации, остаточные растворы становятся все богаче кремнекислотой, встречается даже редкий парагенезис кварца с платиной. К этому типу относятся платиноносные кварцевые жилы

---

[1] Th. Barth. Norsk Geol. Tidskr. 1926, S. 271, Ref. N. Jb. f. Min. 1928, II, S. 9.

[2] L. Hundeshagen. The Occurence of Platinum in Wollastonite etc Inst. Min. Met. London 1904.

железного блеска Ватерберга (Waterberg) на северной окраине Бушвельдского массива. Здесь, близ ферм Ритфонтейн (Rietfontein) и Вельгевонден (Welgevonden) расположен выход кварцевой жилы, имеющей длину свыше 1 *км* и мощность, достигающую 10 *м*, от которых отходит узкое боковое ответвление. В главной жиле и в боковом ответвлении содержится много железного блеска и в местах его наибольшей концентрации в жильной массе встречаются зернышки платины диаметром до 6 *мм*. Главная жила содержит 185—465 *г/т*, а соседняя порода, на довольно значительном пространстве, — даже свыше 5% (свыше 5 000 *г*). Это самое высокое содержание платины, которое когда-либо было обнаружено анализом в горной породе.

Укажем еще здесь на то, что в сырой платине этих гидрометасоматических жил содержание палладия значительно превышает нормальное. Оно составляет 7—8% в главной жиле и до 40% в боковом ответвлении. Такое содержание палладия приближает жилы Ритфонтейна к золото-палладиевым месторождениям Бразилии (Гонго-Сокко, стр 292). В россыпях этой области Бразилии в Серра-до-Эспинхако (Serra do Espinhaco) была также найдена платина с высоким содержанием палладия[1]. Совершенно аналогичное месторождение богатой палладием россыпной платины представляют собою золотые россыпи Солт-Чук (Salt-Chuck) на Аляске.

Наиболее высокое содержание палладия в платине из гидротермальных остаточных растворов мы встречаем в меднорудных жилах Рамблера (Rambler), в штате Уайоминге. Эти жилы содержат 12,5% Cu, 79 *г* Ag, 9 *г* Au и 6 *г* Pt, а также 7 *г* Pd на 1 *т*. Таким образом, мы видим здесь даже преобладание палладия над платиной.

Мировая продукция платины в последнее время очень изменилась. Вместе с продукцией изменились также и цены, а вместе с ценами и применение этого металла. Чем выше относительная ценность платины, по сравнению с золотом, тем больше техника экономит этот благородный металл, но, в то же время, высокая цена вызывает увеличение применения платины для производства ювелирных изделий. Когда в 1891 г. цена платины лишь немногим превышала цену золота, 19% всей добываемой платины шли на нужды химической промышленности, 32% расходовались электропромышленностью, 44% в зубоврачебном деле, 4% для остальных целей и всего 1% на ювелирные изделия. Но когда в 1927 г. цена платины превысила в 5 раз цену золота, ювелирные изделия поглотили 63% всей платины. На долю электропромышленности пришлось 13%, зубоврачебного дела 13% и химической промышленности всего 8%.

Во главе стран, добывающих платину, стоит СССР, за которым на небольшом расстоянии следует Колумбия. Участие в мировой продукции других стран незначительно, так как добыча платины

[1] E. Hussak. Ueber das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. Ber. Akad. d. Wiss. Wien 113, 1.

в Южной Африке не получила еще должного развития. При оценке более старых статистических данных, касающихся добычи платины, следует иметь в виду, что официальные цифры добычи в царской России охватывают едва ¾ всей фактической продукции. Это объясняется тем, что огромные количества платины расхищались и контрабандным путем попадали на платиновый рынок Парижа и Лондона. До 1905 г. продукцию России можно принять равной 95% мировой продукции платины.

1900 Мировая продукция 6 200 *кг*, из них Россия 95%
1905 „ „ 6 500 „ „ „ „ 95%
1913 „ „ 8 300 „ „ „ „ 90%

* Мировая добыча платины в капиталистических странах в 1933 г. составляла: в Колумбии — 45 971 унц. (1 434 *кг*), в Канаде — 24 786 унц. (773 *кг*), в Южн. Африке — 7 220 унц. (225 *кг*), в Абиссинии 6 650 унц. (207 *кг*) и в США 2 107 унц. (66 *кг*). *

4. Спутники платины (Pd, Os, Ir, Rh, Ru)

Геохимия спутников платины, конечно, тесно связана с геохимией платины. Они сидерофильны, так же как и платина, т. е. содержатся, повидимому, еще в железном ядре и встречаются вместе с платиной в ассоциации с рудами хромистого железняка, из чего мы можем заключить, что они будут присутствовать также и в окисно-сульфидной оболочке. В земной коре они связаны с первичной кристаллизацией и с ультраосновными магмами, образовавшимися благодаря опусканию продуктов первичной кристаллизации. Тесно связанное совместное нахождение осмия и иридия с платиной легко объяснимо их положением в периодической системе. То, что и другой триплет (Ru, Rh, Pd) так тесно связан с платиной, имеет свое основание в том, что один из этих триплетов стоит в периодической системе *перед* лантанидным сжатием, а другой — *после* него, поэтому объем их атомов почти одинаков.

Наиболее интересной является геохимия палладия, единственного металла, который, в редких случаях, встречается первично без платины, а именно в самородном золоте. Содержание палладия в различных месторождениях платины является настоящим мерилом степени основности материнской породы. При повышении основности содержание палладия уменьшается.

Содержание Pd в некоторых месторождениях платины

	Pd	Os + Ir
Гортонолиты Южной Африки	0,30%	2,30%
Колумбийские россыпи (3 анализа Сперра)	0,62%	2,88%
Меренский горизонт	20%	—
Богатые платиной боковые жилы Ритфонтейна	35—40%	—

В медных рудах рудника Рамблер Майн (Rambler Mine), в Уайоминге, палладия содержится в 1,17 раза больше, чем платины. В рудах рудника Босс Майн (Boss Mine), в Неваде, содержание палладия превышает содержание платины в 3,75 раза.

В тех месторождениях никелево-магнитного колчедана, в которых платина содержится не в виде самородного металла, а в форме следов сперрилита, палладий всегда сильно преобладает: никелево-медный штейн (выплавленный из норвежских руд) содержит в 2,4 раза больше палладия, чем платины, а тот же сплав из руд Седбери — в 1,5 раза больше Pd, чем Pt.

То обстоятельство, что палладий занимает особое положение среди других спутников платины, объясняется совершенно очевидно тем, что палладий растворяется в кислотах значительно легче и в значительно большей степени переходит в растворы, чем остальные 4 сопровождающих платину металла.

Большая часть, в общем довольно незначительной, мировой продукции палладия идет на производство сплавов золота с палладием, широко применяющихся в зубоврачебном деле.

Поведение осмия и иридия во многих отношениях противоположно поведению палладия, как это уже видно из небольшой таблицы, в которой приведено содержание палладия, а для сравнения и осмия и иридия, в различных месторождениях. Осмий и иридий являются наиболее трудноплавкими и наиболее трудно растворимыми элементами этой группы, а палладий — наиболее легкоплавким и легко растворимым. Как правило цифра содержания осмия + иридий (включая и приводимые иногда цифры содержания иридистого осмия) держится обычно на уровне 2—5%. Но в некоторых месторождениях содержание осмия + иридий значительно повышается. В колумбийских россыпях содержится иногда 10,5%, некоторые россыпи на Урале содержат 27 и 17%. Наиболее высокого содержания эти два элемента достигают в североамериканских россыпях в Туламеен, в которых содержатся 37% Os + Ir, а также в Калифорнии и Орегоне (23—28%). Содержание осмистого иридия в анодном шламме, образующемся при рафинировании никеля, т. е. при обработке руд месторождений мышьяковистой платины, сравнительно высоко и достигает $^1/_3$—$^1/_{30}$ всего содержания платины.

Очень необычно существование россыпей, в которых иридий и осмий встречаются вместе с золотом, и которые не содержат совсем или содержат лишь ничтожные количества платины. В этом отношении заслуживают внимания золотые россыпи р. Савадж Ривер (Savage River), в Тасмании, которые покрывают часть мировой потребности в осмистом иридии (1926 г. — 98 *кг*, 1927 — всего 20 *кг*). Главное участие в продукции этих элементов принимает в настоящее время Южная Африка, так как следы осмистого иридия содержатся в золотоносном конгломерате Витватерсрэнда. Осмистый иридий добывается здесь с тех пор, как отказались от амальгамации золота и вся руда стала до цианирования подвергаться очень интенсивному механическому обогаще-

цию. Количество добываемого осмистого иридия чрезвычайно мало: 1 унция на 1212 *т*, или 0,025 *г/т*, а на руднике Ван Рин Дип Майн (Van Rhyn Deep Mine) даже 1 унция на 9 285 *т* = 0,0035 *г/т*. Это, вероятно, вообще самая малая концентрация какого-либо из всех добываемых в настоящее время элементов. Но благодаря огромным количествам разрабатываемого в Южной Африке конгломерата, годовая добыча осмистого иридия в Витватерсрэнде составляет все же 200 *кг*, стоимостью в 2 500 000 марок (1924 г. 178 *кг* — 2 050 000 марок).

Средний состав южноафриканского иридиевого концентрата, выведенный на основании четырех анализов, следующий:

Os	39,5%	Rh	0,26%	Pd встречается только
Ir	31,9%	Pt	8,2%	в виде следов, остальная
Ru	12,1%	Au	0,24%	часть образует нерастворимый остаток (7,8%)

Техническое применение иридия ограничивается, в основном, сплавлением его с платиной для придания большей твердости платиновой посуде. Осмий применяется в виде проволоки для лампочек накаливания.

Родий встречается только в бедной палладием ферроплатине и притом в очень незначительном количестве. Обычно процентное содержание этого элемента составляет 1—2%. Только россыпи Туламеен и отдельные месторождения Колумбии содержат 2,5%. Рутений может быть назван одним из самых редких из известных нам вообще элементов. Он составляет, обычно, лишь очень незначительный процент содержащихся в сырой платине Rh + Pd. Удивительно его значительное участие в концентрациях осмистого иридия в Витватерсрэнде. Причиной этого является вероятно обогащение, связанное с твердостью. Почти весь родий, большая часть платины и весь палладий оказались растертыми среди галек зоны прибоя, а иридий, осмий и рутений сохранились в виде блесточек [1].

---

[1] P. Wagner. Occurrence of the Platinum Metals in South Africa. Econ. Geol. 1926, p. 113.

VI. РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

(Po, Em, R, Ac, Th, Pa, U)

Описание месторождений радиоактивных элементов, обладающих коротким временем распада, и их концентраций, зависящих от времени распада в элементах, обладающих более длительным временем распада, не может быть задачей настоящей книги. Полоний, эманий, актиний и протактиний могут существовать только в связи со своими исходными элементами. Они не имеют собственной геохимии и не могут ее иметь. Даже радий, срок существования которого исчисляется в 50 000 лет, не может рассматриваться с точки зрения геохимии и учения о месторождениях как самостоятельный элемент. Только в редких случаях можно найти урановую руду такого молодого возраста, что в ней еще не скопилось такого количества радия, которого было бы достаточно для установления равновесия между исходным элементом и первым продуктом распада, находящимся, в свою очередь, в состоянии дальнейшего, еще более быстрого распада, а именно отношение 1 *г* радия к 3 000 000 *г* урана. Точно так же, лишь чрезвычайно редко, радий изолируется в природе от урана, если он не распался еще полностью на гелий и свинец. Такое отсутствие равновесия является для тех периодов времени, с которыми приходится иметь дело геологам, временными явлениями и с ними при геологических выводах не приходится считаться. Относительное распространение и местная концентрация элементов и их изотопов, обладающих коротким периодом полураспада, являются предметом атомной физики. Геология имеет дело только с ураном и торием [1]. К эфемерным элементам относятся, может быть, и еще неизвестные до сих пор экаиод 85 и экацезий 87. Если бы их период полураспада равнялся всего нескольким часам, то и для химика-аналитика нет никакой надежды когда-либо обнаружить их при помощи тех методов, которыми он располагает.

1. Уран

Уран является ясно выраженным элементом остаточной кристаллизации. Он не обнаруживает никаких сидерофильных или халькофильных наклонностей, и, поэтому, мы с уверенностью мо-

[1] Протактиний содержится в уране только в отношении 1 : 7 752 000.

жем считать, что он не играет никакой роли ни в железном ядре, ни в сульфидной оболочке. Косвенно мы можем это даже доказать. Из всей продукции энергии, имеющей своим источником радиоактивность, значительно большая часть должна быть отнесена за счет распада урана. Измерения радиоактивности показали, что породы, близкие к поверхности, содержат все же такое значительное количество радиоактивных веществ, которое дает нам право допустить, что внутренний тепловой баланс земли (не принимая, следовательно, во внимание гораздо более важного для поверхности притока тепла, излучаемого солнцем) регулируется в основном радиоактивными веществами. Геотермическая ступень глубины («Tiefenstufe») слишком мала для земного шара, застывшего из капли магмы, температура которой равнялась 1500—1800°. С другой стороны, приток тепла изнутри слишком мал для того, чтобы мы могли допустить, что содержание радиоактивных веществ во всем земном шаре соответствовало бы их содержанию в верхних частях земной коры. Мы можем и должны скорее с уверенностью принять, что радиоактивность, а следовательно, и главнейший носитель ее — уран, сконцентрированы почти исключительно во внешних 16—48 *км* земной коры (в 16 *км*, если бы вся земная кора состояла из гранита с содержанием радия равным $2{,}9 \cdot 10^{-12}$, и в 48 *км*, если бы она состояла из базальта с содержанием радия — $1 \cdot 10^{-12}$) [1]. С этим вполне согласуются результаты геологических исследований. Мы встречаем первичные выделения урана почти исключительно в пегматитах и в кислых гранитах, а также в отложениях гидротермальных остаточных растворов, образовавшихся в непосредственной близости от гранитов. В основных породах, в магматических выделениях сульфидного или окисленного характера и даже в умеренно кислых и слабокислых породах уран неизвестен.

Уран встречается всегда только в виде окисла. Сульфиды урана не встречаются, и в этом отношении он совершенно сходен со своим предшественником в вертикальном ряду периодической системы — с вольфрамом. Долгое время важнейший окисел урана — урановую смоляную руду — считали уранил-уранатом (U_3O_8), но причина избытка кислорода, по сравнению с гораздо более простой формулой U_2O_5, заключается, повидимому в том, что, с одной стороны, U_2O_5 может принимать в себя кислород в виде твердого раствора, а, с другой стороны, при радиоактивном превращении U в Pb, вернее U_2O_5 в PbO, освобождается кислород, который в урановой смоляной руде остается связанным. Уран имеет очень большое сродство к фосфорной кислоте, которая тоже часто встречается в пегматитах. Арсениаты изоморфны с фосфорной кислотой. Они образуют совместно группу урановых слюдок; известково-урановый фосфат (отунит), медно-урановый фосфат (торбернит), бариевоурановый фосфат (ураноцирцит), известково-урановый арсениат (уранос пинит) и медно-урановый арсениат (цейнерит)

[1] J. Joly. The Age of the Earth. Fisher. London 1905.

являются хотя и распространенными, но редко встречающимися в годных для разработки количествах рудами урана. Промышленное значение имеет известково-урановый ванадат — карнотит ($K_2O2UO_3V_2O_5$). Большие количества его в незначительной, но все же имеющей промышленное значение концентрации были открыты в определенных пластах в Северной Америке и, до открытия больших месторождений урановых руд в Бельгийском Конго, они около десятка лет являлись самыми значительными месторождениями радиевых руд. В результате минералогического изучения месторождения Конго был открыт длинный ряд новых урановых минералов. Но основной рудой и здесь является урановая смоляная руда, наряду с которой некоторую роль играет также и силикат свинца и урана — казолит.

Концентрация урана в пегматитах лишь редко приводит к образованию промышленных месторождений (в этом случае всегда преобладают фосфаты урана). Очень часто в урановых пегматитах встречаются также элементы тантал и ниобий. Это относится к содержащим урановую смоляную руду пегматитам Олари (Olary) в Южной Австралии и пегматитоидным золото-кварцевым жилам в Пильбара (Pilbara) в Западной Австралии, где в «танталитовой жиле» появляется редкий минерал пильбарит—силикат тантала—ниобия — тория и урана. Интересно также нахождение уранониобата иттрия (46% Nb_2O_7, 14% G_2O_3, 13% UO_2) в пегматитовой жиле в Луквенгуле в восточной Африке. Поразительным образом почти все урановые пегматиты являются в то же время и калиевыми пегматитами (ортоклазовыми пегматитами).

В натриевых пегматитах (альбитовых пегматитах) уран почти никогда не встречается. В пневматолитических жильных образованиях концентрируются более значительные количества урана, чем в пегматитах, особенно в оловорудных жилах (Корнуэлл, Шлаггенвальд в Рудных горах). Но в то же время главной родиной урана являются те сульфидные, часто полиметаллические рудные жилы, которые находятся в тесной связи с оловоносными гранитами. Это геохимическое положение характерно и для висмута, поэтому мы очень часто встречаем оба эти элемента объединенными в одном и том же месторождении. Но это правило действительно не без исключений, так как в имеющих важное значение месторождениях висмутовых руд в Боливии, уран до сих пор найден не был. Это зависит, вероятно, от высокой концентрации в этих месторождениях серы, благодаря которому даже олово выделяется в форме сульфида (сульфостаннат). Но к висмутовым месторождениям относится и месторождение Джилпин Коунти, правда довольно бедное висмутом, представляющее собою сульфидную рудную жилу, типа молодых золото-серебряных жил, содержащую довольно значительное количество урановой смоляной руды, которая иногда даже добывается. Характер нахождения урановых руд в контактных месторождениях (которые, правда, редко наблюдаются) вполне соответствует их нахождению в гидротермальных жилах. В них уран всегда бывает

связан, так же как и сульфиды, с последними фазами действия контакта.

В более далеких от магмы сульфидных жилах количество урана сильно уменьшается. Чрезвычайно характерно, что в районе распространения жил в Фрейберге, урановая смоляная руда встречается только в местах скрещения жил (сравни стр. 313), в которых более древние заполнения жил выделили из более молодых растворов путем электролиза различные руды, присутствовавшие в них в минимальных количествах: никель, кобальт, самородное серебро, уран. Также можно объяснить образование небольшого месторождения урановой смоляной руды в рудниках Шмидеберга в Ризенгебирге. Оно расположено в районе залежей железных руд, пронизанных более молодыми рудными жилами.

В области выветривания урановые руды переходят обычно в урановую охру $UO_3 + xH_2O$ и родственные ей минеральные гели; иногда в качестве вторичного продукта образуется также урановая слюдка, а именно урановый арсениат. Все эти урановые минералы легко разрушаются механически и, вероятно, легко разложимы химически. Благодаря этому россыпи урановых руд неизвестны. Редко встречается также и вторичная концентрация в осадках. Она все же встречается там, где природные условия вызывают вторичную концентрацию ванадия, которая, как известно, связана с накоплением органогенного материала. Следовательно, в магматогенных образованиях уран охотно встречается вместе с висмутом, а в осадочных — с ванадием. Хорошими примерами урано-ванадиевых концентраций являются богатые растительными остатками, урановосные ванадиевые руды североамериканского карнотитового песчаника и богатые ванадием угли (месторождения так называемого «кольма» в Швеции).

Кольм представляет собой уголь, напоминающий богхед, образующий в кембрийских квасцовых сланцах Вэстерготланда (Västergotlands) плоские, расположенные в виде цепи линзы, а не сплошные пласты. Содержание золы в этих углях равно 22%, а в этой золе содержится до 2,87%, в среднем 1,8% U_3O_8 с соответственным этому количеству содержанием радия.

В Ферганской области в Туркестане, уран содержится в явно не магматогенных ванадиевых рудах — в девонском известняке, в то время как несомненно магматогенные ванадиевые руды юго-западной Африки урана не содержат. Поразительным образом величайшее в мире месторождение ванадия Минас-Рагра (Minas-Ragra) в Перу, не содержит урана, хотя именно здесь встречаются большие количества органогенных веществ (асфальт, сероуглерод). Может быть в этом случае тоже высокая концентрация серы, вызывающая нахождение ванадия в виде сульфида, является причиной отсутствия урана и радия.

Месторождения урана

До настоящего времени известно только три, действительно крупных месторождения урана, имеющих мировое значение. Это

Луивиши-Казоло (Luiwishi-Kasolo) в Конго, карнотитовые песчаники Колорадо и Иоахимсталь в Рудных горах. Из них первое оттеснило в настоящее время оба других далеко на задний план и сделало нерентабельной даже разработку карнотитового песчаника. В будущем к этим месторождениям присоединится, может быть, и четвертое, а именно Тюя-Муюнское месторождение в Фергане. Небольшими месторождениями, которые могут внести небольшую долю в мировую продукцию радия, являются Корнуэлл, Джильпин Коунти и, может быть, еще округ Гуарда в Португалии. Небольшие жилы и жильные районы, не содержащие сульфидных руд, а исключительно урановые слюдки, оказались, как правило, не имеющими значительной перспективы, если только урановая слюдка не является вторичным продуктом изменения и не заменяется на более значительной глубине урановой смоляной рудой. Незначительная добыча, держащаяся на одинаковой высоте (с 1909 г. всего 10 *г* R = 30 *т* U), производится на Мадагаскаре, где руда встречается в пегматитах.

Урановое месторождение в Луивиши в Катанге было открыто лишь несколько лет тому назад. К сожалению, о парагенетическом положении этого месторождения до сих пор известно очень мало, так как разработки ведутся только в верхних частях окисленной зоны. Несомненно важную роль спутников урановой руды играют медные руды (сравни содержание урана в богатых медью участках оловорудного района Корнуэлла). Жилы достигают здесь всего 30 *см* мощности, но чрезвычайно богаты. Сырая руда содержит 3% U, что является очень высоким содержанием для месторождений урана. Концентраты содержат, повидимому, 0,1 — 0,175 *г/т* радия, что составляет 30—52% урана. Пока исключительно открытыми работами разрабатываются продукты зоны окисления, которые поддаются обработке гораздо легче, чем урановая смоляная руда; потери радия, которые, например, в Иоахимстале, составляют 20% установленного аналитическим путем содержания, остаются незначительными. Несмотря на огромную стоимость перевозки, которая складывается из 2 000 миль речного транспорта, морского и железнодорожного транспорта, до радиевого завода в Оолен (Oolen), близ Антверпена, цена на радий, благодаря появлению этих руд, снизилась с 120 долларов до 70 долларов за миллиграмм. Запасы этого нового месторождения пока еще оценить невозможно. Они несомненно во много раз превышают запасы Иоахимсталя, а может быть они даже больше общего содержания низкопроцентных, но очень широко распространенных карнотитовых руд.

Наряду с многочисленными разнообразными содержащими уран водными окислами, которые являются в большинстве случаев гелями без определенной химической формулы, встречается также и именно у Казоло, поблизости от Луивиши, в качестве важной урановой руды, казолит, оставшийся до этого времени неизвестным, вторичный силикат урана. Недалеко от залежей руды был найден также и карнотит, в виде импрегнаций светло-красного песчаника.

Карнотитовым песчаникам Колорадо[1] принадлежала в течение, примерно, десяти лет, до открытия месторождений в Конго, ведущая роль среди месторождений добывающих радий, несмотря на то, что руды эти очень бедны и не допускают получения из них концентратов путем обогащения. Содержание U_3O_8 редко достигает 3%. Минимальным содержанием, позволяющим еще вести добычу, считается 1,5%, однако, наряду с этим, в руде содержится 5% V_2O_5, что придает ей значение хорошей ванадиевой руды. Карнотит встречается в песчаниках юрской и меловой системы и образует в них, особенно в двух определенных зонах, линзообразные импрегнированные участки, примерная мощность которых равна 1,5 *м*. В импрегнированном песчанике часто встречаются обуглленные остатки растений, которые вызвали, вероятно, выделение руды или по крайней мере способствовали ему. Карнотит имеет форму небольших пластинок, располагающихся в местах соприкосновения пластов, неправильных гнезд и оруденевших остатков дерева. Его образование несомненно следует отнести за счет концентрации урана и ванадия, содержавшегося раньше в песчанике в тонко распределенном состоянии. Осадились ли эти элементы сингенетически вместе с песчаником, или были принесены в него эпигенетически, посредством растворов, в настоящее время установить невозможно. Весьма вероятно, что здесь, как и во всех осадочных образованиях засушливых областей, руды были доставлены растворами выветривания. Запасы руды оцениваются различно. Самая скромная оценка в 200 *г* Ra несомненно слишком низка, а наибольшая — в 900 *г* Ra, может быть, слишком высока.

Жилы урановой смоляной руды Иоахимсталя[2] расположены на южном склоне Богемских Рудных гор, в нескольких километрах к северу от Карлсбада. До открытия карнотитовых песчаников и месторождения в Конго, они являлись крупнейшим в мире месторождением радия. Первоначально, в эпоху реформации, целью заложенных здесь горных работ, была добыча серебра. До конца прошлого столетия горная промышленность Иоахимсталя поддерживала очень скромное существование, разрабатывая бедные руды свинца и серебра и используя попадающийся уран на фабрике урановых красок. Радий попадал при этом в отходы, которые раньше выбрасывались и которые, в настоящее время, составляют почти единственную ценность руды. В них то, как известно, супругами Кюри и был открыт впервые элемент радий. Разработками вскрыто значительное число жил, но далеко не все из них урановосны. Основную, по количеству, массу составляют руды серебра, кобальта и никеля. Эти жилы близко родственны с упомянутыми на стр. 231 никелево-кобальтово-висмутовыми жилами, расположенными недалеко к северу (в Шнеебергском районе). Жильными породами здесь являются карбонаты Ca-Mg-Fe. Вокруг

[1] E. S. Bastin. Geology of the Pitchblende Ores of Colorado. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 90 A, 1914.

[2] M. Kraus. Das staatliche Uranpecherzbergbaurevier bei St. Joachimstahl. „Bergbau und Hütte", H. 1—10, 1916.

участков, содержащих урановую руду, карбонаты бывают очень своеобразно окрашены в красный цвет, что, очевидно, должно быть отнесено за счет радиоактивного воздействия урановой руды. Урановая смоляная руда распределена в массе жильной породы неравномерно, но встречается в виде отдельных прожилков и линз. Иногда, граничащие с этими жилами сланцы тоже бывают пронизаны, начиная от трещин, урановой смоляной рудой. Урановые руды представляют собой, ясно выраженную более глубокую первичную генерацию по отношению к сульфидным и мышьяковистым рудам, т. е. приближаются больше к несомненно существующей на глубине магме, которая дальше на западе в виде гранита, выходит на поверхность.

Руда здесь довольно бедна и содержание 1% U_3O_8 считается уже очень хорошим, что объясняется тем, что высокий удельный вес руд позволяет получение путем обогащения богатых концентратов, содержащих 50% U_3O_8. Запасы Иоахимсталя были оценены Петрашеком (Petraschek) [1] в 130 *г* радия.

Условия, совершенно аналогичные Иоахимсталю, существуют также в одном гораздо менее значительном месторождении, близ Иоганнгеоргенштадта в Саксонии.

Тюя-муюнские месторождения радия открыты лишь недавно и изучение их еще производится. Месторождение это расположено в восточном Туркестане в Ферганской области на высоте 1 400 *м* над уровнем моря. Руды образуют здесь небольшие прожилки, импрегнации и метасоматические замещения в девонском известняке. Поблизости от месторождения распространены битуминозные и углистые пласты, которые можно считать первоначальной родиной тонко распределенных урановых и ванадиевых руд. Эти элементы были, возможно, извлечены растворением из этих пластов водозными грунтовыми водами, из которых они снова выделились в известняке, хотя не исключается также и возможность гидрометасоматизма. Главной рудой здесь является тюямуюнит—кальциево-урановый ванадат ($CaO2UO_3V_2O_5$), построенный совершенно аналогично карнотиту. В качестве чистого ванадата урана встречается ферганит, содержащий 77% U_3O_8 и 17% V_2O_5. Кроме того, здесь встречается также и фольбортит (ванадат Ba-Ca-Cu), характерный также и для карнотитового песчаника.

* В последнее время в Средней Азии установлено широкое распространение урано-ванадиевых руд (Майли Су, близ Аидижана, Агалык у Самарканда), пока еще недостаточно изученных. Повидимому, большой интерес представляет Табошарское месторождение урановых руд (типа торбернита) в Карамазарских горах, к северу от Ходжента. *

Округ Гуарда близ северной границы Португалии представляет собою область распространения богатых кварцем пегматитовых жил, расположенную частично и на испанской территории.

[1] W. Petrascheck. Die nutzbaren Radiumvorräte der Erde. Verh. Österr. Geol. Reichsanstalt 1915, 45.

Среди этих жил встречаются также и пегматитоподобные жилы оловянно-вольфрамовых руд. Они выходят из гранита в прилегающие сланцы и имеют, обычно, мощность в 0,5—1 *м*. Урановая руда состоит исключительно из урановой слюдки и связана с каолиновыми продуктами разложения краев жил. Руды эти легко разлагаются химически и годны, поэтому, для разработки даже при содержании 0,3—0,5% U_3O_8. Общие запасы составляют около 30 *г* Ra (= 90 *т* урана), из которых в настоящее время уже около трети выработано.

В оловорудных жилах Корнуэлля урановые руды встречаются большею частью в верхних зонах, богатых сульфидными медными рудами. После открытия в урановой смоляной руде радия, были возобновлены работы в части давно заброшенных медно-оловянных рудников. Добыча была всегда здесь незначительна и оценка запасов в 25 *г* Ra является очень высокой.

Развитие мировой продукции радия трудно поддается учету. Она составляла:

1909 г.	0,95 *т* (= 2,85 *т* U)	}	в среднем постепенно увеличиваясь
1910 „	1,7 „ (= 5,1 „ U)		
1911—1914 гг. по	2 „ (= 6 „ U)		
1915 г.	4,5 „ (= 13,5 „ U)		

До этого времени центр тяжести мировой добычи находился еще в Иоахимстале.

1916—1917 гг. по 17 *г* (= 51 *т* U).

К этому времени сюда присоединяется радий, получаемый из карнотитового песчаника и в Париже — из руд округа Гуарда и Корнуэлля.

1920—1921 гг. по 33 г.	(= 99 *т* U)	} В мировую продукцию включается Конго
1922—1923 „ „ 27 „	(= 81 „ U)	
1924—1927 „ „ 36 „	(= 108 „ U)	Почти из одних только руд Конго, перерабатываемых в Оолен, близ Антверпена

В Иоахимстале в период времени с 1909 по 1924 г. было добыто всего 24 *г* радия — цифра, которая, по сравнению с современным состоянием радиевой продукции, совершенно отступает на задний план.

Годовое потребление радия определяется сейчас в 25 *г*, из которых 4—5 *г* идет на приготовление светящихся красок, а остальные расходуются для медицинских целей.

2. Торий

Геохимия тория[1] родственна геохимии урана, но у тория центр тяжести лежит в пегматитовой фазе остаточной кристаллизации. Кроме того, те магмы, пегматиты которых содержат торий, бывают обычно более основными, чем те граниты, с пегматитами и гидротермальными эксгаляциями которых связан уран. Торий заключается преимущественно в пегматитах нефелиновых сиенитов.

[1] Сравни Krusch-Berg. Thoriumerze в книге Dammer-Tietze. „Die nutzbaren Mineralien", Aufl., Bd. 1, S. 545.

сиенитов или богатых олигоклазом гранитов. Торий был открыт впервые в минералах сиенитовых пегматитов Норвегии.

Важнейшими ториевыми минералами являются торит, ториа-нит и монацит. Торит представляет собою силикат тория $ThSiO_4$ и изоморфен с цирконом $ZrSiO_4$. Ториан-нит является ториево-урановым окислом. Он так же, как кристаллическая урановая смоляная руда относится к правильной сингонии. В нем мы имеем промежуточное звено между ториевой и урановой рудой, вроде встречающегося в пегматитоподобных золоторудных жилах пильбарита, с которым мы уже познакомились при описании урановых руд. Монацит является содержащим торий фосфатом церия $(CeTh)PO_4$. Анализы его дают, обычно, содержание 8—10% ThO_2 и 60% Ce_2O_3, значительная часть которого замещена La_2O_3. Совместное нахождение Ce и Th в изоморфной смеси их фосфатов является опять-таки, следствием лантанидного сжатия, благодаря которому объемы атомов обоих этих элементов имеют почти одинаковую величину (1,02 Å). В общем, следовательно, химический состав ториевых руд проще состава урановых руд (силикат, окись, фосфат), хотя он и сильно осложняется изоморфной примесью самых разнообразных редкоземельных металлов.

Торий иногда встречается еще в оловоносных пегматитах, например, вместе с плавиковым шпатом в пегматитоидных оловорудных жилах Южной Африки. Но при появлении сульфидов, т. е. в гидротермальной, а возможно в пневматогидатогенной фазе, присутствие собственно цериевых и ториевых минералов неизвестно. В этой фазе мы иногда только встречаем незначительное содержание тория в урановых рудах. Чисто гидротермальная урановая смоляная руда кобальто-висмутовых жил никогда не содержит тория.

Под влиянием атмосферных агентов ториевые руды разлагаются очень слабо. Обычно зерна торита принимают в свою внешнюю оболочку немного воды и теряют свой оранжево-желтый цвет и блеск, принимая тусклую коричневато-желтую окраску («оранжитовое ядро» в торите), но этим его изменения и ограничиваются, поэтому переотложение магматогенных месторождений в осадочные происходит только механическим путем. Мы нигде не встречаем вторичного выделения соединений тория в пористых песчаниках или известняках вроде урановых месторождений карнотитового песчаника или месторождения Тюя-Муюн. Зато тем чаще встречаются россыпные месторождения ториевых руд, которые совершенно исключены у урана.

Месторождения тория

Из первичных месторождений ториевых минералов в твердой породе собственно только одно имело промышленное значение, и то только временное. Это месторождение находится в области распространения сиенитово-пегматитовых жил Лангезундфиорда (Langesundfjord) в Южной Норвегии. Здесь торит встречается в небольших, а также и в более крупных скоп-

лениях вместе с полевым шпатом и большим количеством других минералов. Подробное научное описание этой интересной ассоциации минералов было дано Бреггером (Brögger)[1]. Местами встречаются крупные кристаллы и, имеющие форму розеток, агрегаты кристаллов, весящие до 1 *кг*, но значительные участки пегматита не содержат руды. При первоначальной цене в 450 марок за килограмм тория, имело смысл поручать опытным рабочим отборку кристаллов тория из раздробленного пегматита. О механическом обогащении в большом масштабе не может быть и речи, так как в огромной массе пегматитов содержатся лишь доли процента тория. Открытие монацитовых песков в Бразилии и в Каролине имело следствием прекращение добычи из этого месторождения.

Монацитоносные пегматиты встречаются в Бразилии (Минас Гераес и Эспирито Санто). Они были описаны Фрейзе (Freise)[2]. Шлиры монацита толщиной в 10—80 *см* и длиной в 1—8 *м* встречаются здесь в мощных пегматитовых жилах. В результате их распада в русла соседних рек попадают валуны монацита весом до 1 *кг*. Разработка этих отдаленных месторождений еще не начата, но они интересны тем, что сходные месторождения были, вероятно, источником образования больших россыпей монацита на побережьи Бразилии. Торианит Цейлона тоже происходит из пегматитовых жил, в то время как в Мисоре кристаллы монацита встречаются равномерно, но скудно распределенными в гранитных глубинных породах. Еще сравнительно мало изучен характер мадагаскарских месторождений, где, по имеющимся сведениям, в пегматитах встречаются сильно радиоактивные минералы группы титанатов, ниобатов и танталатов.

Только россыпные месторождения ториевых минералов разрабатываются в настоящее время. Монацит часто встречается тонко распределенным в качестве «акцессорной примеси» в гранитах. Попытки получения его непосредственно из гранита оказались безуспешными. Его можно промышленно добывать только в тех местах, где он обогащен природой в россыпных месторождениях. Даже если образовавшийся при распаде гранита песок содержит лишь несколько процентов монацита, разработка его может быть выгодной, так как тяжелый минерал монацит поддается искусственному обогащению при помощи простых установок, давая 70—80%-ный концентрат. Но хотя такой концентрат содержит, в свою очередь, всего 5—6% ThO_2, он охотно приобретается заводами, изготовляющими азотно-кислый торий, благодаря тому, что торий легко поддается экстрагированию.

Монацитовые россыпи Бразилии все еще являются важнейшими. Отложения их простираются на большое расстояние вдоль берега моря в штатах Бахиа (Bahia) и Эспирито Санто и могут

[1] Brögger. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge. Z. f. Kristallogr, **16**, 1891.

[2] Freise. Über einige Mineralvorkommen der südlichen Serra Aymores. Z. f. pr. Geol. 1910, S. 143.

считаться неистощимыми. Они представляют собой полосы 7—40 *см* мощности в береговом песке, залегающие большей частью близко от поверхности и содержащие, в среднем, 6% монацита. Источником монацита, несомненно, является соседний гранит. На границе обоих этих штатов встречаются также богатые монацитом пегматиты; здесь пески так богаты, что природное содержание в них монацита равно 70—75%. Береговые пески обогащены волнами прибоя. Дальше внутри страны монациты встречаются также в речных песках. Эти пески концентрируют промывкой до 1/8—1/7 их количества, после чего они содержат 2—5% монацита, 1,7 *г* золота, а также циркон, рутил, берилл, оловянный камень, вольфрамит, колумбит и многие другие минералы.

В Северной Америке монацитовые россыпи встречаются в условиях очень сходных с образованием речных россыпей Бразилии; промышленное значение этих россыпей было небольшим и лишь временным (1906 г. — 400 *т*). Истоки рек, в песке которых содержится монацит, расположены в богатой пегматитами области распространения гнейсов. Важнейшие месторождения расположены в области South Mountain в Северной Каролине и в прилегающей части Южной Каролины.

Одно время и особенно незадолго до мировой войны основными поставщиками тория были монацитовые пески Траванкоры (Travancore) на самом юге Индии. Они так же, как и важнейшие месторождения Бразилии, являются береговыми песками. В Траванкоре известно не менее 12 *км*² отложений монацитовых песков. Содержание монацита в песке увеличивается по мере углубления и встречается местами еще на глубине 8 *м*. Обогащенные концентраты содержат обычно 7%, а иногда и 12% ThO_2. В несколько выветренных береговых *дюнах* содержание монацита выше, чем в береговых *песках*. Пески являются продуктами естественного обогащения пород чарнокитового ряда, из которых состоят граничащие с морем холмы. Монацит встречается вместе с ильменитом и цирконом в качестве акцессорной составной части: запасы Траванкорского побережья исчисляются официально в 1,8 млн. *т* монацита.

Россыпи монацитового района Мисора оказались не имеющими промышленного значения. Напротив, важное значение имеют месторождения расположенного против Траванкоры о. Цейлона, находящиеся преимущественно в южной провинции (рыночное их название «пески Бентота»). Они были открыты в 1917 г. и значение их все увеличивается. В настоящее время монацит, содержащий в концентрате 3,4—9,4% ThO_2, добывается также на Британских Малайских островах.

На Мадагаскаре монацит извлекается из россыпей р. Сака.

Торий, как известно, применяется главным образом для производства колпачков для газокалильных ламп. Особую проблему составляет при этом использование церия, которого в монаците содержится в 8—10 раз больше, чем тория. В мирное время он идет главным образом на изготовление пирофорных сплавов. Во

время войны большие, скопившиеся в течение ряда лет, запасы были израсходованы на изготовление дымовых снарядов. Важным побочным продуктом получения тория является мезоторий, применяемый, благодаря его радиоактивности, в качестве заменителя радия. Одна тонна 5-процентного монацита дает 2,5 *мг* мезотория. Содержание мезотория в 20 *т* тория эквивалентно 1 *мг* радия.

До мировой войны ториевая монополия находилась в руках Ауэровского общества с его филиалами в Англии и Америке. Во время войны за границей возникли конкурирующие общества. Для того, чтобы удовлетворять потребности покупателей, монацитовый песок должен содержать больше 4% ThO_2, но, конечно, пытаются добиться более высокопроцентного концентрата, особенно применяя магнитное обогащение. При этом получаются богатые цирконом и титаном побочные продукты. Первые применяются для изготовления высокоогнеупорных материалов, а вторые составляют значительную часть сырья для приготовления получающих все большее распространение титановых белил.

Продукция монацита была всегда очень неравномерной, благодаря тому, что правильное ее развитие нарушалось все новыми открытиями значительных месторождений, а часто также перепроизводством и накоплением монацита. На прилагаемой таблице представлены неравномерность продукции, смена мест добычи и полное прекращение продукции после окончания мировой войны.

Добыча монацита в *т*

Годы	США	Бразилия	Индия
1909	242 (1906 г.—400)	6 354	—
1910	44	3 345	—
1911	1	3 627	819
1912	0,5	3 344	1 135
1913	—	1 415	1 234
1914	—	590	1 185
1915	18	433	1 108
1916	19	—	1 292
1917	40	1 116	597
1918	—	1 153	
1919	—	332	по 1 750
1920	—	?	
1921	—	?	
1922	?	—	1
1923	?	—	285
1924	—	—	721

VII. НЕМЕТАЛЛЫ

(B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, J)

1. Бор

Геохимическое положение бора очень ограничено. Первично он встречается только в остаточной кристаллизации и даже здесь только в таких парагенезисах минералов, которые выделились при сравнительно высокой температуре. Мы не встречаем его ни в метеоритах, ни в магматических сульфидах или окислах и можем, следовательно, допустить, что он не содержится ни в железном ядре, ни в окисно-сульфидной оболочке. Этот элемент не играет никакой роли в сильно основных изверженных породах, отсутствует также совершенно в среднекислых, следовательно, не концентрируется ни в первичной, ни в главной кристаллизациях.

Большая, по количеству, часть бора выделяется при остаточной кристаллизации в форме очень сложного боро-алюмосиликата Fe + Mg, с меняющимся содержанием щелочей (часто Li). Этим соединением является сравнительно распространенный минерал турмалин. Когда магма, в результате продолжающегося выделения ортосиликата магния и железа, достигнет значительной степени дифференциации, приближающей ее к остаточной кристаллизации, т. е., когда она становится такой магмой, из которой выкристаллизовываются кислые, богатые кварцем граниты, то в такой магме выделение турмалина может начаться еще во время главной кристаллизации. Образуются турмалиновые граниты, содержащие этот черный столбчатый минерал не только в своих пегматитах, но и во всей массе породы. Основываясь на микроскопическом исследовании, мы узнаем также, что в этих случаях турмалин является наиболее молодым минеральным выделением, что остаток магмы, из которого он выделился химически, корродировал только что образовавшиеся полевые шпаты, что вся только что образовавшаяся порода еще раз полностью перекристаллизовалась под влиянием богатых борной кислотой остатков магмы. Такие изменяющие всю массу породы превращения, происходящие под действием последних остатков магмы, называют аутометаморфизмом. Разумеется, что в этих случаях выделение турмалина, а вместе с ним и связывание элемента бора, является остаточной кристаллизацией, но такой остаточной кристаллизацией, которая не отделялась от

магмы пространственно, но происходила везде, распространяясь вплоть до микроскопически тонкого распределения во всей породе.

Но обычно происходит отделение остаточной магмы от уже кислой самой по себе породы; эти отделившиеся остаточные магмы, т. е. аплиты и пегматиты, образующие жилы, или не отграниченные резко от породы шлиры, и являются настоящей родиной турмалинов. Образование турмалинов продолжается, захватывая значительную часть пневматолитической и даже гидротермальной фаз процесса диференциации. Оно очень распространено в оловорудных и вольфрамовых жилах, хотя, большею частью, в них преобладает фтористый пневматолиз. Но турмалином часто богаты полевошпатовоносные, а также и чисто кварцевые золотые жилы. Известен очень распространенный тип турмалиновых меднорудных жил (особенно в Чили и на юге Норвегии). Даже в свинцово-цинковых рудных жилах турмалин, а следовательно и элемент бор, может еще играть известную роль (округ Хелена (Helena) в Юте). Одиночные иголки турмалина встречаются еще в совершенно апомагматических, карбонатных жилах (Добшау в Венгрии).

Благодаря тому, что борная кислота является легко летучей и, поэтому, при высокой температуре, легко подвижной составной частью остаточных растворов, она проникает из жильных трещин, т. е. путем движения остаточных растворов, далеко внутрь окружающих пород. В этих случаях, между содержащими борную кислоту газами и минералами окружающих пород, происходят те же реакции, о которых мы уже упоминали при описании автометаморфизма. Силикаты растворяются в зависимости от их способности разлагаться, а на их месте, при использовании части продуктов разложения, выделяется турмалин. Соседние с жилами породы «турмалинизируются». Часто не существует никаких жил, т. е. открытых трещин, заполненных новообразовавшимися минералами, но только узкие, в 1—2 *мм* шириной, трещинки, в которых, в лучшем случае, выделилось немного кварца. Но по обеим сторонам этих трещин соседняя порода бывает турмалинизирована на расстояние нескольких сантиметров и даже дециметров, одинаково сильно с обеих сторон трещины и все более слабо по мере удаления от нее, совершенно так же, как и при образовании оловорудного грейзена.

Кроме турмалина, из содержащих борную кислоту растворов, образуются также и другие боросиликаты, хотя и значительно реже. В трещинах несколько более основных пород встречается в качестве наиболее молодого выделения содержащий кальций боросиликат железа и алюминия — аксинит, который вместе с диопсидом тоже производит контактно-метаморфические замещения известняка (порода называемая «лимуритом» в северных Пиренеях). В ясно выраженных основных породах, в серпентинах и пироксенитах, образуется датолит ($HCaBSiO_5$); в качестве спутника контактно-метасоматических железных руд иногда, например на юге Зибенбюргена (Банат), встречается борат FeMg —

людвигит, который добывается в Оравича (Oravicza) вместе с магнитным железняком и который может быть использован в качестве сырья для получения борной кислоты, так как разлагается кислотами и содержит больше 15% B_2O_3. Как мы видели (стр. 247), олово занимает почти такое же геохимическое положение в горячих фазах остаточной кристаллизации, благодаря чему мы встречаем в области контакта гранитных пород, в виде редкости, также и содержащие олово бораты (норденскьольдин).

Если магма застывает при вулканических условиях, т. е. при внезапном уменьшении давления и при быстром понижении температуры, то бораты и боросиликаты не образуются. Высокое парциальное давление пара летучего B_2O_3, которое близ поверхности не встречает никакого сопротивления, в форме давления извне, препятствует вхождению атомов B и O в кристаллическую решетку. Элемент бор улетучивается в атмосферу или же, если одновременно с борной кислотой освобождается и вода, как это обычно и бывает, после конденсации воды образуются 0,1—0,2%-ные растворы борной кислоты. Такие растворы еще и сейчас кое-где промышленно используются, а несколько десятков лет тому назад они являлись даже важнейшим источником технического получения элемента бора. Незначительное содержание борной кислоты можно установить во многих термальных источниках.

Содержащиеся в изверженных породах силикаты бора легко поддаются выветриванию, причем образуются сравнительно легко растворимые бораты щелочей и извести. Следовательно, концентрации бора в механических осадках не происходит, напротив, все механические осадки почти совершенно свободны от бора, поэтому в области осаждения мы снова встретим этот элемент в химических осадках. Но бор содержится в сколько-нибудь значительных количествах только в пегматитах и в не слишком распространенных турмалиновых гранитах. Турмалин содержит всего 9—11% B_2O_3, поэтому при относительном распространении в одну тысячную процента, бор будет стоять всего на 36-м месте по распространенности. В морской воде, в которой смешаны растворы выветривания всех областей, как таких, в которых распространены гранитные породы, так и таких, в которых преобладают основные породы, содержание бора составляет всего 0,02 тысячных процента, поэтому мы не можем рассчитывать встретить среди отложений морских солей бораты, сконцентрированные до образования самостоятельных месторождений. Но тем не менее небольшое количество бората может быть добыто для технических целей из месторождений солей. При выкристаллизовывании калиево-магниевых солей, борная кислота входит в сложный магнезиальный хлороборат — боранит $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$. Германские отложения калийных солей содержат, правда, в общей сложности, всего 0,16—0,01% B_2O_3, но остаток от искусственного вторичного их растворения содержит не менее 34% B_2O_3. При перекристаллизации, происходящей в таких отложениях солей, особенно же в карналлитах, боранит соединяется в желваки величиной с кулак, с человече-

скую голову и даже с человеческий корпус. При разработке калийных солей эти желваки можно выбирать и собирать вместе. После высушивания они образуют сырье, содержащее 54—55% B_2O_3.

Но, в общем, борная кислота не встречается снова в морских осадках, а напротив встречается часто в годных для разработки количествах в тех местах, где благодаря вулканической деятельности с обильным образованием борной кислоты, происходило образование химических осадков во внутренних озерах. Лагуны, расположенные в областях, характеризующихся сухим климатом и развитой вулканической деятельностью или же большим распространением богатых кремнекислотой изверженных пород, являются излюбленным местом для образования технически полезных месторождений бора.

Месторождения борной кислоты и боратов

При изложении геохимии бора мы уже упоминали о вулканических эксгаляциях борной кислоты. Такие эксгаляции встречаются в Италии, в Калифорнии, в Неваде и на Кавказе. В Чили, близ Аскотан (Ascotan) и Агуас Калиенте (Aguas Calientes), известны минеральные источники чрезвычайно богатые борной кислотой. Промышленная добыча борной кислоты из вулканических эксгаляций производится только в Тосканской Маремме. Здесь, на протяжении полосы в 20 $км^2$, на поверхность во многих местах выходят горячие водяные пары, содержащие борную кислоту, так называемые соффионы. Если в воронке, образуемой выходом паров, не содержится воды, через которую с клокотанием пробивались бы пары, то такие условия создаются путем сооружения вокруг соффионы плотины и искусственного притока воды. Вода, через которую проходят пары и которая постепенно обогащается борной кислотой, время от времени спускается и выпаривается.

Уже упоминавшаяся добыча желваков бората из морских отложений калийных солей имеет значение только для Германии. Она производится случайно, преимущественно в окрестностях Стассфурта и в предгориях Гарца, вплоть до Ганновера.

Там, где в вулканических областях пересыхают озера, образующаяся на озерном иле и вновь выцветающая при периодических дождях из нижележащих слоев соляная корка содержит часто много буры; кроме того, при таких условиях образуется борат натрия $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, содержащий 36,6% B_2O_3. Значительные, богатые бурой корки встречаются, например, на береговой полосе различных озер Тибета, откуда они экспортируются через Гималаи (вьючными животными являются стада овец!), в оз. Урмия (Urmia) в Персии, содержится, повидимому, не менее 0,5% B_2O_5. В более крупном масштабе производится добыча природной буры («тинкала») в пустынях северо-американских штатов Калифорнии, Орегона и Невады [Дес Воллей (Death Valley), пустыня Мохаве (Mohave), пустыня Амаргоза (Amargosa)]. Бура образует здесь большею частью вторичные месторождения, так как она

была уже ранее концентрирована в третичных отложениях и теперь снова выщелачивается из них редко выпадающими осадками. Соляная корка высохших озер имеет несколько дюймов мощности и снова вырастает, при добыче ее соскабливанием, каждые 4 года на 1 дюйм. В ней содержится около 11—14% бората натрия, 11—20% хлористого натрия, 7—16% сульфата натрия и 5—8% карбонатов натрия. Считают, что многие высохшие озера в Гарней Коунти (Harney County) в Орегоне содержат отложения соли, состоящие из нескольких дюймов соляной корки, содержащей до 5—20% борной кислоты. Фактическая добыча из этих пустынных озер составляет лишь очень незначительную часть мировой продукции борной кислоты. В оз. Сеарльс (Searless) Бернардино Коунти (Bernardino County) разрабатывается пласт соли, из которого, наряду с боратом натрия и известковонатровым боратом (улекситом), добывают также карбонат калия. Это единственная достойная упоминания продукция калия в США (1928 г. — 2 300 *т* борной кислоты, 24 000 *т* буры и 43 000 *т* калийных солей).

Верхнетретичные отложения боратов, из которых такие озера обычно черпали содержащуюся в них буру, содержат в качестве борного минерала, так называемый колеманит $Ca_2B_6O_{11} + 5H_2O$ (49,7% B_2O_3). Эти месторождения колеманита и являются главнейшими поставщиками бора на мировом рынке. Колеманит образует неправильные массы, узкие слои, гнезда, линзы и радиально-лучистые желваки в мергелях и сланцеватых глинах, залегающих между андезитовыми покровами или в Инио Коунти (Inyo County) под базальтовой кровлей, т. е. отложившихся во время наибольшего развития вулканической деятельности. Этот минерал добывают частью открытыми работами, частью же подземными выработками. На северо-западе Малой Азии у Пандермы, добывается тот же минерал, что и колеманит, но здесь его называют пандермитом. Это месторождение отличается от первого тем, что залежь пандермита заключена здесь не в солончаковые глины и мергеля, но в отложения гипса, поэтому добываемое сырье содержит здесь около 1½% сульфата кальция. И здесь в окрестностях широко распространены молодые изверженные породы. Залежь сравнительно постоянна и достигает 6 *м* мощности. Она состоит только из одной зоны плотно лежащих желваков пандермита — в кулак величиной, которые составляют 30—50% всей залежи. В верхней части, где имело место вторичное переотложение, желваки соединены в плотную массу пандермита. Самые большие желваки превышают размеры человеческого корпуса. Совсем недавно это месторождение было очень подробно описано Шлютером (Schlüter) [1].

Промышленное значение имеют также месторождения боратов в южно-американских Андах, важнейшие из них расположены в Чили, но встречаются также в Аргентине, Боливии и Перу. Они, как и тинкал, представляют собою современные выцветы в соляных

[1] Schlüter. Das Pandermitvorkommen von Sultan Tschair Abh. z. pr. Geol. Bd. 17.

озерах, расположенных в вулканических областях. Только в Южной Америке минерал представляет собою не чистый борат натрия, известково-натровый борат — минерал боронатрокальцит, формула которого непостоянна, так как он бывает обычно сильно загрязнен примесями и обнаруживает различное содержание кристаллизационной воды, Na : Ca, обычно как 1 : 1. Под названием улексита этот минерал встречается также в соляных озерах Северной Америки (см. выше).

Месторождения Педерналес (Pedernales) и Марикунга (Maricunga) к юго-востоку от Антофогаста, которые были описаны в монографии Дарапского (Darapsky) [1], разрабатывались уже во второй половине прошлого века, но в настоящее время уже почти потеряли свое значение. Пласт «борного известняка» («Borkalk») залегает под слоем гипса или земли и гипса, толщиной в ½ *м*, имеет всего несколько дециметров мощности и содержит 22—26% B_2O_3. Большое значение имеет в настоящее время месторождение Аскотан (Ascotan), лежащее к северо-востоку от Антофогаста, почти на границе Боливии, потому что оно расположено на железнодорожной линии, ведущей в Оруро и может, поэтому, пользоваться дешевым транспортом к гавани. Месторождение представляет собою высохшее в течение большей части года соляное озеро, по краям которого находятся особенно богатые выцветы боратов, в то время как по мере приближения к середине озера все больше начинает преобладать хлористый натр. Слой соли имеет всего 15—20 *см* мощности и содержит 28—37% B_2O_3. Восточный берег озера лежит уже в Боливии. В середине озера существует горячий источник, содержащий борную кислоту, но большая часть бора имеет, повидимому, своим источником растворы выветривания окружающих молодых вулканических пород и туфов. Борные озера Перу расположены недалеко от берега к востоку от порта Моллендо (Mollendo). Борные озера Аргентины находятся в пустыне Атакама. Добыча производится на озерах Каучари (Cauchari), Салинас Грандес (Salinas Grandes) и Пастос Грандес (Pastos Grandes).

Широкое применение борной кислоты в медицине общеизвестно. Значительные количества буры употребляются для приготовления различных препаратов для стирки. Но главное применение элемент бор находит себе в стекольной промышленности. Прибавление борной кислоты к стеклу препятствует его растеклованию. Бор часто применяется также и в металлургии, не только в небольшом масштабе в пробирном деле, но и в крупном масштабе, напр., в качестве флюса при литье электролитной меди.

Мировая продукция составляет около 110 000 *т*, из которых:

США дали (преимущественно колеманита) .	77 000 *т*
Южная Америка („Борный известняк") . .	19 000 „
Малая Азия (пандермит)	11 000 „
Италия (сассолин)	2 000 „
Германия (борацит)	90 „

[1] Darapsky. Das Departement Taltal. 1900.

2. Углерод

Геохимия углерода имеет, конечно, исключительный интерес благодаря тому, что из углерода и его соединений (главным образом с O, H, N) строится весь органический мир, или биосфера, как ее назвал Вернадский. Насколько незначительна ее масса по сравнению с массой литосферы, если от всей суммы органического вещества отнять еще содержащуюся в нем воду, показано на стр. 17.

Содержание углерода в магматических силикатных породах чрезвычайно мало. Участие углерода в построении всей литосферы увеличивается благодаря содержанию в метаморфических и неметаморфических осадочных породах графита, угольных пластов и битумов, а также углерода карбонатных пород. Однако, оба эти вида соединений углерода не относятся собственно к области седиментации в смысле накопления продуктов распада магматических пород. Первый из них представляет включенные в литосферу продукты фоссилизации биосферы, а второй является производным углекислоты, содержащейся в атмосфере. Литосфера, в строгом смысле этого слова, чрезвычайно бедна углеродом (0,03%), гораздо беднее, чем в среднем, метеориты (0,11%). Отсюда мы должны сделать вывод, что углерод, как бы огромно не казалось нам его участие в хозяйстве земной поверхности, в основном, не литофильный элемент, а сидерофильный (в том значении, какое придает этому понятию Гольдшмидт), и что главная масса углерода нашей планеты сконцентрирована в железном ядре.

Здесь углерод содержится главным образом в форме карбида железа; но часто встречается также и свободный углерод в форме графита, а также и алмаза, который, как известно, был обнаружен в метеоритах, хотя и в микроскопических размерах (метеорит Каньон Диабло и др.). Модификация углерода — алмаз — будет, может быть, более распространена в земном ядре, соответственно более высокому господствующему здесь давлению, чем в метеорном железе, которое несомненно произошло из меньших мировых тел, обладавших меньшей силой тяготения и соответственно с этим, меньшим давлением в своих центральных частях.

Кроме того, в метеоритах, после распадения мирового тела, из которого они образовались, происходит, повидимому, иногда превращение алмаза в графит, так как в них часто встречаются метаморфозы графита по алмазу, называемые клифтонитом.

О содержании углерода в средней зоне окисно-сульфидной оболочки нам ничего неизвестно. Окись углерода, двуокись углерода и сероуглерод являются чрезвычайно легко летучими соединениями. Мы не можем знать, могут ли они существовать при господствующих здесь, повидимому, высоких температурах, даже принимая во внимание существующее здесь огромное давление.

В нижних частях силикатной оболочки углерод содержится, по крайней мере частично, в виде алмаза. Как известно, первичные месторождения этого высоко ценимого драгоценного камня встречаются только в своеобразных, опускающихся отвесно в глубину

каналах взрывных трубок, заполненных вулканическим материалом крайне основных силикатных магм. Если основность алмазоносного туфа, называемого «Blue ground», или кимберлитом [1] указывает на происхождение еще в Sima, под глыбами континентального Sal, то их образование на большой глубине становится особенно очевидным благодаря тому, что куски, встречающейся в кимберлите породы, которые были увлечены вулканической массой с глубины, состоят, обычно, из эклогита. Эклогит же является, как мы видели на стр. 31, породой, которая выкристаллизовывается в условиях большой экономии пространства, благодаря высокому всестороннему давлению. В пользу высокого давления, т. е. происхождения на большой глубине, говорит и нахождение самого алмаза. Алмаз кристаллизуется, как известно, при нормальной температуре только под давлением в 30 000 *ат*, что соответствует глубине в 100 *км*. При температуре в 1800°, существование которой мы можем допустить в Sima, достаточно давления в 17 000 *ат*, которое все же соответствует глубине в 60 *км*. Из нахождения алмаза в кимберлите было выведено заключение, что толщина плавающих на Sima континентальных глыб должна равняться, примерно, 60 *км*.

Кроме алмаза, углерод встречается в некоторых пегматитовых жилах, иногда еще в виде графита. Однако, графитовые пегматиты встречаются довольно редко, и возможно, что их образование связано с совершенно особыми местными условиями. Предположение о том, что ими на глубине был встречен органогенный углерод, растворен и снова выделен при застывании, весьма мало вероятно, по крайней мере для важнейших графитовых пегматитов, связанных с графитовыми жилами Цейлона. Но так как несомненно, что эксгаляции всех изверженных пород содержат много CO_2, т. е. что углекислота должна была содержаться в пегматитовой магме еще до дифференциации легко летучих составных частей, то всякого рода восстановительных условий оказывается достаточно для образования из углекислоты графита. При этом нет никакой необходимости в полном восстановлении всего CO_2. Если образуется, хотя бы немного CO, то это соединение при остывании тотчас же вступает в реакцию по формуле $2CO = CO_2 + C$. При высокой температуре и при содействии водяных паров углерод может также непосредственно возгоняться по формуле: $C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H$ или $C + H_2O \rightleftarrows CO + 2H$. При прохождении перегретых паров воды действительна правая сторона уравнения, а при остывании снова его левая сторона. Во всяком случае водяные пары при t в 1000° содержат при контакте с углеродом всего 0,012% CO_2, но все еще 2,96% CO.

Повсеместное присутствие в литосфере кислорода не допускает, обычно, выделения чистого углерода. Рано или поздно углерод, переходящий из магмы в остаточную кристаллизацию, примет форму углекислоты. Доказательством этого могут служить наблюдаемые

[1] Близ Туламин в Британской Колумбии единичные алмазы были найдены также в круто опускающемся на глубину штоке настоящего серпентина.

во всех вулканических областях обильные эксгаляции углекислоты. Если даже значительная часть этого газа освободилась из карбонатных пород, с которыми магма вступала на глубине в контакт, при котором образуются известково-силикатные контактные породы, все же не приходится сомневаться в том, что магма непрерывно выделяет углекислоту, которая на долгое время передается в атмосферу в виде газообразной углекислоты или углекислоты, содержащейся в минеральных источниках. Лишь небольшая часть углекислоты остается в магме в форме силикатов-карбонатов, важнейшим из которых является канкринит ($6NaAlSiO_3 \cdot CaCO_3$). Но силикато-карбонаты встречаются очень редко. В особо исключительных случаях карбонат извести может тоже выделяться непосредственно из магмы.

Следовательно, большая часть содержащегося в магме углерода переходит в виде углекислоты в атмосферу. Значительная часть углекислоты поглощается океаном. Но как только парциальное давление этого газа в атмосфере достигает известной высоты и когда концентрация CO_2 в воде океана возрастает, то из ионов Ca морской воды (слабый раствор $CaSO_4$ сильно ионизирован) образуется карбонат кальция. Этот последний выделяется частью самостоятельно, обычно же при помощи микроорганизмов и в виде известняка или доломита, принимает участие в построении пластов, чтобы, может быть, позднее снова освободиться под влиянием контактного метаморфизма и вернуться в атмосферу. Человек тоже отдает в атмосферу часть содержащейся в известняке «ископаемой углекислоты» при обжиге извести и производстве цемента. При ожжении извести, правда лишь временно, так как раствор при схватывании снова поглощает из воздуха углекислоту. Было вычислено, что во всей массе карбонатных осадочных пород содержится в 25 000 раз больше CO_2, чем в атмосфере, а в океане абсорбировано в 40 раз больше CO_2, чем в воздухе.

Таким образом, устанавливается очень простой неорганический круговорот углерода. Благодаря тому, что из магмы к поверхности земли постоянно, хотя и через очень неправильные интервалы, поступают все новые количества углекислоты, временно повышается содержание CO_2 в атмосфере и в океане и, в конечном результате, постоянно, на длительное время, увеличивается количество карбонатных пород.

Но этот простой цикл сильно усложняется благодаря наличию органической жизни или точнее, благодаря образованию организмов и их жизненному процессу. Обычно говорят — жизнь является процессом окисления. Это научное положение правильно, может быть, для физиологов, но геохимика оно может прямо привести к заблуждениям. Образование организмов является напротив, в о с с т а н о в и т е л ь н ы м процессом. Фотохимическая энергия солнца образует из CO_2, H_2O и небольшого количества N (а также следов P, S, V и многих других элементов) п р и о с в о б о ж д е н и и кислорода сложные, богатые углеродом соединения. При этом энергия расходуется, следовательно, накопляется в скрытом состоянии

в образующемся продукте. После прекращения действия фотохимической энергии, а также еще во время ее действия, происходит медленное окисление или, вернее, вторичное окисление, в результате которого образуется энергия, большей частью в форме тепла, отчасти же в форме движущей энергии. Скопления образовавшихся фотохимических веществ, органических «индивидов», производят, со своей стороны, тоже известную энергию, которая исходит из этих индивидов, как из центров энергии. Эту энергию мы называем жизненной энергией или кратко «жизнью». Следовательно, образование организмов является накапливающим энергию восстановлением. Жизнью этих организмов является освобождающее энергию окисление, но жизнь предполагает предшествующее ей создание организмов.

По мере развития органического мира, восстановление и вторичное окисление принимают все более сложные формы. Прежде всего не вся накопленная энергия расходуется в виде жизненной энергии, но происходит вторичное окисление определенных частей и до определенной границы. Когда жизненная энергия кончается, тогда часть образовавшегося при помощи фотохимической энергии продукта остается в виде «трупа». Это состояние используется тогда определенными организмами — сапрофаговыми бактериями и более высоко организованным органическим миром. Эти последние заимствуют свою жизненную энергию уже не от образования собственных организмов, но от разложения других организмов. Следовательно, фотохимическое построение и часть освобождающего энергию разложения падает на долю одного индивида, а остаток разложения на долю другого. При более высокой организации этого последнего он не дожидается окончания жизни первого, но прекращает ее преждевременно путем поглощения его своим организмом. Короче говоря, «животное поедает растение». Но при этом мы должны причислить все живущие паразитически растения к «животному миру» в геохимическом смысле этого понятия.

Процесс становится еще более сложным, если третий организм поддерживает свое существование тем, что пожирает такое питающееся растением животное после его смерти или еще живым. Но вся животная жизнь всегда остается, хотя и чрезвычайно сложным, процессом вторичного окисления, которое является следствием фотохимического восстановления. Но так как не все трупы растений и не все трупы животных пожираются (например, дерево и хитин почти никогда не пожираются) и так как, при известных условиях, вторичное окисление организмов тоже не всегда происходит полностью, то от органических процессов всегда остается остаток восстановленных, бедных кислородом соединений углерода.

Для правильного понимания процессов органической жизни нужно еще отдавать себе отчет в огромной силе распространения органической индивидуализации. Вернадский в своей книге «Геохимия» очень удачно сравнил органическую жизнь с газом, который всегда заполняет все имеющееся в его распоряжении пространство.

Меняется только «внутреннее давление», под которым находится масса газа, в зависимости от имеющегося в его распоряжении пространства. К органическому миру это относится не только в отношении пространства, но и в отношении вещества. Если какой-нибудь процесс может происходить органическим путем, то он происходит только органическим путем. Разложение трупов происходит только при помощи бактерий, потому что жизненные возможности, которые представляет собою труп, побуждают бактерии и другие сапрофаговые организмы к чрезвычайно интенсивному размножению. Тенденция выделения извести из морской и пресной воды используется многими растениями и животными для улучшения условий их жизни путем образования известковых скелетов и известковых панцырей. Только в тех местах, где органическая жизнь совершенно невозможна, происходит выделение известковой накипи из термальных источников и образование доломитов неорганическим путем. Все другие возможности образования извести используются организмами. Может быть, что и фотохимическое образование органического вещества из низшего порядка неорганической массы невозможно в природе только потому, что повсюду присутствуют зародыши организмов высшего порядка, которые и используют благоприятный для своего развития случай. В таком случае «Omne vivum ex vivo» было бы не законом, но, насколько нам известно, правилом без исключения.

При накоплении органической жизни мы должны различать, с геологической точки зрения, два случая: образование лигнина, целлюлозы и т. п., короче говоря, углеводов и образование жиров и белкового вещества. В общей форме, можно сказать, что из первых образуется уголь, а из вторых битумы. Обугливание и битуминизация наступают только тогда, когда прекращен доступ кислорода воздуха. Оба эти процесса основаны на отщеплении незначительного количества кислорода, содержащегося в органических соединениях, вместе с частью углерода, в виде CO_2. При обугливании, кроме того, расходуется также и весь водород, который идет на образование углеводорода. Азот освобождается и выделяется. Благодаря этому уголь относительно все сильнее обогащается углеродом. Мы знаем, что обугливание происходит только до известной стадии, которая, примерно, соответствует хорошему бурому углю, если только к этому процессу не присоединяется еще горообразующее давление и повышение температуры в результате вулканических явлений или перемещения в область больших геотермических глубин. Только при таких условиях из бурого угля образуется каменный уголь, из каменного угля — антрацит [1], а из антрацита, как мы это можем установить в угленосном бассейне нижнего течения Лены и в Мексике — графит. Образование многих месторождений

[1] Ф. Фишер и Г. Глуд (F. Fischer und H. Gluud) показали, что некоторые сорта каменного угля достигают, по мере увеличения возраста и давления, только 84% содержания С, другие же способны превращаться дальше в антрацит. Сильное нагревание при помощи соседних вулканических пород ведет не к образованию антрацита, а природного кокса.

графита в метаморфических, несомненно осадочных породах объясняется именно таким образом. Во всяком случае, имеются также и такие графиты, которые образовались, вероятно, в результате восстановления диссоциировавшего во время контактного метаморфизма карбоната или восстановления вытесненной из известняка углекислоты, не считая еще те редкие пегматитовые экскаляции графитов, о которых мы уже упоминали на стр. 344.

Подробности образования из битумов нефти еще не выяснены. Несомненно, что и здесь к фактору времени должны присоединяться еще и другие внешние условия и что имеют битумы, которые никогда не превращаются в нефть или не могут отдавать нефть, в то время как из других битуминозных пластов нефть может выделяться. Большое различие нефтей из различных месторождений касается не только их полимеризации, но указывает также и на относительное содержание в них циклических и открытых углеводородов. Это указывает на то, что процессы образования нефти не только очень сложны, но что они могут протекать весьма различным образом. На вопрос, каково участие растительного или животного материала в образовании угля и нефти, можно ответить, что угли всегда образуются из растительного материала, а битумы происходят как из того, так и из другого. Но более значительные месторождения битумов и нефти встречаются только среди морских отложений, следовательно, в их образовании могли участвовать только низшие растения. Чрезвычайно интересные исследования, проведенные американцами в бухте Копалис (Copalis) [1] в Мексиканском заливе, показали, что, повидимому, в образовании битуминозных пластов значительное участие принимали диатомеи, которые скопляют в своей плазме капельки жира. Высшие морские животные никогда не встречаются в таком количестве, которое было бы необходимо для образования залежей битумов. Жировые и смолистые вещества высших растений попадают в образованные этими растениями залежи угля и образуют вместе с ними «битуминозные угли». При высоком содержании углеводорода возникают собственно парафиновые или битуминозные угли. Объединение в наносах частиц воска и каучука играет, повидимому, большую роль в образовании пироприссита (парафинового угля). Образование нефти путем выделения битумов из угольных пластов, насколько нам пока известно, очень мало вероятно. В Америке такая теория еще широко распространена. Согласно этой теории, предполагают также, что существует связь между повышением содержания углерода в угле, называемого «коэфициентом содержания углерода» (carbon ratio), и распространением месторождений нефти. Графическое изображение среднего содержания углерода в пластах целых угленосных бассейнов, представленного в виде «изокарб» («Isocarbs»), должно указывать пути для нахождения новых месторождений нефти [2]. Новейшие исследователи считают,

[1] Сравни Becking. l c. стр. 108.

[2] D. White. Some Relations in Origin between Coal and Petroleum. Journ. Wash. Acad. Sci., Vol. 5, 189, 1915.

однако, что такая зависимость между месторождениями и коэфициентом содержания углерода (если такая зависимость вообще существует) является не причиной и действием, но параллелизмом, т. е. одновременным воздействием давления пластов на угольные и нефтеносные пласты.

Нефть образуется путем выделения жидких углеводородов из битуминозных пластов. Такое выделение происходит через поры горных пород, которые, поскольку они еще не содержат нефти, заполнены, конечно, водой. Процесс этот является, следовательно, обменом мест между водой и нефтью. Нефть легче и стремится кверху, вода тяжелее и стремится книзу. Такое перемещение продолжается до тех пор (если какой-нибудь непроницаемый пласт не задерживает его), пока нефть не выйдет где-либо на поверхность в тонко распределенном, не годном для добычи, состоянии. Под непроницаемыми пластами, особенно, если они залегают куполообразно, нефть скопляется и образует месторождения, т. е. пористые, пропитанные нефтью пласты песка или песчаника.

Особенно охотно нефть скопляется там, где непроницаемые слои подняты соляными штоками. Так как соль также непроницаема, как и глина, то нефть собирается в углу, образуемом солью и глиной по краям соляного штока. Раньше считали, что содержание соли в грунтовой воде вообще необходимо для превращения битумов в нефть. Но это, повидимому, не верно, так как в Мексике встречаются месторождения нефти, совершенно аналогичные тем, которые связаны с соляными куполами, но расположенные у штокообразных прорывов изверженных пород. Во всяком случае вода, выходящая из нефтяных скважин после их истощения, всегда сильно солена. Но это не должно нас удивлять, так как все нефтеносные пласты являются, как мы уже видели, морскими отложениями; нефть может задерживаться только в них, если отсутствует возможность свободной циркуляции кверху, т. е. если «ископаемая» соленая вода морских отложений тоже не может быть опреснена поступлением пресной воды извне. Но независимо от этого, вода, меняющаяся местом с нефтью и проходящая в виде мельчайших капелек через нефть, извлечет из этой последней все растворимые в воде вещества, а что эти вещества состоят у морских животных большею частью из физиологического раствора поваренной соли, — само собою понятно. То, что растворенные в нефтяных водах вещества действительно получились путем выщелачивания из нефти, видно из того, что в них всегда содержится относительно большое количество иодистого натра, который иногда даже, например в Нидерландской Индии, добывается из соляных растворов «обводненных» нефтяных скважин.

В верхних частях куполообразного свода, образуемого пластами, над нефтью собирается, конечно, более легкий газ. Он находится здесь под сильным гидростатическим давлением и вырывается с большой силой, когда скважину закладывают в газоносном куполе. Если нефтяную скважину закладывают поблизости от газового купола, то газ с силой вытесняет нефть из скважины. Та-

ким же образом действует и столб воды, которая сбоку подходит под слой нефти, так как благодаря тому, что нефть легче воды, в наполненной нефтью скважине, по закону сообщающихся труб, образуется сильный напор (рис. 64). Гидростатическое давление вызывает истечение воды из буровой скважины после исчерпания всей нефти, а газовое давление — прекращение самостоятельного истечения нефти во время ее добычи.

Там, где в месте выхода нефтеносных пластов, нефть выходит на поверхность в виде природных источников, она, при частичном окислении и сильном выделении газа, полимеризуется в асфальт. Отложения асфальта образуются везде, где нефть выходит на по-

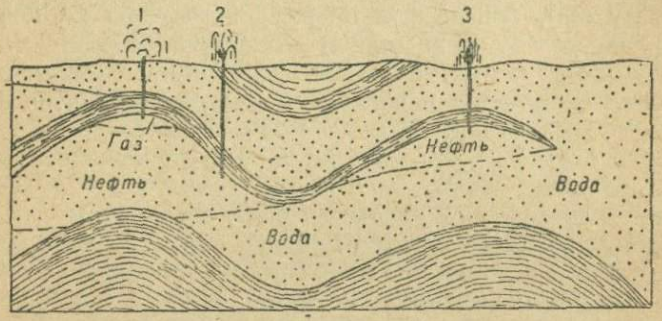


Рис. 64. Скопление нефти в антиклиналях.

1 — бурение на газ, *2* — фонтан, вызванный газовым давлением, *3* — фонтан, вызванный гидростатическим давлением. Пунктиром обозначен водопроницаемый песок, штриховкой — непроницаемая глина.

верхность или приходит в соприкосновение с содержащими кислород поверхностными водами, в сильно пористых или имеющих открытые трещины породах.

Для геохимика одинаковое значение имеют как промышленные пласты угля и нефтяные месторождения, так и чрезвычайно распространенные черные «углистые» и битуминозные породы, встречающиеся во всех осадках. В неметаморфизированных осадках к ним относятся графитовые сланцы, черные кремнистые сланцы и т. п. Чтобы составить себе представление о количестве органогенного углерода, необходимо принять во внимание и эти породы, и тогда мы получим количество углерода, во много раз превышающее то, какое содержится в промышленных «мировых запасах угля». С этой точки зрения нет ничего невозможного в том, что «ископаемый» углерод эквивалентен по количеству кислороду атмосферы, т. е. что косвенно кислород воздуха тоже органогенен и что масса его постепенно увеличивается параллельно с увеличением количества углерода в осадочных породах. При изложении геохимии кислорода мы увидим, что существуют и другие теории образования свободного кислорода в атмосфере.

Процесс параллельного накопления углерода в осадочных породах и кислорода в атмосфере принимает — очень медленно, — бла-

годаря использованию человеком угля и нефти, обратное направление. Но это не должно вызывать опасений чрезмерного уменьшения содержания кислорода в атмосфере. Если даже содержание кислорода в воздухе эквивалентно содержанию углерода в осадочных породах, то человеком добывается и вторично окисляется лишь незначительная часть этого углерода. Нечего бояться также и перегрузки атмосферы углекислотой, так как этот газ вскоре поглощается океаном, в котором он вызывает усиленное образование карбоната извести.

Но при оценке потребления угля и нефти машинами современной цивилизации возникает другая оригинальная геохимическая перспектива. Мы указывали, что сущность *жизни* (в противоположность «образованию организмов») состоит в том, что накопленная в результате фотохимического восстановления энергия снова освобождается в результате вторичного окисления органических соединений. С этой точки зрения, всякая из наших современных машин, которые приводятся в действие углем или нефтью, будет представлять собой геохимически «животный организм», и если принять во внимание человеческий ум, воплотившийся в ее конструкции, то она будет гомункулом в том смысле, какой придает этому слову Гете.

Месторождения углерода

1. Алмаз. Первичными месторождениями алмаза, поскольку они нам вообще известны, всегда являются поднявшиеся очевидно с большой глубины массы магмы или туфа сильно основных пород (сравни 343). Но такие первичные месторождения алмаза достоверно известны нам только в Кимберлее в Южной Африке и в Туламеен в Британской Колумбии. В последнем месторождении количество найденных алмазов ничтожно, в то время как «трубки кимберлита» представляют собою наиболее значительные месторождения алмаза во всем мире. Сходные с кимберлитом породы, имеющие форму круглых, поднимающихся из глубины вулканических взрывных трубок, известны также и в Бразилии в тех районах, в которых в речном песке находят много алмазов. Но доказательство происхождения бразильских алмазов именно из таких трубок еще не найдено [1].

Алмазы были найдены во многих местах земного шара, но, кроме Южной Африки (1926 г. — 3,2 млн. карат) [2], всегда только во вторичных месторождениях [3]. Наиболее значительными после Кимберлея местами нахождения алмазов, в течение последних двадцати лет, были песчаные дюны, в южной части б. германской юго-западной Африки. По количеству добытого алмаза эта область в последнее время несколько уступила место району Кассаи (Kassai)

[1] E. Rimann. Zur Geologie der Diamanten führenden Gebiete Brasiliens. Z. f. pr. Geol. 1915, S. 168.

[2] Карат = 0,205 *г*. Следовательно 3,2 млн. карат равно 656 *кг*.

[3] Конечно, и в Трансваале поблизости от Кимберлея алмазы добываются не только из кимберлитов, но и из речных галек.

в штате Конго. В 1927 г. в Бельгийском Конго было добыто 1,1 млн. карат, а в Германской юго-западной Африке всего 0,7 млн. Материнская порода алмазов центральной Африки представляет собою конгломерат, т. е. сцементированный пласт гальки и песка. Древнейшей из стран, добывающих алмазы, является Индия. Здесь в конце средних веков и в начале эпохи возрождения были найдены почти все знаменитые крупные алмазы. В прошлом столетии, благодаря открытию алмазов в Бразилии, особенно в штате Диамантина, Индия отступила на второй план. Но, начиная, примерно, с 1880 г., обе эти страны были значительно превзойдены Трансваалем, который и теперь еще добывает много больше половины мировой продукции алмаза. Все эти три алмазоносных района Африки добывают вместе (Кимберлей, Кассаи, юго-западная Африка) 97% всей мировой продукции, которая в 1926 г. составляла 5,1 млн. карат (1045 *кг*).

2. Графит. Мировая продукция графита равняется, примерно, 120 000 *т* ежегодно. Большая по количеству часть графита (37%) добывается на юге богемского массива, в Баварском лесу, в юго-западной Богемии, в Нижней Австрии и в южной Моравии. Относительно богемско-австрийских месторождений с уверенностью можно сказать, что они произошли в результате метаморфизма очень древних угольных пластов, так как они представляют собой то утолщающиеся, то снова утончающиеся отложения в сильно метаморфизованных слюдяных сланцах и парагнейсах. В отношении месторождения Баварского леса такой способ происхождения вызывает споры. Это месторождение представляет собою полностью кристаллическую — гнейсовую породу, содержащую много графита, пронизанную гранитом и, следовательно, чрезвычайно сильно метаморфизованную. Произошла ли эта порода благодаря полной перекристаллизации богатых углеродом осадков, или же благодаря пневматолитическому приносу углерода в первоначально не содержавшую углерод осадочную породу или более древнюю изверженную породу, — вопрос еще спорный [1]. Автор настоящей книги присоединяется к первому мнению, которое позволяет принять единство происхождения для всех графитовых месторождений «Богемского массива». Графит Пассауского района можно добывать только там, где графитовый гнейс сильно разрушен — каолинизирован, что позволяет легко измельчать мягкую породу и вымывать из нее графит в виде чешуек или тонкого шламма.

Качество среднеевропейского графита не высоко. Высокосортным товаром до самого недавнего времени считался исключительно цейлонский графит, который встречается в виде жил, вместе с пегматитами, в области распространения очень древних кристаллических сланцев. В последнее время добыча графита на Цейлоне не только превзойдена, но и почти парализована Мадагаскаром (еще в 1925 г. продукция этих островов держалась, примерно, на одном

[1] E. Kaiser. Zur Entstehung der Passauer Graphitlagerstätten. Geol. Rundsch. 13, 321 (и там же дальнейшая литература).

уровне, составляя до 13% мировой продукции). Графитовые месторождения Мадагаскара напоминают месторождения Баварского леса тем, что и здесь графит вымывается из сильно выветренного (здесь латеритизированного) графитового гнейса. Качество графита здесь, однако, выше, а продукт промывки чище и состоит из более крупных чешуек, чем в Пассау.

Большую будущность имеют месторождения графита в Туруханске (нижнее течение Енисея). Мощные каменноугольные пласты верхнеюрского возраста перешли здесь, в области контакта с гранитом, в совершенно правильно залегающие плотные пласты очень чистого графита. К этому же типу относится и графитовое месторождение Санта Мариа в штате Сонора, в Мексике, которое состоит из семи правильных пластов графита и которое играет все большую и большую роль на американском рынке.

Более мелкие месторождения графита распространены и разрабатываются во всем мире.

Около 35% всего графита идет в настоящее время для производства плавильных тиглей, около 30% для производства печного лака и предохраняющих от ржавчины покрытий, около 18% расходуется на смазочные материалы, около 13% на изготовление всевозможных черных красок и около 4% — в карандашном производстве.

3. Угли. Задачей настоящей книги не может быть описание месторождений угля всего мира. Законы образования угля с точки зрения седиментации были уже изложены на стр. 108, а основные пути процесса обугливания были кратко указаны на стр. 347.

Укажем еще раз на связь между образованием угля и горообразованием, которая несомненно существует, в том смысле, что периоды усиленного образования угля (в Европе почти исключительно верхний карбон соответствует периоду каменных углей и третичное время — периоду образования бурого угля) следовали непосредственно за периодами больших горообразовательных процессов, или же происходили одновременно с этими процессами в непосредственной близости от горообразующих складок. Причина такой закономерности лежит, по взгляду одних исследователей, в том, что горообразование было связано с усиленной вулканической деятельностью, а эта последняя — с усиленным выделением экгаляций углекислоты. Повышенное содержание углекислоты в воздухе вызывало, будто бы, очень интенсивное развитие растительной жизни. Другие исследователи считают более важным, что горообразование вызывало сильную эрозию, а вместе с ней и обнажение, с одной стороны, а с другой, — перенос совершенно девственных почв. Вероятно, для достижения максимума образования угля имели значение оба эти фактора, так как несомненно, что возможность образования угольных пластов существовала только там, где этому благоприятствовали все остальные условия.

Если мы захотим наметить более крупные угленосные районы, занимающие большие пространства и имеющие в настоящее время или в будущем значение для мирового хозяйства, то мы сможем перечислить следующие районы.

1. Угленосный бассейн в местностях, прилегающих к европейской варисцийской горной дуге, начиная от Англии, через Бельгию, северную Францию, Рейнскую область, Вестфалию и до Верхней Силезии. Между Гаммом (Hamm) и Оппельном этот бассейн эродирован или опускается на более значительную глубину.

2. Угленосный бассейн в местностях, прилегающих к Аллеганам, особенно на юго-западе и на северо-востоке.

3. Угленосный бассейн на юго-востоке местностей, прилегающих к Африканскому массиву, особенно в Натале.

4. Угленосный бассейн на востоке западноавстралийского массива.

5. Угленосный бассейн Китая на востоке среднеазиатского горного массива.

6. Угленосный бассейн на севере южносибирского массива в бассейнах Лены и Енисея.

Все эти угленосные районы представляют собою однородные паралические залежи угля. Между ними расположены сотни более мелких месторождений, часть которых следует считать небольшими отдельными пресноводными бассейнами, а другую часть — остатками снова разрушенных параминских угольных зон.

Значение отдельных районов и род применения угля видны на приведенной здесь таблице *.

Страны	Добыча 1913 г. в млн. *m*	Добыча 1927 г. в млн. *m*	Запасы 1914 г.[5] в млн. *m*	Запасы на душу, *m*
США	504	543	3 800	39 560
Англия	278	263	190	4 073
Германия	188[2]	167[3]	423, теперь 227	6 521
Франция	39	52	18, теперь ок. 20[6]	444
СССР	30	32	60[7]	441
Бельгия	22	28	11	1 468
Австро-Венгрия	Голландия 17 Чехословакия Польша[4]	9 20 28	Австро-Венгрия 59, теперь 201	1 153
Япония	21		8	110
Китай	— } Азия	74	995[8]	3 020[8]
Индия	15		76	
Австралия[1]	14	17	167	
Канада	13		286[9]	
Южная Африка	10 „Африка"	12	58	

* The Coal resources of the World. Int. Geol. Congr. 1912, Toronto 1913.

[1] Включая Новую Зеландию. [2] Из них 68% Вестфалия, 25% Верхняя Силезия, 7%—остальные. [3] К этому следует присоединить 151 млн. *m* бурого угля с тепловой производительностью, равной примерно 33 млн. *m* каменного угля (отношение тепловой производительности каменного и бурого угля 9 : 2). [4] Главным образом восток Верхней Силезии. [5] По данным Интернационального геологического конгресса 1912 г. „Coal resources of the World". [6] Без Саарской области. [7] К этому следует присоединить 174 млрд. *m* в Сибири. [8] По новейшим исследованиям гораздо меньше, около половины этого количества. [9] Оценка, повидимому, очень оптимистическая.

Род применения угля (в %)
(Цифры соответствуют 1927 г.)

1. Коксовые печи (т. е. в основном железоделательные заводы) . . .	32,4
2. Железнодорожный и водный транспорт	13,1
3. Местная продажа (отопление и небольшие установки)	10,9
4. Горная промышленность (без п. 5) и металлургические заводы (без п. 1)	9,2
5. Собственное потребление угледобывающей промышленности	8,8
6. Газовые заводы	5,4
7. Керамическое производство, кирпичные заводы, известковые печи .	4,5
8. Текстильная промышленность, бумажная промышленность и друг.	4,5
9. Электрические и водопроводные станции	3,7
10. Остальные виды промышленности (кроме пп. 8, 9, 11 и 12)	3,2
11. Винокурение, пивоварение, сахарные заводы	2,2
12. Химическая промышленность	2,1
	100,0

* В 1934 г. мировая продукция угля составляла 1 267 000 000 метр. *т* (в США — 29,8%, в Германии — 20,7%, в Великобритании — 17,7%). *

4. Нефть. Дать краткое описание мировых месторождений нефти еще труднее, чем описать мировые месторождения угля. Их распространение, как географическое, так и стратиграфическое, еще значительнее. Нефть встречается во всех странах, в которых вообще существуют сколько-нибудь значительные отложения неметаморфизованных осадочных пород. Она встречается во всех формациях, начиная от кембрия и нижнего силура и до верхнетретичных.

Нефть не встречается только в больших кристаллических массивах Фенноскандского и Канадского щитов и средне-южноафриканского блока. Большие складчатые горные массивы содержат лишь совсем небольшие и ограниченные узким районом месторождения нефти. Это объясняется тем, что в сильно складчатых горных массивах все битумы, поскольку они вообще способны переходить в жидкое состояние, мигрируют. С другой стороны, для образования месторождений нефти неблагоприятны также и плоскогорья, совершенно незатронутые складчатостью, так как здесь отсутствуют нефтяные антиклинали непроницаемых пластов, под которыми могут скопляться значительные массы нефти. Особенно благоприятны для образования нефтяных месторождений слегка изогнутые, неметаморфизованные массы осадочных пород, осадки, прилегающие к областям больших молодых надвигов и шарриажей, и, наконец, осадки проткнутые соляными штоками. Аналогичную с соляными штоками роль играют иногда, хотя и редко, молодые вулканические прорывы.

Уже в течение нескольких десятков лет наибольшее количество нефти добывается в США. Здесь различают 5 нефтеносных районов. Их значение видно из приведенных здесь цифр добычи за 1926 г. в миллионах баррелей (баррель равен 159 *л*).

Среднеконтинентальный район (Midkontinent) (425).
Средний Техас, восточный Канзас и Оклахома.
Калифорния (221), Южная часть штата.

Берег залива (60), Южный Техас и Луизиана.
Скалистые горы (38), Колорадо, Уайоминг, Монтана
Восточные штаты (27), Пейсильвания (здесь раньше, чем в других местах, начали добычу нефти в крупном масштабе), Вирджиния, Тенесси.

Месторождения среднеконтинентального района и восточных штатов принадлежат к обширным осадочным бассейнам, занимающим всю середину и юг США. Большая часть месторождений Скалистых гор и Калифорнии расположены в менее крупных третичных бассейнах, которые заключены между располагающимися в виде сети осями складчатости горных массивов Западной Америки. Месторождения побережья залива тесно связаны с куполообразными протыканиями соляных штоков, которые в большом количестве (сейчас их насчитывают до 63) встречаются в мезозойских и третичных пластах.

Следующей по важности страной, добывающей нефть, по данным 1926 г., является Мексика (90 млн. баррелей). Здесь месторождения нефти связаны главным образом с вулканическими прорывами («Durchbrüche») и с поднятыми этими последними осадочными пластами. Эти месторождения делят на северный район, недалеко к западу от Тампико (Tampico) и южный район недалеко к западу от Тукспам (Tuxpam). (Оба эти пункта являются гаванями, расположенными на Мексиканском заливе).

По количеству продукции на следующем после Мексики месте стоит СССР (63 млн. баррелей). Важнейшие месторождения расположены в районе, прилегающем к Кавказу, на востоке на Апшеронском полуострове расположен Баку со своими еще доисторическими священными огнями, которые питались природными газами, в средине расположен Грозный, на западе, близ Черного моря — Майкоп. На северной окраине Каспийского моря расположено приобретающее все большее значение Эмбенское месторождение. На значительном расстоянии за СССР следуют нефтяные месторождения Венецуэлы (37 млн. баррелей) и Ирана (38 млн. баррелей). В обеих этих странах добыча производится на обширных третичных нефтеносных полях, в Венецуэле между осями складчатости северных предгорий Анд, в Иране в корытообразном осадочном бассейне, расположенном на внутренней южной окраине Иранских гор. Западное продолжение этого месторождения проходит к северу от Багдада и Моссула. К востоку от Пенджаба в Индии встречаются сходные условия залегания в аналогичных третичных пластах.

Для Европы большое значение имеют румынские и польские месторождения. В Румынии в 1926 г. было добыто 23 млн. баррелей, а в Польше — 6 млн. Месторождения обеих этих стран связаны с северными предгориями Карпат. Шарриажи и покровные надвиги, которые в Румынии связаны с большими протыканиями соляных куполов, определяют здесь подземную тектоническую картину.

* В 1934 г. добыто 1 491 335 тыс. баррелей сырой нефти (в США 909 345, в СССР — 166 000, в Венецуэле 139 000, в Румынии 60 000, в Персии — 52 000). *

Нефтяные месторождения горной дуги Индии простираются от Ассама, Бирмы (продукция Британской Индии выразилась в 8 млн. бареллей) и Нидерландской Индии (21 млн. баррелей) до Саравака (Sarawak) на Борнео (5 млн. баррелей). В Южной Америке Перу добывает 11, Аргентина 8, быстро расцветающая Колумбия сейчас 6—7 и Тринидад 5 млн. баррелей ежегодно.

Продукция нефти в Германии достигает 0,6 млн. баррелей (95 млн. *л*). Она простирается на оба соляных штока Генигсен (Hänigsen) на юге и Штейнфорде на западе от Целле (Celle). У первого из этих соляных штоков нефтеносные пласты расположены у его западного края близ Обершагена (Obershagen), а у второго у его северо-западного края, близ Витце (Wietze). Значительно меньше старейшее, в настоящее время не разрабатываемое месторождение близ Ольтейма (Olheim) и Ольсбург-Оберга (Olsburg-Oberg), одно из которых расположено в 8 *км* к северу, а другое — в 8 *км* к югу от Пейне (Peine).

3. Кремний

Благодаря широкому распространению этого элемента, его геохимия очень проста. Мы можем обнаружить содержание кремния во многих метеоритах и притом не только в форме примешанных к ним силикатов, но и в чисто железных метеоритах. Это содержание кремния присутствует в них, как это можно определить, в виде кремнистого железа и, наряду с присутствующим всегда в метеоритах карбидом железа, также и в виде карбида кремния (в виде минерала, называемого муассанитом), поэтому мы с уверенностью можем допустить, что и в железном ядре земли содержится немного кремния. Максимальное содержание кремния, которое до сих пор было найдено в метеоритах, равно 1,4% [метеорит из Питтса (Pitts)] и 0,68% [метеорит из Загреба (Agram)]. Среднее же содержание этого элемента значительно ниже. Мы вряд ли можем ожидать в земном ядре содержание Si, превышающее 0,1%, а по всей вероятности, оно значительно меньше.

В окисносульфидной зоне Si будет, конечно, присутствовать в форме силикатов; это видно из того, что нам известны даже железные метеориты со вкраплениями силиката, поэтому значительная часть окислов окисносульфидной оболочки будет представлена SiO_2 или сильно основным силикатом. Сродство к сере у кремния отсутствует совершенно и он не халькофилен в том смысле, который придает этому слову Гольдшмидт.

Во внешней оболочке земной коры кремний является вместе с кислородом наиболее распространенным элементом. Si + O (обычно SiO_2 или относящиеся к этому антидриду кислоты) составляют вместе более 75% известной нам части земной коры. На более значительной глубине безусловно преобладают ортосиликаты, и, поэтому, относительное участие кремния в построении этих зон земного шара несколько меньше, но даже в эклогите содержится

еще свыше 50% SiO_2. В гранитных породах континентальных глыб содержание SiO_2 возрастает обычно до 80% и выше.

Кремний является руководящим элементом как первичной, так и главной кристаллизации, а также и остаточной кристаллизации, но при образовании этих трех фаз дифференциации можно установить закономерное возрастание содержания кремнекислоты, прямо пропорциональное прошедшему времени. В первичной кристаллизации мы встречаем еще много не силикатов — сульфидов, алюминатов, окислов (Fe_3O_4, $FeTiO_3$, $FeCr_2O_4$ и т. д.), а среди силикатов — почти исключительно ортосиликаты, а именно оливин $(FeMg)_2SiO_4$. Главная кристаллизация является родиной метасиликатов и по мере увеличения дифференциации и приближения к остаточным магмам все чаще появляются такие соединения, которые можно рассматривать как образовавшиеся путем добавления SiO_2 к метасиликатам (так же как метасиликат можно рассматривать как ортосиликат + SiO_2 : $2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + SiO_2$).

П. Ниггли особенно подчеркнул это увеличивающееся «окремнение» выделившихся магматически силикатов и соответственно с этим пишет также и формулы минералов, например: нефелин — $NaAlSiO_4$, жадеит — $NaAlSiO_4SiO_2$, альбит — $NaAlSiO_42SiO_2$ или: факеллит — $KAlSiO_4$, лейцит — $KAlSiO_4SiO_2$, ортоклаз — $KAlSiO_42SiO_2$ и т. д. Когда, благодаря пространственному отделению ортосиликатов, содержание кремнекислоты в магме увеличивается настолько, что не может быть все израсходовано на «окремнение» наличных молекул силикатов, тогда появляется свободная кремнекислота в форме минерала кварца (а при быстром охлаждении также и тридимита). Такое выделение кремнекислоты начинается еще до того, как бывает достигнута стадия собственно остаточной кристаллизации. Образование гранита и кварцевого диорита должно быть еще отнесено к главной кристаллизации.

Остаточная кристаллизация почти всегда приводит к выделению свободной кремнекислоты. Только в том случае, когда она протекает как конечная фаза кристаллизации магм (предшествующая дифференциация которых придала этим магмам основной характер), — образуются свободные от кварца пегматиты. Значительно большая часть пневматолитических и гидротермальных магматических остаточных растворов приводит к образованию кварцевых или богатых кварцем месторождений минералов (золотокварцевые жилы, турмалиново-медные жилы, с кварцем в качестве основной массы, кварц в качестве преобладающей жильной породы большинства жил свинцового блеска и цинковой обманки и т. д.). Когда возникают действительно свободные от кварца баритовые или карбонатные жилы, то они бывают сильно апомагматическими, и мы можем считать, что они только потому не содержат кварца, что содержавшаяся среди растворенных в них веществ кремнекислота уже выкристаллизовалась раньше, на более значительной глубине. Нормальные пегматиты, не содержащие экономически ценных посторонних элементов, переходят обычно на некотором расстоянии от материнской магмы в гидротермальные жилы чистого кварца.

Гидротермальные кварцевые жилы так широко распространены, что не вызывают к себе никакого внимания, но мы можем все же считать, что по крайней мере ¾ всех гидротермальных заполнений пустот состоят из ± чистого кварца. Если богатые кремнекислотой растворы приходят в соприкосновение с известняками, то, если температура еще достаточно высока, кварц не выделяется, а из карбоната извести и кремнекислоты образуются силикат извести и свободная углекислота.

При выветривании почти вся свободная кремнекислота остается нетронутой и из содержащегося в выветривающихся породах кварца, при их разрушении, образуется кварцевый песок. Силикаты подвергаются гидролизу. Щелочи прежде всего образуют, вероятно, растворимые силикаты щелочей. Из алюмосиликатов, в зависимости от климата (подробней см. в главе, посвященной геохимии Al), образуется, при потере всей кремнекислоты, свободная водная окись алюминия (аллит по Гаррассовицу), а чаще, при отделении части кремнекислоты, водный силикат алюминия (сиаллит — по Гаррассовицу):

$$2KAlSiO_4 \cdot 2SiO_2 + H_2O = K_2SiO_3 + 3SiO_2 + Al_2(OH)_2[SiO_4 \cdot SiO_2]$$

Освобождающаяся кремнекислота обычно вскоре образует коллоидные растворы, но быстро свертывается и обезвоживается, поэтому в области выветривания очень распространено окремнение. Однажды обезвоженная кремнекислота становится тогда снова неразрушимой и при механическом распаде окремненных пород участвует в образовании кварцевого песка. Необезвоженная кремнекислота встречается иногда в виде опала, который вскоре переходит в халцедон или может быть (?) частично снова переходит в раствор, т. е. пептизируется. Небольшие количества кремнекислоты остаются все-таки растворенными в воде рек и уносятся в море.

Содержание кремнекислоты в реках колеблется в зависимости от климата и состава почвы данного района. В среднем 1/100 000 всей массы воды рек составляет растворенный SiO_2 [1]. Река Лаврентия уносит в море ежегодно 1,5 млн. *т* растворенного SiO_2. Попадающая в море кремнекислота обычно вскоре выделяется у берега в виде опоковых пород («гезы») или, при особых условиях, в виде оолитов силиката железа (см. стр. 194). Лишь очень незначительные ее количества остаются растворенными в воде в форме силиката железа и выделяются дальше в открытом море в виде глауконита (при абсорбции калия). Незначительные количества кремнекислоты используются также планктоном для построения кремневых панцырей и выделяются затем в виде диатомового пелита.

Следует отметить, что содержащаяся в океане кремнекислота доставляется в него не только реками. Подводные вулканические эксгаляции вносят местами в море большие количества ювенильной, не прошедшей окружный путь выветривания, кремнекислоты.

---

[1] Moore and Maynard. Solution and pecipitation of iron and silica. Econ. Geol. 1930 (1929?) p. 380.

Именно эти местные концентрации кремнекислоты и вызывают, по-видимому, усиленное размножение выделяющих кремнекислоту организмов и массовую продукцию диатомей и других обладающих кремневым панцырем животных. Таким образом, многие диатомовые пелиты можно назвать (по Ниггли) [1] обусловленными вулканизмом биохимическими осадками.

Твердость и устойчивость кварца обусловливают нахождение кремнекислоты почти всегда в более крупнозернистых продуктах седиментации, получающихся в результате перемещения и механического обогащения. Это очень ясно выражается в содержании кремнекислоты в трех седиментационных классах — песчаник 78% SiO_2; сланец (силикаты, особенно каолин) 58%; известняк 4%. Если при особенно глубоком выветривании все силикаты оказываются гидролизованными, то, благодаря высокой дисперсности образующихся каолиновых и аллофановых глин, в зернистые осадки попадают только кварц и некоторые неразложимые тяжелые минералы (циркон, монацит, титанистый железняк, рутил). Эти последние, благодаря своему высокому удельному весу, задерживаются при перемещении и, таким образом, в районах, примыкающих к третичным сильно выветренным областям сноса, могут осаждаться кварцевые пески, содержащие 99,5% и более SiO_2. Такие чистые кварцевые пески являются ценным сырьем для стекольной промышленности.

Нельзя собственно говорить о месторождениях кремния. Существует бесчисленное множество видов технического сырья, которые, благодаря содержанию кремнекислоты или силикатов, обладают ценными физическими свойствами. К ним относятся: строительные песчаники, камни для мощения улиц, гальки и валуны, формовочные пески, кирпичная глина, песок для известково-песчаных камней и бетона, фарфоровая глина, отбеливающие земли, кизельгур и диатомит, кварцевый песок, употребляемый в качестве абразива, и т. п.

Добавление SiO_2 для получения определенных химических соединений производится почти исключительно только при производстве ферросилиция, цемента и стекла. Кремнекислота, необходимая для получения ферросилиция, почти всегда содержится уже в самой руде, в противном же случае добавками могут служить почти любые, богатые кремнекислотой материалы. То же относится и к цементу. Если цементный известняк не содержит необходимого количества SiO_2, его добавляют искусственно, но для этой цели охотнее применяют глинистый сланец, так как в данном случае большое значение имеет тонкий помол добавки, который у кварца достигается труднее. Кроме того, кварц вступает в реакцию с известняком при более высокой температуре.

Месторождения кремния очень большой чистоты требуются только для стекольной промышленности. В ней особенно охотно

[1] P. Niggli. Versuch einer Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. pr. Geol. Bd. 1, 1925.

применяются, упомянутые выше, чрезвычайно чистые кварцевые пески. Во всех местах, где такие пески встречаются, располагаются крупные стеклопромышленные предприятия. Раньше для производства стекла употребляли также и кварц, добываемый в каменоломнях, из более крупных кварцевых жил [например, «Белый Флинц» («Weiße Flinz») на родине производства высокосортного стекла в Шрейберхау-Флинсберг (Schreiberhau-Flinsberg)]. В тех случаях, когда требуется получить особенно высокосортный и надежный материал, стекольные заводы (а в качестве материала для добавок и фарфоровые фабрики) и сейчас еще приобретают чистейший кварц, большие количества которого экспортируются, например, из Швеции. Обычно для этой цели разрабатываются кварцевые жилы, образовавшиеся на границе между крайне богатыми кварцем пегматитами и горячими гидротермальными образованиями, так как этот материал бывает большею частью крупнокристаллическим и отделение всевозможных загрязнений другими минералами и кусками соседней породы можно производить вручную.

4. Азот

Геохимия азота очень проста. Азот представляет собою ясно выраженный атмофильный элемент и благодаря своей химической инертности встречается на 99% всего своего количества в виде не связанного в соединениях элемента. В железном ядре и в окисно-сульфидной оболочке он несомненно отсутствует. Следы азота, находимые в метеоритах, были, вероятно, абсорбированы ими во время полета из воздуха. Азот часто находили в вулканических эксгаляциях. Но и здесь источником этого газа является, вероятно, всегда увлекаемый этими эксгаляциями воздух или органические, а именно битуминозные вещества, которые были включены в осадочных породах, лежавших на пути вулканических магм. Ископаемый органический азот содержится в различных количествах в углях и битумах. Возможно также, что в образовывавшихся при соприкосновении с воздухом осадках, азот сохранился абсорбированным в виде остатка «ископаемой атмосферы» и, при известных условиях, скопляется под непроницаемыми пластами, наподобие нефтяного газа. Скопления азота, встречаемые иногда под медистым сланцем вдоль верхнего края красного лежня, могли образоваться именно таким образом. В атмосфере азот встречается, вероятно, только до высоты в 100 *км*, а дальше заменен водородом, гелием и, может быть, геокоронием (сравни стр. 10).

Немного более 10 лет тому назад применение азота воздуха в качестве технического сырья не было еще известно. Лишь недавно научились получать синтетические соединения азота при помощи сильных электрических разрядов. Уже в течение нескольких десятков лет содержащийся в угле азот используется в качестве сырья, для чего сульфат аммония получают как побочный продукт при коксовании угля. Довольно значительно также содержание азота у большинства нефтей (в калифорнийской нефти 2,75%).

В качестве единственного природного соединения азота уже давно (с тех пор как вообще узнали значение искусственных азотистых удобрений) добывается селитра. Месторождения селитры лишь с трудом можно причислить к «литосфере». Известковая селитра, очень редкая магниевая селитра и бо́льшая часть калийной селитры встречаются только в виде кристаллических выцветов, непосредственно на поверхности горных пород. Азотная кислота образовалась, вероятно, в этих месторождениях в результате окисления богатых азотом органических соединений, а нитраты, растворенные в дождевой воде и внесенные в таком виде в почву, тотчас же используются растениями для построения органических соединений. То же можно сказать и о следах азотной кислоты, которые, как известно, образуются при ударах молнии в атмосфере из $N + O$. Все виды селитры не только легко растворимы, но даже гигроскопичны, поэтому, очевидно, что месторождения селитры могут существовать только в областях с крайне сухим климатом, лишенных какой бы то ни было растительности.

Мы находим полное подтверждение этому в природе. Правда, иногда корки селитры образуются в таком количестве, которое допускает их добычу, и во влажных районах, но только тогда, когда в течение года наступают продолжающиеся несколько месяцев засушливые периоды и только в том случае, если имеются большие количества разлагающихся органических веществ, из которых, благодаря разложению белковых веществ, образуется аммиак, а благодаря окислению этого последнего — азотная кислота. К этому типу относятся селитряные болота Венгрии, по краям которых, в сухое время года, отлагается корка соли с большим содержанием нитратов, а также селитроносные почвы Индии[1], из которых выщелачивают богатую нитратами соль. Природная селитра имеет всегда значительную примесь поваренной соли, а обычно и сульфатов. В XVIII в., как известно, селитру получали часто искусственно из гниющих органических веществ, в присутствии извести или щелочей, в так называемых селитряницах.

Единственными в мире месторождениями селитры, которые и теперь еще не потеряли своего значения, являются месторождения натронной селитры в Чили. Они расположены параллельно берегу в сухом бассейне, находящемся между береговыми Кордильерами и главным хребтом между 19 и 29° широты, в области с крайне пустынным климатом. Они встречаются главным образом на восточных склонах береговых Кордильер в сухих горных осыпях, защищенных от слегка влажного морского ветра. В этих осыпях следы влажности обнаруживаются только на глубине, близко от богатой селитряной зоны — «каличе». Селитра концентрируется, следовательно, на поверхности «уровня грунтовых вод», если вообще слабое увлажнение нижних частей горных осыпей можно назвать грунтовыми водами. Верхняя зона каличе представляет собой совершенно сцементированный солью щебень осыпи. Она расположена

[1] Dammer. Chemische Technologie der Neuzeit. 2. Aufl., 3, 159.

в тех местах, где испарением (или полным высыханием осыпи) отнимается больше воды, чем ее может подняться из нижних зон благодаря капиллярности. Над каличе залегает содержащая мало солей «ростра»—сухая горная осыпь, мощность которой может достигать 8 *м*, а еще выше — 20—40 *см* землистой пыли. В глубине долин залежей селитры не встречается. Здесь грунтовая вода поднимается иногда выше самых глубоких мест поверхности, образуя временные соляные озера. После их высыхания, по краям их находят обычно богатую селитрой кайму из соляной корки.

В. Ветцелю (W. Wetzel) [1] удалось показать, что в пустыне раньше выделялся гипс, который — обезвоженный (!) — находят еще и сейчас, затем, когда климат стал еще суше, выделялся глауберит и, наконец, селитра.

Откуда в этих, лишенных растительности и бедных животными, областях берется необходимый для образования селитры азот — хорошо неизвестно. Он скопился, очевидно, в течение продолжительного, даже с точки зрения геологии, времени, а обменное растворение, происходящее на пути его к морю, происходит настолько медленно, что соль задерживается здесь в порах рыхлых горных осыпей. Аррениус (Arrhenius) [2] вычислил, что в тропиках ежегодно на каждом квадратном метре поверхности может фиксироваться 5 *г* N в виде нитрата. Только очень длительным временем и очень обширными областями, из которых растворы выветривания просачиваются с обеих сторон в расположенный между Андами долинный бассейн, можно до известной степени объяснить происхождение этих месторождений. Склоны вулканов, расположенных в окрестностях, свободны от селитры.

В каличе содержится 35—45% нитрата, из которых несколько процентов падает на долю калийной селитры, 15—50% нерастворимого остатка и 10—30% сульфатов и хлоридов. Важным и ценным является содержание иода и вредным для удобряемых растений встречающееся иногда содержание 1—2% перхлоратов, которое может служить доказательством чрезвычайно сильного окислительного процесса, происходящего в области выветривания андского района.

Мировое производство азотистых продуктов, перечисленное на чистый азот, равнялось в 1913 г. 720 000 *т*, а в 1928 г. уже 1 985 000 *т*, из которых на долю Германии падает 780 000 *т* в форме синтетического азота и сульфата аммония, а на долю Чили все еще 465 000 *т* в виде селитры. Судя по этим цифрам, запасы азота, содержащиеся в залежах селитры, играют, по сравнению с запасами, содержащимися в атмосфере, второстепенную роль. В производстве чистого азота в 1927 г. участвовали: сульфат аммония 50%, чилийская селитра 30%, циан-амид кальция 13% и известковая селитра 7%.

[1] W. Wetzel. Die Salzbildungen der chilenischen Wüste. Chemie der Erde III, H. 3—4 1928. Ders. Beiträge zur Erdgeschichte der mittleren Atakama. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 58 A (Pompeckj-Festschr.), 1927.

[2] Цит. у G. Linck, Die Kreislaufvorgänge in der Erdgeschichte, Jena 1912.

5. Фосфор

Фосфор в целом надо рассматривать, как сидерофильный элемент. Среднее содержание фосфора, выведенное из 360 анализов метеорного железа, равно 0,22% P. Эта величина вдвое больше вычисленного Кларком и Вашингтоном среднего содержания фосфора в земной коре. В плимутском метеорите содержание фосфора достигает даже 1,25%. В метеоритах этот элемент содержится в виде фосфида железо-никеля (примерно Fe_2NiP), с содержанием кобальта и встречается в двух модификациях в виде шрейберзита и в виде рабдита, поэтому мы можем и должны допустить, что большая часть фосфора сконцентрирована в железном ядре земли.

Окисносульфидная оболочка и нижние части силикатной оболочки должны быть очень бедны фосфором, так как магматические сульфиды, хромистые и титанистые железняки и сильно основные изверженные породы почти не содержат фосфора (перидотиты и пироксениты содержат в среднем 0,025% P_2O_5).

В мало обогащенных магмах, приближающихся к остаточной кристаллизации, фосфор встречается уже в большом количестве. Бросается в глаза, что такие породы тем богаче фосфором, чем более основной характер они приобретают, и что в них очень распространенный в магме фосфорный минерал апатит $Ca_5Cl(PO_4)_3$ является одним из *первых* магматических выделений. Если, с точки зрения геохимии, апатит и нельзя отнести к первичной кристаллизации, так как он не содержится совсем или содержится только в очень незначительном количестве в продуктах дифференциации, образовавшихся благодаря концентрации продуктов первичной кристаллизации, то все же его следует рассматривать как «первичную главную кристаллизацию». По данным, выведенным Верфом (Verf)[1] на основании нескольких сот приведенных в литературе анализов, мы имеем следующее процентное содержание фосфора: гранитные породы 0,235; сиениты 0,335; диориты 0,345; габбро 0,401; эссексит 0,518; тералитовые породы 0,511; нефелиновые, лейцитовые и мелилитовые породы 0,930; аплит 0,111; анортозит 0,270; эссекситовый аплит 0,456.

Поразительно, что щелочные породы, даже если они сравнительно бедны кремнекислотой, настолько богаче фосфором известково-щелочных пород, и что не пневматолитические остаточные магмы (аплит и т. п.) особенно бедны этим элементом. Если мы вместе с Швантке (Schwantke) допустим, что крайне щелочными магмами будут такие, которые имели мало возможности для отщепления легко летучих составных частей, а аплиты представляют собою, напротив, остаточные магмы, которые в виде исключения, бедны легко летучими составными частями, то мы получим обогащение фосфором таких пород, из которых выделялось мало газов. С этим хорошо согласуется тогда и то, что фосфор концентри-

[1] G. Berg. Die Rolle des Phosphors im Mineralreich. Arch. f. Lag.-Forsch. (Preuss. Geol. Landesanst.), H. 28, 1922.

руется часто в количествах, во много раз превышающих его содержание в материнской магме, в богатых газами продуктах дифференциации — в различных пегматитах. Очень высоко содержание фосфора в магматических магнитных железняках, в щелочных породах, в так называемых «апатитовых рудах» типа Кируначара. Эти железные руды относятся не к выделениям того же типа, что и хромистые и титанистые железняки, но к отделившейся в жидком состоянии железорудной магме, которая была богата легколетучими составными частями, и потому больше приближается к остаточным рассолам, чем к продуктам первичной кристаллизации снова расплавившимся на глубине.

Если говорить о содержании фосфора в изверженных породах, то мы смело можем проводить параллель между ним и содержанием в этих породах апатита, так как можно считать, что 95% всего содержащегося в земле фосфора входит в минерал апатит, который в виде «акцессорной составной части» широко представлен во всех изверженных породах. Во многих гранитах, которые особенно богаты редкоземельными элементами, вместо апатита, а часто и вместе с ним, встречаются фосфаты тяжелых земель (особенно фосфат Ce-Th — монацит), которые составляют максимум 1% всех содержащих фосфор минералов.

В богатых газами остаточных магмах и в пневматолитических эксгаляциях фосфор, как уже было сказано, сильно концентрирован. Фосфатовые пегматиты, а также пегматиты, содержащие фосфаты тяжелых земель, встречаются часто. В богатых кварцем оловоносных пегматитах фосфатов бывает много меньше, но они встречаются и здесь. Знамениты, уже упоминавшиеся на стр. 334, сиенитовые пегматиты, содержащие фосфаты редких земель, а также разрабатываемые в качестве апатитовых месторождений габбровые пегматиты Южной Норвегии и Канады и недавно подробно описанные Ферсманом[1] пегматитоподобные выделения нефелина и апатита в нефелиновых породах Хибинских тундр.

Упомянем здесь также марганцево-железные фосфаты в бедных кварцем пегматитах Богемского леса, например, у Плейштейна (Pleystein). Контактно-пневматолитические месторождения апатита встречаются реже, хотя довольно значительные, имеющие промышленное значение, месторождения этого типа имеются, например, в Канаде. Фосфаты участвуют также и в гидротермально-пневматолитических жильных образованиях, а при высоком содержании лития, и в богатых кварцем оловоносных жилах. Напомним здесь о своеобразных амблигонитовых оловорудных жилах Какерес (Caceres), описанных Дершингхаузом[2] (амблигонит — $LiAlPO_4F$). Но после того, как температура понизится ниже критической температуры воды, фосфат всегда выпадает без остатка, так что в чисто гидротермальных жилах, т. е. главным образом в очень распро-

[1] A. Fersmann. Geochemische Wanderungen der Elemente. Abh. z. rp. Geol. 18, 1929.

[2] Dörpinghaus. Die Amblygonit-Zinn-Vorkommen von Caceres. Arch. f. Lag-Forsch. (Preuss. Geol. Landesanst.) H. 16.

страненных сульфидных рудных жилах, первичные фосфаты не встречаются. Бросается в глаза, что фосфор всегда отсутствует, если остаточные растворы содержат сколько-нибудь значительные количества бора. Турмалиновые пегматиты и турмалиново-кварцевые жилы никогда не содержат фосфора. Элементы B и P, повидимому, исключают друг друга.

При выветривании фосфат кальция временно переходит в раствор, неразложенными остаются только фосфаты тяжелых земель, поэтому существуют монацитовые россыпи, но апатитовых россыпей не бывает. Растворимость фосфата кальция имеет также большое значение для роста растений, а следовательно, и для всего органического мира, так как только благодаря этой растворимости фосфаты могут усваиваться растениями. Но растворимость эта очень невелика. Если бы для улучшения состава почвы захотели бы применять апатит, то результаты такого удобрения сказались бы только через несколько десятков лет, поэтому для удобрения употребляют более легко растворимые суперфосфаты, которые получают из апатита или из имеющего в основном тот же состав фосфорита.

Природный фосфат кальция не только очень трудно растворим (он растворяется вообще только при образовании минимальных количеств фосфатов щелочей), но чрезвычайно легко выпадает снова из раствора. Там, где содержащие фосфат растворы, образующиеся при выветривании богатых апатитовых пород, приходят в соприкосновение с известняком или с карбонатами тяжелых металлов, из растворов вскоре снова выделяется фосфат. Так присутствие у выхода рудных жил фосфатов железа (краурит, вивианит), фосфатов свинца (пироморфит) и фосфатов меди (либетенит и др.) объясняются содержанием в растворах фосфорной кислоты, которую эти растворы извлекли из содержащегося в соседних выветривающихся породах апатита. Такие процессы вторичного выделения могут даже приводить к образованию небольших, но имеющих промышленное значение месторождений фосфоритов. Фосфориты Лимбурга на Лане (Limburg an der Lahn), единственные, очень скромные месторождения фосфоритов в Германии, встречаются в гнездах и карманах на поверхности верхнедевонского известняка, вдоль по границе этого последнего и богатого апатитом шальштейна — диабазового туфа. Характерным образом фосфорит встречается также и внутри шальштейна в разложившихся и поэтому легкодоступных для химических реакций зонах истирания. Ярким примером быстрого вторичного выделения соединений фосфора является очень распространенное образование фосфатов алюминия (варисцит, вавеллит) в виде тонких корок по трещинам богатых глиноземом пород. К таким образованиям, при одновременном присутствии меди, относится бирюза ($CuO\ 3Al_2O\ 2P_2O_5$).

Легким вторичным выделением фосфатов просто объясняется то явление, что реки выносят в океан лишь очень мало фосфорной кислоты. В морской воде обычно содержится только 0,0002—0,0005% фосфата кальция.

Фосфор, усваиваемый растениями и переходящий затем в тела животных, отлагается в определенных частях тела или перемещается на определенных стадиях жизненного процесса. Нет, вероятно, ни одного живого существа, в котором не содержалось бы хотя бы незначительных количеств фосфора. Ведь белковые вещества, и особенно протоплазма всех носителей жизни, содержат фосфор. В растительном мире особенно много фосфорной кислоты содержится в семенах. В золе хлебных зерен содержится 30—59% фосфата. По Фуксу (Fuchs) и де Лонэ (de Launay) [1] в годовом урожае всей Франции содержится 300 000 *т* фосфорной кислоты. В животном мире кости позвоночных животных состоят на 60% из фосфатов, а в зубной эмали содержится даже 90% фосфата кальция и 2% фосфата магния, поэтому скопления костей делювиальных животных, встречающиеся в некоторых пещерах, тоже могут быть иногда использованы как месторождения фосфатов. Нервное вещество, а особенно человеческий мозг, чрезвычайно богато фосфором. Во всем человеческом теле содержится 1,6% P_2O_5. Количество фосфора, выделяемого ежедневно организмом через мочу и кал, равно 6 *г*, т. е. 2,19 *кг* в год, что, на протяжении 70 лет жизни составит около 3 центнеров. Богаты фосфором кровь и, особенно, молоко, богаты фосфором также рог и волосы. Хорошая молочная корова выделяет в своем молоке, в течение одного лета, когда она питается травой, 50 фунтов средней фосфорно-кальциевой соли, а взрослый олень ежегодно накапливает в своих рогах 3—4 фунта фосфорной кислоты, которую он, сбрасывая рога, возвращает неорганическому миру.

Особенно много фосфора содержится в скорлупе раков (от 6 до 7% P_2O_5). Так как раки время от времени сбрасывают свою скорлупу, а низшие — ракушковые раки встречаются в огромных количествах, то, с геохимической точки зрения, они являются довольно существенными концентраторами фосфора. Раковины моллюсков тоже богаты фосфором, а именно хрупкие раковины улиток и цефалопод и неизвестковых брахиопод. Маломощные пласты пород, состоящие из одних только раковин представителя плеченогих — Lingula, можно непосредственно разрабатывать как отложения фосфатов, как это и делается, например в Эстонии. Содержание фосфора в скоплениях раковин умерших животных повышается еще тем, что при разложении белковых веществ в мягких частях тела образуется фосфат аммония, который реагирует с содержащимся в твердых частях карбонатом извести и повышает в них содержание фосфора. На юге Индийского океана известны значительные отложения фосфатового трепела, который скопляется на морском дне в таких местах, в которых на поверхности соприкасаются холодные и теплые морские течения. В таких местах происходит массовая гибель планктона: миллионы обладающих известковыми раковинами микроорганизмов опускаются на дно, а вме-

[1] Fuchs et de Launay. Traité des gites mineraux et metallifères. Paris 1893.

сте с ними и миллионы животных, не имеющих раковин, фосфор которых, в форме фосфата аммония, превращает крупные раковины в псевдоморфозы фосфорнокислой извести.

Особенно большое значение имеет то обстоятельство, что высшие животные не только накапливают фосфор в своем организме, но и выделяют значительную его часть снова. Ведь известно высокое содержание фосфора в экскрементах, особенно питающихся рыбой птиц, которые накопляют на известковых коралловых островах ценные отложения гуано. Образующийся в этом гуано фосфат аммония реагирует с нижележащим коралловым известняком, в результате чего получается фосфат извести. Так образуется фосфорит коралловых островов, который добывается в больших количествах наряду с собственно гуано. Ископаемые экскременты («копролиты») ящеров содержат 50—75% фосфата кальция и 5% фосфата магния. Особенно богата фосфором у позвоночных животных моча, которая и служила первоначально источником получения этого элемента.

При механическом осаждении самый осадок будет довольно беден фосфором, что объясняется растворимостью, или вернее разложимостью фосфата кальция. Но в тех местах или в тех пластах, где имеются обильные включения органических остатков, содержание фосфора будет значительно выше и, при диагенетическом обменном растворении, невысокое первоначальное содержание фосфора повысится благодаря собирательной кристаллизации. Совершенно естественно, а не «совершенно загадочно»[1], что как раз в осадочных породах, хотя они и особенно бедны фосфором, встречаются самые большие и наиболее легко доступные для добычи залежи фосфатов. Осадочные фосфориты можно разделить на 3 типа: — фосфоритовые желваки, фосфоритовые линзы и залежи богатых фосфором органических остатков, которые могут переходить один в другой. Наиболее распространенным типом являются месторождения фосфоритовых желваков. Для этих желваков характерно обычное содержание в своем ядре органических остатков, которые являлись центром кристалла, собиравшего фосфат кальция. Пласты с обильно рассеянными в них желваками фосфорита, если они лежат близко от поверхности и мягки (благодаря чему их легко можно измельчать и обогащать), часто разрабатываются. Пластообразные фосфориты образуются благодаря тому, что целые прослойки в пластах служат поверхностью для концентрации растворов фосфатов. Во многих случаях они представляют собою цепь фосфатовых желваков, имеющих вид как бы нанизанных бус. Иногда, например в Гесбейе (Hesbaye)[2], в Бельгии, пласт фосфата может образоваться метатетическим путем (нисходящий метасоматоз), благодаря тому, что мягкий известняк (мел или мергель), содержавший фосфатовые желваки, выветривается. Прежде всего

[1] Herlinger. L. c.

[2] Cornet. On the upper cretaceous series and the phosphate beds in the neighbourhood of Mons. Quart. Journ. Geol. Soc. 42, 325, 1886.

из всей массы удаляется известь и образуется поверхностный слой нерастворимого остатка, который относительно обогащен желваками фосфорита. При дальнейшем выветривании разлагаются также и фосфоритовые желваки, образовавшиеся в результате этого разложения, растворы опускаются в более глубокие зоны, где и вступают в реакцию с породой, из которой еще не удалена известь, и покрывают эту породу плотной коркой новообразовавшегося фосфорита. Этот верхний слой мела и лежащая над ним зона относительно обогащенных, но не совсем выветренных желваков фосфорита, становятся тогда годными для разработки.

Фосфоритовые залежи образуются следующим образом. В илу, отлагающемся на морском дне, скопляются твердые остатки морских животных: раковины моллюсков, зубы акул, позвонки рыб и т. п. Если теперь морское дно немного поднимается так, что попадет в полосу прибоя, если оно поднимется выше поверхности моря, образуя плоский остров, или, если изменится направление какого-нибудь морского течения и оно будет проходить теперь над таким местом, которое было раньше заилено, то тонкий, еще не уплотнившийся илистый материал, будет снесен, а твердые органические остатки останутся на месте, образуя крупнокусковатый слой, достигающий часто нескольких метров мощности. Очень часто такие места были раньше хорошо замкнутыми бухтами, лагунами, в которых пышно развивалась фауна и в которых происходила массовая гибель животных, принесенных из открытого моря. Если затем защищающая такую лагуну коса разрушится бурями, то лагунный ил смывается, но твердые остатки продолжают оставаться на месте. Иногда слой костей достигает всего 1—2 *см* мощности, и называется тогда «бонебед» (костная брекчия), которая не имеет конечно промышленного значения. Раковины моллюсков фосфатизируются еще раньше в богатом гниющем органическом материале шламме, так что они состоят уже не из карбоната, но из фосфата. Возможность перехода залежей в отложения желваков фосфата существует благодаря тому, что в шламме, еще до наступания поднятия («эмерсии»), образовывались фосфоритовые желваки. В таких случаях залежь состоит из твердых органических остатков и желваков, соотношение между которыми бывает различно. Существуют даже переходы между залежами фосфатов и железных руд (месторождения железных конкреций типа Ильзеде-Пейне, сравни стр. 203), образующиеся тогда, когда в илу, кроме конкреций фосфатов или вместо них, образуются также полые жеоды или концентрически лучистые конкреции бурого железняка. Характерно, что как раз месторождения железных руд предгорий Гарца богаты фосфором и местами даже почти переходят в отложения фосфатов.

Месторождения фосфатов

Из предыдущего геохимически-геологического обзора видно, что к промышленным месторождениям фосфатов следует отнести: крайне богатые фосфором железные руды (фосфор которых исполь-

зуется в виде томасовского шлака) и притом магматические дифференциации, с одной стороны (например Кирунавара), и залежи фосфорита и бурого железняка (например Пайне-Зельцштетер), с другой; пегматитовые, богатые апатитом шлиры в нефелиновых породах (Хибинские тундры на Кольском полуострове) и собственно фосфатовые пегматиты, обычно габбровые пегматиты (Южная Норвегия); контактно-метасоматические образования на границе известняка и гранита (Канада), метатетические залежи фосфатов на границе известняка и разрушающихся изверженных пород, богатых апатитом (Ланская область); песчаные и мергелистые пласты, наполненные конкрециями фосфата (Северная Франция, Бельгия, Подолия и др.), прослойки фосфата в таких пластах и корки фосфата на границе лишенного извести, выветрелого фосфатового мергеля и еще свежего мелового мергеля (Гесбейе); залежи богатых фосфором твердых органических остатков, а также желваков фосфата (особенно в Северной Африке и во Флориде); залежи гуано и фосфатизированный коралловый известняк под еще существующими или уже смытыми отложениями гуано.

О промышленном значении месторождений фосфата можно сказать следующее: значение для мировой промышленности имеют только фосфаты Северной Африки (Алжир, Тунис, Марокко; 1927 — 5,2 млн. *т*), юго-востока Северной Америки (1927—3,3 млн. *т*) и океанических островов (1927—0,9 млн. *т*). Таким образом, добыча фосфата во французских владениях Северной Африки составляет 62% мировой продукции.

Североафриканские фосфаты встречаются все в верхнемеловых и нижнетретичных отложениях. Они представляют собою залежи фосфатов и лагунных осадков. Мощность их равна 3—8 *м*, а содержание средней фосфорнокальциевой соли 58—65%. В одном только Алжире и Тунисе известны сотни большею частью разрабатываемых месторождений; Марокко тоже очень богато месторождениями фосфатов, из которых многие еще не исследованы. Очень сходны с ними также расположенные в среднем сеноне месторождения фосфатов в Египте, которые дали в 1925 г. 85 000 *т* фосфата.

Американские месторождения расположены преимущественно в штатах Флорида и Тенесси. Во Флориде и в Георгии они представляют собой фосфатизированный на верхней поверхности нижнеолигоценовый известняк, который некоторое время после своего образования лежал на суше и фосфатизировался, может быть благодаря тому, что на нем одно время залегали отложения гуано. Фосфатовая порода раздроблена и образует очень богатый фосфором материал (77—82% $Ca_3(PO_4)_2$). Глыбы и куски этой породы («Hard rock») часто бывают сцементированы более бедным мягким фосфатом («soft rock»). Залежь или зона фосфатовых месторождений имеет ширину в 20 *км* и длину в 250 *км*. Она расположена вдоль восточного берега полуострова Флорида на расстоянии около 60 *км* от берега. Часто поверх этого имеющего до 20 *м* мощности отложения лежит еще второй слой твердого фосфата,

относящегося к миоцену. В реках этого района часто содержится фосфатовая галька, которую вымывают методами разработки россыпных месторождений. (Этот вид месторождений фосфата встречается очень редко, сравни стр. 366).

Далее к северу в Тенесси и Алабаме желваки и компактные прослойки фосфата встречаются в темных девонских сланцах. Эти девонские сланцы залегают на силурийском известняке и на границе выхода сланцев и известняков; силурийские известняки, начиная сверху, сильно изменены богатыми фосфором растворами, получившимися при разложении девонских сланцев и образовавшими светлый совершенно отличный от девонского фосфата продукт (рис. 65).

Фосфаты Каролины по богатому содержанию костей и зубов приближаются к фосфатам Северной Африки.

Контактные фосфаты Канады не играют в настоящее время никакой роли (1925 г.—41 *т*), так же как и фосфаты Ланской обла-

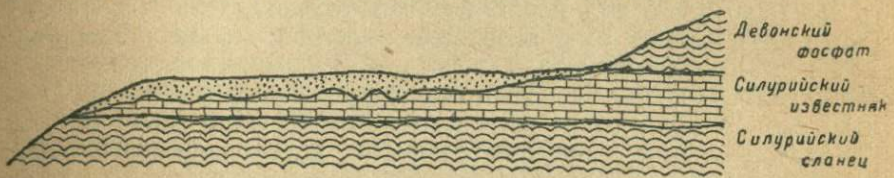


Рис. 65. Концентрация фосфатов в карманах силурского известняка вдоль берега р. Тенесси.

сти (1925 г. — 750 *т*). В Ланской области добыча производилась только при благоприятной конъюнктуре, существовавшей во время мировой войны. То же можно сказать и об апатитовых жилах Южной Норвегии (1923 г.—211 *т*, затем добыча была прекращена). В последнее время перестали также разрабатываться и испанские жилообразные месторождения фосфатов (сравни стр. 365), которые еще в 1925 г. дали 5 000 *т*. Важнейшими месторождениями Европы являются те, которые связаны с выветриванием поверхности фосфатового мела в Бельгии (1925 г.—25 000 *т*) и на севере Франции (1925 г. —2 000 *т*.)

6. Мышьяк

Мышьяк содержится, очевидно, как в железном ядре, так и в сульфидноокисной зоне, но несомненно как в первом, так и во второй лишь в очень незначительных количествах. В большинстве метеоритов мышьяк не содержится, но в отдельных случаях, например в тубильском метеорите, содержание его достигает 0,02%. Для магматических никелево-магнитных колчеданов он мало характерен, но все же он в них встречается, и содержащаяся в них в виде следов платина всегда бывает связана с мышьяком (сперрилит $PtAs_2$). Этот минерал удается определить в полированном шлифе под микроскопом при сильном увеличении. Отсюда вытекает, что хотя мышьяк и присутствует в продуктах первичной сульфидной кристаллизации, но лишь в очень незначительном количестве.

В главную кристаллизацию силикатов мышьяк, конечно, не входит совсем. Наиболее значительная часть его входит, следовательно, в остаточную кристаллизацию. Но в пегматитах он еще совсем не встречается. Если немного мышьякового колчедана появляется в друзах миаролитовых пустот, то он выкристаллизовывается всегда последним из остающихся в пустотах растворов. Мышьяк обнаруживается уже в пегматитоидных оловорудных жилах, почти всегда в виде мышьякового колчедана FeAsS или мышьяковистого железа $FeAs_2$. Тогда мышьяковый колчедан, который является самым распространенным минералом, играет значительную роль в горячих термальных и гидатопневматогенных ассоциациях минералов. Горячие термальные золоторудные жилы, особенно турмалиноносные, содержат иногда в качестве единственной руды, золотосодержащий мышьяковый колчедан (Пассагем в Бразилии) или же содержат наряду с ним еще немного магнитного колчедана. Часто встречаются также контактно-пневматолитические месторождения, содержащие много или исключительно только мышьяковую руду (золотосодержащие мышьяковистое железо в серпентинизированной контактной силикатной породе в Рейхенштейне, в Силезии, сравни стр. 307). Жилы медного колчедана с сопровождающим его мышьяковым колчеданом встречаются чрезвычайно часто и в горячих термальных кварцевых разностях свинцово-цинковых рудных жил мышьяк тоже играет еще большую роль, например в «колчеданно-обманковых формациях свинцовых руд» Фрейберга, являющихся древнейшими жилами этого округа. Точно так же и Дюррские руды (Dürrerze) Пршибрама (Przibram) и совершенно аналогичные с ними кварцевые жилы фрейбергского округа бывают обычно богаты мышьяком.

С появлением карбонатных парагенезисов мышьяк все более теряется из вида. Мы встречаем его только в единичных случаях в виде самородного мышьяка в известково-шпатовых благородных серебряных жилах Андреасберга, Контоберга и в близко родственных им рудах в фрейбергских благородных пересечениях жил, которые встречаются там в жилах более молодых баритовых жильных образований, в местах соприкосновения этих последних с более древними жилами.

Интересно проследить мышьяк в вулканических рудных образованиях. Здесь, в противоположность плутоническим жилам, он встречается не в виде самостоятельного минерала, но очень часто в виде сульфомышьяковокислой соли. Плутоническим мышьяковоколчеданным — медноколчеданным жилам соответствуют вулканические энаргитовые месторождения и месторождения энаргитово-мышьяковых блеклых руд. Энаргит является очень распространенной в месторождениях вулканического типа рудой, которая играет важную роль и в вулканических импрегнациях медных руд в мощных южноамериканских «порфировых рудах» (Porphyry ores) [1]. Мы

[1] Массы породы с включенными (по типу порфирокластов) кристаллами колчедана.

встречаем мышьяковый колчедан и самородное серебро в благородной кварцевой формации, а много первичной мышьяковистой красной серебряной руды в совершенно соответствующих этой формации вулканических серебряных рудах Мексики.

Если отсутствуют медь и серебро, особенно охотно образующие сульфомышьяковокислые соли, то вместо мышьякового колчедана в вулканических месторождениях встречаются, наряду с карбонатом железа и железным блеском, свободный трехсернистый мышьяк — аурипигмент и реальгар.

Совершенно особую роль играет мышьяк в гидротермальных месторождениях никеля и кобальта, благодаря тому, что оба эти элемента, особенно последний, имеют чрезвычайно сильное сродство к мышьяку. Уже в кобальто-висмутовой и в кобальто-урановой формациях, которые содержат еще много кварца, присутствуют большие количества мышьяка в форме шпейсового кобальта. В очень распространенных, но редко имеющих промышленное значение карбонатных кобальтоникелевых рудах, а также в иногда чрезвычайно богатых жилах свободной от висмута кобальто-серебряной формации (которая у Кобальт Сити в штате Онтарио содержит особенно много серебра), мышьяк господствует почти безраздельно в качестве электроотрицательной составной части рудных минералов (сравни стр. 312).

П. Ниггли[1], очевидно, совершенно прав, считая, что эти руды связаны с основными эруптивными массами, а следовательно, и с массами никелево-магнитного колчедана. Сульфид железа, большая часть никеля, небольшая часть кобальта, иногда с небольшим содержанием платины и лишь следы мышьяка выкристаллизовывались из отделившегося в жидком состоянии расплава. Почти весь мышьяк, большая часть кобальта и почти все наличное серебро входят, одновременно с карбонатом железа, в гидротермальные остаточные растворы. Несомненно, что и образование жил железного шпата, содержащих часто в виде наиболее ранних металлических примесей кобальтовые и никелевые руды, следует тоже отнести за счет основных пород. Кварц играет в этих парагенезисах, в связи с бедностью материнской магмы кремнекислотой, лишь очень незначительную роль. Урано- и висмутоносные кобальтовые жилы, во всяком случае, явно связаны, почти везде, где они нам известны, с жильными ареалами гранитных массивов. Но те же граниты часто очень своеобразно сопровождаются оловорудными и вольфрамовыми жилами. Только висмут встречается иногда вместе с оловянной рудой и связывает, таким образом, обе группы жил. В остальном обе эти группы, даже если они и принадлежат к ареалу одного и того же гранита, как близ Шнееберга в Эрцгебирге, совершенно чужды друг другу. Взаимоотношения между ними напоминают, повидимому, взаимоотношения между аплитами и лампрофирами; оловянные и вольфрамовые жилы представляют

[1] P. Niggli. Versuch einer Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. pr. Geol. Bd. 1.

собой крайне кислые остаточные растворы, а кобальтово-урановисмутовые жилы являются проникающими через гранит эксгаляциями продуктов его же собственной основной первичной кристаллизации, скопившихся на глубине и там снова расплавившихся.

При выветривании мышьяковых минералов всегда образуется As_2O_3. Этот продукт чрезвычайно легко растворим и поэтому с трудом выделяется снова из растворов. Только при непосредственном контакте с тяжелым металлом, который присутствовал в виде арсенида или сульфарсенида, или же встречался в тесной ассоциации с арсенидом, временно выкристаллизовываются оксиарсенаты. Характерны никелевые цветы $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, построенные химически совершенно аналогично кобальтовые цветы — скородит $FeAsO_4$, оливенит (основной арсенит меди), ураноспинит, цейнерит (уранарсенат Ca и Cu), миметезит (хлорарсенат свинца) и т. д. В редких случаях может также выкристаллизовываться и свободный антидрид трехсернистого мышьяка, поэтому, при легкой окисляемости содержащих мышьяк минералов, образование их россыпей исключено.

В механических осадках мышьяк, следовательно, встречаться не может. Но он отсутствует также и в химических осадках, очевидно, благодаря тому, что он до конца остается в виде арсената щелочей в растворах. Мышьяк был найден в морской воде, но лишь в очень незначительных количествах, что ясно подтверждает относительную редкость этого элемента. В литре морской воды содержится всего 0,01—0,08 *мг* As_2O_3.

Часто встречаются минеральные воды с довольно значительным содержанием мышьяка. Наиболее известной из них является минеральная вода Левико (Levico). Но все мышьяковые минеральные воды встречаются в непосредственной близости от месторождений мышьяка, и их надо рассматривать как растворы выветривания, выщелочившие мышьяк из руд, а не как гидротермальные растворы (разве только в виде исключений) с ювенильным содержанием мышьяка.

Месторождения мышьяка

В общем в рудных месторождениях содержится гораздо больше мышьяка, чем его требуется на мировом рынке. Кроме того, он очень легко получается, так как достаточно пропустить газы, получающиеся при обжиге содержащих мышьяк руд, через пылеуловительные камеры, чтобы получить более или менее чистый осадок As_2O_3. Потребность в мышьяке невелика: он применяется главным образом как отравляющее вещество в борьбе с вредителями: крысами, жуками, гусеницами и т. п. В последнее время большие количества мышьяка расходовались на борьбу с вредителями хлопчатника, благодаря чему на мышьяковом рынке чувствовалось сильное оживление. Аналогично применение мышьяка в качестве сильного дезинфицирующего средства, например при набивке чучел животных. Небольшое количество сульфида мышьяка употреб-

ляется в стекольной промышленности и в красочной промышленности, в пиротехнике и в кожевенной промышленности (как средство для удаления волос).

Исходным пунктом для получения мышьяка почти всегда являются мышьяковый колчедан, мышьяковистое железо или шпейсовый кобальт. На мировом рынке мышьяка всегда господствует то месторождение, которое может получать значительные количества мышьяка почти бесплатно, в качестве побочного продукта. Долгое время, почти до конца прошлого столетия, господство на мировом рынке принадлежало золото-мышьяковоколчеданному месторождению Рейхенштейн в Силезии. Это произошло от того, что в Германии, раньше, чем в других странах, было запрещено выпускать в воздух содержащие мышьяк газы, и их приходилось обезвреживать улавливанием. Затем пылеуловительные камеры были установлены на Мульденском заводе близ Фрейберга, и это предприятие начало участвовать в мировой продукции мышьяка. Когда начата была разработка кобальтово-серебряных руд в Онтарио, то ведущая роль перешла к Америке, а совсем недавно мышьяк из Онтарио был вытеснен с рынка кобальтово-мышьяковыми рудами Конго. Будущее принадлежит, возможно, большому количеству золотосодержащих мышьяковых колчеданов месторождения Скелефте (Skelefte) на север Швеции. По мере того, как предписания фабричной инспекции *заставляют* заводы и других стран улавливать содержащие мышьяк газы в пылеуловительных камерах, каждая страна начинает все более и более сама удовлетворять свою потребность в мышьяке, и только крупные потребители вроде крупных лесных хозяйств и хлопковых посевов, удовлетворяются международной торговлей мышьяком. Соответственно с сильно развитым хлопководством, Северная Америка имеет сейчас и наибольшую продукцию мышьяка, складывающуюся из продукции всех заводов, которые вообще перерабатывают содержащие мышьяк руды. До самого последнего времени Германия все еще продолжала оставаться страной, в которой продукция значительно превышала потребность и, поэтому, страной экспортировавшей наибольшее количество мышьяка. На близком расстоянии за нею следуют Англия и Канада. В 1928 г. в Германию было ввезено из Швеции 5875 *т* мышьяковых руд, а вывезено, примерно, эквивалентное количество готовых к употреблению мышьяковых препаратов.

Продукция мышьяка в 1924 г. (в *т*):

США	13 000	Канада	2 100
Германия	3 500	Мексика	1 300
Англия	3 200		

Мышьяковой руды, которая в первую очередь шла бы на производство мышьяка и лишь попутно давала бы «побочные продукты» (обычно незначительные количества золота), в 1923 г. было добыто в Германии 10 000 *т*, во Франции 4 200 *т*, в Японии 4 200 *т*.

7. Кислород

С теоретической точки зрения геохимия кислорода чрезвычайно интересна. Практически она имеет мало значения, так как атмосфера, в которой кислород, по существу, только разбавлен химически совершенно инертным азотом, снабжает нас достаточным для всякого рода горения количеством этого «жизненного элемента». Чистый кислород добывается в настоящее время только в реторте химика из перекиси марганца или путем разложения соли хлорной кислоты и т. п. Необходимый в технике кислород добывается из атмосферы путем фракционированной дестилляции (испарения жидкого воздуха). Азотная кислота, с помощью которой кислород вводится в сгорающие со взрывом вещества (раньше приготовлявшийся с селитрой порох, теперь — нитроглицерин и нитроцеллюлоза), тоже добывается теперь обычно из воздуха. Атмосфера, следовательно, является единственным значительным месторождением кислорода.

В земном шаре распределение кислорода таково, что количество его быстро увеличивается по направлению изнутри кнаружи. Чистые железные метеориты не содержат совсем кислорода; в них наряду с чистыми элементами и их сплавами (железо, никелистое железо, кобальтовое железо, графит, алмаз) заключаются только карбиды, силициды, фосфиды и сульфиды. Среди газов, которые метеориты отдают в приемнике воздушного насоса, были обнаружены углекислота и окись углерода. Но первый из этих газов был, вероятно, абсорбирован метеоритом при его пролете через воздух, а CO образовался из CO_2 путем восстановления в раскаленной железной массе. В средних частях земли — в окисносульфидной зоне, кислород несомненно содержится уже в значительном количестве, как это показывает само название этой зоны. В то же время слово сульфид говорит нам, что в этой зоне присутствует еще много свободных от кислорода соединений.

С появлением силикатов начинается господство кислорода. Но и в силикатной оболочке можно еще установить заметное повышение содержания кислорода, начиная от ее внутренних частей к наружным. В Sima, из руд встречаются только магнетит и никогда не встречается железный блеск и, как силикаты, так и титанистые железняки и хромистые железняки являются соединениями закиси железа ($FeO \cdot TiO_2$, $FeOCr_2O_3$). Силикаты тоже встречаются, прежде всего в виде ортосиликатов: Mg_2SiO_4 с 45,7% O, а не $MgSiO_3$ с 48% O, $FeSiO_4$ с 31,4% O, а не $FeSiO_3$ с 36,4% O.

Силикаты окиси железа совершенно отсутствуют в Sima, и соли богатого кислородом окисла Al_2O_3 сильно отступают на задний план. Таким образом, заметное увеличение количества кислорода можно установить также и в направлении от основных глубинных силикатных пород к плавающим на них кислым породам континентальных глыб. Сильное преобладание кислорода становится еще заметнее в верхних частях земной коры, если мы будем сопоставлять не весовые проценты, но объемы атомов, так как объем атома

кислорода очень велик. В. М. Гольдшмидт [1] установил, основываясь на объеме атомов, что земная кора на 91,8% состоит из кислорода. Если мы представим себе атомы в кристаллической решетке правильно уложенных шаров, то атомы кислорода будут соприкасаться, а все остальные элементы, сумма которых составляет 50, 58 весовых процента расположатся большей частью в промежутках, остающихся между атомами кислорода. Земная кора представляет собою, следовательно, решетку кислорода со включенными в свободных промежутках другими элементами.

Процессы, происходящие на границе литосферы и атмосферы, которые мы объединяем под понятием выветривания, связаны с глубоким окислением. Все неокисные соединения, в первую очередь, следовательно, сульфиды и арсениды превращаются в сульфаты и арсенаты. Соли закиси железа расщепляются и образуют по большей части окись железа. Неизмененными сохраняются только галоидные соли, они даже образуются заново из солей кислородных кислот, с чем связано освобождение кислорода.

$$Na_2SiO_3 + 2Cl = 2NaCl + SiO_2 + O.$$

Во всяком случае, если бы мы допустили, что хлор и фтор содержатся в магме в виде хлороводорода и фтороводорода, то происходило бы только образование воды ($Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + SiO_2 + H_2O$). Но в таком случае в магме должно было бы содержаться значительное количество свободного водорода, без эквивалентного количества O. Но все же ион OH основных солей, которые встречаются среди минералов значительно чаще, чем кислые соли, мог бы быть эквивалентным иону H соответственного HCl. В таком случае в магме не содержалось бы свободного, т. е. могущего входить в соединения водорода, а только диссоциированная вода H + OH и свободный галоидный элемент.

Вопрос о кислородном бюджете атмосферы еще не разрешен. Если, как это часто бывает, Fe_2O_3 переходит при метаморфизме в Fe_3O_4, то освобождается кислород, но, по сравнению с ним, расходование кислорода на окисление сульфидов несравненно больше. $3Fe_2O_3$ при превращении в $2Fe_3O_4$ отдают 1 атом кислорода, а при превращении $6FeS_2$ в $3Fe_2O_3 + 12SO_3$ (или $12H_2SO_4$) расходуется 45 атомов кислорода, из которых при превращении Fe_2O_3 в $3Fe_3O_4$ возвращается только один. В общем, следовательно, выветривание обусловливает значительную потерю кислорода атмосферой. Что органическая жизнь не вызывает потери кислорода [2], но при нормальном течении процесса представляет собой лишь круговорот кислорода и что в результате процесса обугливания, она, напротив, вносит в атмосферу значительные количества кислорода, мы видели уже выше (стр. 345).

[1] V. M. Goldschmidt. Über die Raumfüllung der Atome in Kristallen N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 57 A, 1119, 1928.

[2] Herlinger, l. c. стр. 10, следовательно ошибается, когда считает, что конечным результатом жизненного процесса является уменьшение содержания кислорода в атмосфере.

В связи с этими соображениями было бы желательно выяснить первоначальный источник содержащегося в атмосфере кислорода. Г. Тамманн и Е. Герлингер аргументируют следующим образом: кислород не мог содержаться в атмосфере с астрофизических времен, так как до тех пор, пока земной шар находился еще в жидком или даже газообразном состоянии, масса его должна была быть достаточно подвижной, чтобы на поверхность его могло попадать достаточно значительное количество сульфидов, а может быть даже металлического железа, которые тотчас же поглотили бы весь кислород. Лишь после образования (между атмосферой и жидкими внутренними частями земли, насыщенной кислородом) в высшей степени окисленной коры стало возможным существование в атмосфере свободного кислорода. Это уплотнение коры происходило при температуре около 1500°. Но при такой температуре вода диссоциирует на 0,00005% на H и O. Содержание кислорода в воздухе по отношению к массе воды океанов довольно хорошо соответствует этому отношению и, поэтому, упомянутые выше исследователи считают, что в действительности весь содержащийся в атмосфере кислород произошел первоначально при образовании первой земной коры, благодаря диссоциации воды при существовавшей тогда температуре. Непонятным остается только, что сталось с эквивалентным количеством водорода, так как в атмосфере вряд ли могли содержаться свободные галоиды, а кислые соли чрезвычайно редки в силикатной оболочке. Кроме того, нельзя назвать «согласованием», если отношение кислорода атмосферы, примерно, «согласуется» с количеством воды в океане в настоящее время. Ведь выветривание, происходившее в течение геологических периодов, протекших со времени первоначального уплотнения, огромные размеры которого видны по количеству накопившихся с того времени осадков, должно было поглотить большое количество кислорода, поэтому, гораздо вероятнее, что большая часть диссоциационного кислорода была израсходована, и современное содержание кислорода в атмосфере определяется количеством углерода, содержащегося в живом и ископаемом органическом мире. Благодаря тому, что и теперь кислород все еще расходуется на неорганическое окисление (сульфидов, низших окислов и т. п.), остаток диссоциационного кислорода все более и более уменьшается. Когда он будет совершенно израсходован, тогда при окислении каждого зерна сульфида и т. п., соответственное количество ископаемого углерода перейдет в необратимое состояние. Сульфид, который «незаконно», в противоречии с идеальным разделением по тяжести, проникает из глубин земли к ее поверхности, окончательно лишает соответственное количество углерода в седиментационной оболочке возможности вторичного окисления, приводит, следовательно, эту часть углерода в такое состояние, которое характерно для углерода, содержащегося в земном ядре. Отсюда следует, что в широком смысле происходит обмен между окисляющейся серой и ставшим благодаря этому окислению неокислимым углеродом.

8. Сера

Разделение на «королек», «штейн» и «шлак», на металлическое ядро, внутреннюю сульфидную оболочку и внешнюю силикатную оболочку является основной мыслью теории Тамманн — Гольдшмидта о строении внутренних частей земли. Сера не принадлежит следовательно к элементам характерным для земного ядра. Несмотря на это, мы встречаем серу во многих метеоритах, в которых среднее ее содержание, выведенное на основании 360 анализов, составляет 0,16%, т. е. превышает больше чем в три раза содержание серы в земной коре. Но сера бывает включена в железе в форме троилита в виде капелек или более крупных округленных выделений. Следовательно, между железом и сульфидом существует тенденция к разделению, только в метеоритах сила тяготения недостаточно велика, чтобы могло произойти пространственное отделение. Но сила тяжести земли окажется, вероятно, для этого достаточной, поэтому мы можем принять, что сульфиды включены в железном ядре не дальше, чем в его наружных частях.

О том, что сульфидная оболочка вряд ли состоит из плотного сульфида, но сильно перемешана с окислами Fe, Cr, Ti, было уже упомянуто выше. Вероятно именно во внешних ее частях, наряду с титанатами, присутствуют также уже и простые сильно основные силикаты. То, что внешняя граница сульфидоносности внутренних частей земли не может быть резка, доказывает нам нахождение выделившихся из магмы сульфидов почти во всех более крупных массивах основных пород особенно в таких, которые интрудировали, в виде больших лакколитов, в континентальные глыбы (Седбери в Канаде и Бушвельд в Южной Африке).

Если в наличии не имеется достаточного количества сульфидов, чтобы образовать отделившиеся в жидком состоянии части магмы, то значительная часть серы входит в первичную кристаллизацию и образует, в богатых железом породах, магнитный колчедан $FeS + S$ (большею частью, примерно, Fe_7S_8), а в породах бедных железом FeS_2.

В главной кристаллизации содержащаяся еще в магме сера в общем не имеет места и остается, чтобы мигрировать вместе с продуктами остаточной кристаллизации. Если же такая миграция встречает препятствие, то сера, поневоле, входит в последние образования силикатов главной кристаллизации. В этом случае миграция щелочей и галоидов тоже встречает препятствие, поэтому породы, в которых сера входит в силикаты, образовавшиеся последними, будут всегда очень богаты щелочами, особенно, поразительно богаты Na, который имеет более сильную тенденцию к миграции чем K. В таких породах будут часто встречаться также и содержащие хлор силикаты. Мы действительно видим такие породы в содалитовых и нозеановых щелочных породах (нозеан — $3NaAlSiO_4 . Na_2SO_4$, содалит — $3NaAlSiO_4 . NaCl$). В богатых щелочами глубинных породах и в их пегматитах встречается также тельвин ($3Mn_2SiO_4 . MnS$).

Но, как правило, сера входит в остаточную кристаллизацию, в которой она только в виде исключения бывает вынуждена входить в чуждые ей силикатные соединения (гельвин в пегматитах и в контактно-метасоматических образованиях). Сера никогда не входит в силикаты, если в них присутствуют бор или фтор. Повидимому, в этих случаях упругость газов остаточной кристаллизации настолько велика, что почти всегда вынуждает летколетучие составные части к миграции, а вместе с ними силикатную магму покидает и сера.

Следовательно, сера концентрируется, большей частью, в гидатопневматогенных и гидротермальных остаточных растворах. Образуются жильные, импрегнационные или метасоматические месторождения сульфидов, с которыми мы уже неоднократно встречались при описании отдельных тяжелых металлов.

Особо подразделять здесь этот чрезвычайно разветвленный класс минеральных месторождений нет никакой необходимости. Подразделение происходит всегда, согласно с характером встречающихся вместе с серой, тяжелых металлов.

При металлургической обработке всех сульфидных руд, они прежде всего подвергаются «обжигу» и могут, следовательно, служить источником для получения, в виде побочного продукта, серной кислоты. В более крупном масштабе, такой способ получения серной кислоты применяют только при переработке цинковой обманки. Большое промышленное значение для получения серы и, специально серной кислоты, в качестве сырья для химической промышленности, имеет одна группа сульфидных месторождений, которую мы называем «интрузивной колчеданной группой». Эти месторождения представляют собою большие, обычно согласно залегающие между слабо метаморфизованными пластами, линзообразные массы, которые состоят из одного только FeS_2 и не имеют сколько-нибудь существенных несульфидных примесей. По краям они часто бывают связаны со сланцами тонкими ответвлениями или узкими зонами, в которых окружающая порода сильно импрегнирована колчеданами. Но часто граница между колчеданом и соседней породой бывает довольно резка. Узкие жильные трещинки, которые проходят через колчедан или соседнюю с ним породу, часто содержат свинцовый блеск и цинковую обманку и указывают этим на связь этих месторождений с гидротермальными сульфидными жилами. В колчедане почти всегда содержится медь, часто в них находят так же довольно значительные количества цинка, а иногда и свинца. Колчеданные месторождения Авока в Ирландии содержат местами не менее 13% Pb + Zn.

Раньше все эти массы считались имеющими осадочное происхождение. И. Г. Л. Фогт высказал мнение об их магматическом происхождении. Он считал, что они являются миграциями отделившихся от магмы в жидком состоянии сульфидов, которые вторглись между сланцами в виде интрузивных залежей чистых сульфидных расплавов, совершенно так же, как и обычные изверженные породы. То обстоятельство, что месторождения колчеданов, по

крайней мере скандинавские, всегда бывают ассоциированы с сланцеватыми габбровыми породами и с их метаморфическими перекристаллизациями, подкрепляло его в этом мнении. Но между магматически дифференцированными залежами никелево-магнитных колчеданов и месторождениями интрузивной колчеданной группы существует два основных различия. Интрузивная колчеданная группа содержит всегда серный, а не магнитный колчедан и никогда не имеет сколько-нибудь значительного содержания никеля. Микроскопическое изучение колчеданных месторождений и макроскопические исследования отдельных его частей приводят каждый раз к убеждению, что в образовании этих месторождений важную роль играли метасоматические замещения. Происхождение колчеданных месторождений далеко неодинаково. О. Фалькенберг (O. Falkenberg),[1] который их классифицировал, прямо определяет, например, месторождения Мельдален (Meldalen) и Фольдален (Foldalen) как примагматические жильные месторождения. Ст. Фосли (St. Foslie)[2] тоже подчеркнул разнородность колчеданных месторождений. Самым интересным интрузивным колчеданным месторождением Германии является месторождение Клингенберг-Грасслитц (Klingenberg-Graβlitz) в западных Рудных горах. Оно тоже, повидимому, представляет собою скорее гидрометасоматическое замещение и импрегнацию расслоений, благодаря движению горных пород сланцевой зоны, чем магматическую интрузию.

И все же большей частью существует известная связь между плотными месторождениями колчеданов и основными изверженными породами. В районе большого месторождения никелево-магнитного колчедана Седбери, часто встречаются отдельные месторождения, которые содержат серный колчедан со свинцовым блеском и цинковой обманкой и очень напоминают некоторые особенности колчеданных месторождений, относимых к «интрузивным», поэтому мы не ошибемся, если мы примем, что растворы, которые в результате метасоматических замещений образовали плотные залежи колчедана, мигрировали не как обычные гидротермальные жильные растворы из гранитов и диоритов, но что они произошли из богатых сульфидами основных магм. Может быть, они являются даже экгалятивным дифференциационным отщеплением масс никелево-магнитных колчеданов, которые сами отделились магматически из габбровой магмы. Но при рассмотрении этой группы месторождений, генетическое объяснение которой чрезвычайно сложно, никогда не нужно забывать, что мы можем иметь дело с метармофически измененным, первоначально осадочным колчеданным месторождением типа Мегген (Meggen) (см. ниже).

Сравнительно плотные массы колчедана могут также образовываться в области контакта гранитных пород, как замещения известняка или легко разложимых силикатных пород. Такие место-

[1] O. Falkenberg. Geol. petrogr. Beschreibung einiger südnorweg. Kiesvorkommen. Diss. T. Hochsch. Berlin 1913.

[2] Steinar Foslie. Norges Svovelkiesforekomster. Norges Geol. Undersök. Nr. 127.

рождения состоят, обычно, из магнитного колчедана, который, благодаря низкому содержанию серы, не применяется для получения серы, тем более, что он сам по себе не обжигается, а требует добавочного нагревания топливом. Такие контактные магнитные колчеданы имеют только в том случае промышленное значение, если они, кроме Fe и S, содержат еще какой-нибудь полезный элемент, например, медь или один из благородных металлов. К этой группе гранитных контактных месторождений колчедана, а не к «интрузивным месторождениям колчедана» относится вызвавшее большие научные споры небольшое германское месторождение у Зильберберга, близ Боденмайс.

В области вулканических минеральных парагенезисов очень часто происходит образование свободной серы. Это кажется странным, если принять во внимание непосредственное соприкосновение с воздухом и высокую температуру большинства вулканических эксгаляций. Причина такого образования лежит в бурном стремлении к окислению всех выделяющихся эксгаляций, особенно потребность в кислороде паров хлорного железа, которое превращается в окись железа, поэтому, обладая более слабой потребностью в окислении, сера должна оставаться позади. Вулканические отложения серы в кратерах вулканов являются всегда временными образованиями и служат лишь очень скромными источниками добычи. В кратерах вулканов Японии и Мексики собирают немного серы, которая поступает затем в розничную продажу.

При выветривании содержащаяся во всех сульфидах сера всегда образует серную кислоту и сульфаты тяжелых металлов, но из этих последних переходит вскоре в соединения со щелочами, с известью или с магнием. Тяжелые металлы остаются тогда в виде окислов, или, если в окружающих породах имеется достаточное количество углекислоты, в виде карбонатов. Только при наличии совершенно особых условий в зоне цементации может выделяться свободная сера. Интересный случай такого рода был описан Вурмом (Wurm) [1].

Легкая растворимость сульфатов обусловливает их осаждение исключительно в химических осадках. В области механического осаждения сера неизвестна (исключая ничтожные количества россыпей киновари, сравни стр. 282). Наиболее трудно растворимым, после барита, сульфатом является ангидрит, который отлагается в большинстве нормальных месторождений каменной соли, большею частью даже как первое выделение, еще до каменной соли. В основном, после каменной соли, т. е. вместе с каменной солью или непосредственно перед ней выделяются сульфаты магния и кали-магния, а именно кизерит ($MgSO_4 . H_2O$), каинит ($MgSO_4 . KCl$) и полигалит ($2CaSO_4 \cdot K_2Mg(SO_4)_2 + H_2O$). Во внутренних озерах соотношение между ионами серной кислоты и хлора бывает часто настолько сдвинуто в сторону первой, что наряду с хлористым нат-

[1] A. Wurm. Über ein grosses Schwefelvorkommen als Neubildung in der Zementationszone u. s. w. Z. f. pr. Geol. 1927, S. 129.

ром выделяется также и сульфат натрия и притом в безводной форме в виде глауберита ($Na_2SO_4 . CaSO_4$) или, при недостаточном количестве кальция, в водной форме глауберовой соли $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

Из концентрированных рассолов высыхающих соляных озер сульфат кальция выделяется большею частью первично, в виде безводной соли — ангидрита, который лишь позднее, если он задерживается некоторое время близ поверхности, при соприкосновении с пресной водой, при присоединении воды переходит в гипс. Первичный гипс всегда является выделением, образующимся только при испарении содержащих сульфат извести просачивающихся вод.

Использование серы, содержащейся в сульфатах, для получения серы и производства серной кислоты невыгодно. Под давлением недостатка в сырье, во время войны, некоторое время серу, а затем серную кислоту получали путем восстановления антидрита каменным углем до образования сернистого кальция, из которого затем получали сероводород, а этот последний сжигали полностью в двуокись серы или, частично, получая воду и свободную серу. После того, как снова появилась возможность импорта иностранного продукта, особенно американской сырой серы, этот сложный процесс оказался совершенно нерентабельным. Однако, еще и теперь ангидрит косвенно используется как сырье для получения серной кислоты (путем превращения при помощи соответственного процесса сульфата извести, вместе с полученным синтетически аммиаком, в сульфат аммония). Для химических процессов, в которых требуется применение сернистого кальция, в технике употребляют, конечно, всегда восстановленный углем ангидрит.

Восстановление ангидрита до получения серы, при одновременном образовании $CaCO_3$ (которое как искусственный процесс оказалось невыгодным) часто проводится самой природой. Битуминозные ангидриты очень распространены и в них, особенно при их превращении в гипс, легко образуется свободная сера. Битум или, вернее, содержащийся в нем углерод восстанавливают ангидрит в сернистый кальций, а образующаяся при этом углекислота разлагает образовавшийся сернистый кальций на карбонат кальция и свободную серу.[1]

$$2CaSO_4 + 2C + H_2O = Ca(SH)_2 + CaCO_3 + CO_2$$

$$5CO_2 + 3Ca(SH)_2 + 2CaSO_4 + 3H_2O = 5CaCO_3 + 8S + 6H_2O.$$

Сера, содержащаяся в гипсе соляных штоков, образует на юге США величайшие в мире месторождения самородной серы.

Сульфаты могут восстанавливаться еще в растворе, если в водном растворителе, благодаря гниению органических веществ, образуются условия, благоприятные для интенсивного восстановления. Такое восстановление происходит особенно легко, если в растворе

[1] G. Berg. Die Bildung von Schwefel in Gips. Z.f. pr. Geol. 1917, H. 11/12.

присутствуют тяжелые металлы, которые могут образовывать с выделяющимся в начале сероводородом нерастворимые сульфиды. В громадном большинстве случаев таким тяжелым металлом является железо, и образуются, следовательно, осадки серного колчедана или, сильно перемешанные с кристаллами серного колчедана, битуминозные или углистые осадки, так называемые квасцовые сланцы. Раньше из этих сланцев, путем обжига и выщелачивания, получали квасцы. При недостатке содержания алюминия, способного извлекаться, могут образовываться сланцы, из которых прежде добывали «купоросное масло», производство которого является старейшим техническим способом получения серной кислоты. Если в растворе, вместе с железом, содержатся еще и другие тяжелые металлы, то они, конечно, тоже входят в квасцовые сланцы или в осадочные серные колчеданы, как мы это видим на примере содержания цинка в Меггенском колчеданном месторождении и образования медистых сланцев, в которых медь содержится первично в виде пестрой медной руды (Cu_5FeS_4), т. е. в виде сульфида меди и *железа*.

При очень интенсивном восстановлении из сульфатов, даже без присутствия тяжелого металла, может образовываться сероводород, а из этого последнего в результате неполного окисления, свободная сера. Происходит, следовательно, процесс, очень похожий на тот, который мы можем наблюдать в гипсовой шляпе соляных месторождений. В большинстве случаев в этом процессе участвуют бактерии; при этом существуют такие, которые удовлетворяют свою потребность в кислороде восстановлением иона сульфата в сероводород и другие, которые отнимают серу у сероводорода и накапливают ее в своей протоплазме в виде маленьких маслянистых капель. Г. Шнейдерхен [1] рассматривает крошечные округлые агрегаты мельчайших шариков серного колчедана как измененные серобактерии. Другие исследователи считают эти образования мельчайшими неорганическими конкрециями. Здесь мы снова видим, что жизненный процесс не вызывает геохимический процесс, но включается в него, так сказать, паразитически и благодаря силе своего распространения совершенно вытесняет, возможный сам по себе, неорганический ход того же процесса.

Залежи серы в пластах осадочных пород сопровождаются, конечно, всегда битумами и кристаллизацией сульфатов. В отношении сульфатов только не всегда можно установить, насколько они являются первичными отложениями не расщепленных остатков иона сульфата, и насколько они вызваны следами вторичного окисления серы и соединением образовавшейся серной кислоты со щелочами и щелочными землями окружающих пород. Бросается в глаза сильное распространение в таких месторождениях серы сульфата стронция, которое объясняется, повидимому, действием вторичного окисления. Небольшое количество образующейся серной

[1] H. Schneiderhöhn. Chalkographische Untersuchung der Mansfelder Kupferschiefers. N. Jahrb. f. Min., Beil, Bd. **47**, 1.

кислоты растворяет в первую очередь незначительное содержание стронция из соседних мергелистых пород. Или, вернее, содержащаяся в порах горной породы вода содержит в растворе $CaH_2(CO_3)_2$ и $SrH_2(CO_3)_2$, из которых при воздействии незначительного количества серной кислоты, в первую очередь образуется более трудно растворимый сульфат стронция.

В областях образования богатых организмами осадков пользуются известностью, часто очень мощные, илистые источники сероводорода, H_2S которых частично образуется из расщепляющихся белковых веществ, а в значительной части, вероятно, также и благодаря восстановлению сопровождающих сульфатных растворов.

Месторождения серы и колчедана

Месторождения серы. Существует, собственно, только два больших месторождения серы, имеющие мировое значение, одно из них находится в Техасе, другое — в Сицилии. Оба они долго боролись за господство на мировом рынке, которое в настоящее время безусловно принадлежит Техасу. Месторождения серы Техаса и Луизианы расположены в части больших штокообразных соляных массивов, «соляных куполов» (см. стр. 125), в области северного побережья Мексиканского залива. Эти соляные купола замыкаются сверху очень мощным остатком выщелачивания, так называемым caprock, который в верхней своей части состоит из чистого доломита, а в нижней — из гипса, с небольшим количеством доломита. Средние его части, в которых количество гипса все уменьшается, содержат месторождения серы. Самый caprock залегает часто под молодыми, еще не проткнутыми соляным штоком, пластами, имеющими несколько сот метров мощности. Средняя мощность сероносных зон caprock равна 25—30 *м*, но по направлению к краям купола уменьшается. Богатые серой участки содержат 62—98% S. Среднее содержание серы колеблется между 20—60%. При диаметре более крупных куполов в 900—1 200 *м*, запасы одного только такого купола, составляют несколько миллионов тонн (запасы открытого недавно Госкинс Моунд (Hoskins Mound) исчисляются в 5—6 млн. *т*). Интересно высокое содержание полисульфидов в заключенной в caprock воде; нефть месторождений, примыкающих к соляным куполам, содержит тоже не менее 2,75% S. Того огромного значения, которое эти месторождения имеют в настоящее время, они достигли только после того, как к их разработке стали применять совершенно своеобразный метод. На месте серного месторождения закладывается буровая скважина, в которую вводятся три трубы, входящие концентрически одна в другую. Через первую из этих труб в буровую скважину выпускают перегретую воду, которая расплавляет серу, через вторую (среднюю) трубу вводят сжатый воздух, который смешивается с расплавленной серой и заставляет ее вытекать через третью (внутреннюю) трубу. Расплавленную серу отводят в огромные, образованные досчатыми стенами бассейны 15—20 *м* высоты и 80—100 *м* в длину и ширину.

Здесь сера застывает в глыбу, которую можно затем разрабатывать карьерным способом. Одна только скважина может дать до 60 000 *т* серы.

Месторождения серы Сицилии расположены к северу от портового города Джирдженти (Girgenti), в середине острова. Район серных месторождений имеет 160 *км* в длину и 90 *км* в ширину. Все отдельные месторождения принадлежат одному и тому же горизонту и образуют отдельные бассейны диаметром от 3 до 20 *км*. Сероносные пласты являются верхнемиоценовыми осадочными породами, содержащими гипс. Насколько сера осадилась первично и насколько образовалась в результате восстановления из гипса, еще не выяснено. По всей вероятности здесь происходили оба эти восстанавливающие сульфат процесса: один из них во время седиментации, а другой — вскоре после нее. Сероносный пласт достигает 35 *м* мощности, но большею частью он значительно меньше. Начиная от 1,5 *м* пласты считаются годными для разработки. Как и во всех осадочных месторождениях, сера перемешана здесь с мергелистыми и гипсово-мергелистыми осадками, и образует лишь близко лежащие прослоечки и узлы в осадочной породе. Среднее содержание серы равно 24%, оно достигает местами 40%, и разработка месторождения рентабельна вплоть до 8% содержания серы. Общие запасы серы в Сицилии оцениваются в 65 млн. *т*. Верхний миоцен содержит и в других местах Италии месторождения серы, в провинции Сиена, в Маркен (Marken) и в Романье (Romagna), в Кампаньи и в Калабрии. Все эти месторождения незначительны.

Из других месторождений серы упомянем здесь только месторождения Верхней Силезии и Галиции, потому что они частично расположены на территории Германии, а раньше принадлежали ей в большей своей части. При 0,5—7 *м* мощности и 5—8% серы (богатая руда до 30%) первое из них оказалось не стоящим разработки. Расположенное в том же горизонте, месторождение Свощовице (Swoszowice), состоящее из трех отдельных слоев с 10—14% S, тоже не имеет промышленного значения, поэтому в 1926/27 отчетном году Германией было ввезено 87 000 *т* серы из Америки и 5 700 *т* из Сицилии. В Испании месторождения серы разрабатываются на юго-востоке страны близ Лорка (Lorca). В Чили и в Японии тоже имеются, частью вулканические, частью осадочные месторождения серы.

Продукция серы (в тыс. *т*)

США	1560	Япония	45
Италия	300	Чили	11
Испания	64		

2. Месторождения колчеданов. Величайшим в мире является серноколчеданный район на севере испанского портового города Хуельва. Самое значительное из всех месторождений — это Рио-Тинто, но вокруг него расположено еще несколько десятков других, годных для разработки колчеданных линз, область распро-

странения которых простирается к западу за границу Португалии, и в общей сложности, занимает площадь 48 *км* длины и 16 *км* ширины. Эти месторождения образуют в филлитовых сланцах кульмского возраста большие, круто стоящие линзы, достигающие часто свыше 1 *км* длины и 30—80 *м* средней и до 180 *м* максимальной ширины. Колчедан добывается большими открытыми разработками. Они представляют собою типичные гидрометасоматические залежи, которые по своим краям часто бывают связаны с соседними породами прожилками и брекчиевыми зонами. Колчедан имеет здесь понижающееся по мере углубления содержание меди, которое на глубине 40 *м* равнялось 4—5%, и все еще составляет 1% на глубине 140 *м*. Непосредственно под железной шляпой расположена чрезвычайно богатая медью зона цементации, мощностью в 1—2 *м*.

После стоящей значительно выше всех других стран продукции серного колчедана Испании, наибольшее значение имеют итальянские месторождения [колчеданный шток Агордо (Agordo), колчеданное месторождение Гиниверт (Ghinivert) и др.]. По количеству продукции к итальянским месторождениям приближаются скандинавские, которые образуют залежи и своеобразные линейнообразные тела (имеющие в разрезе форму линз и значительную длину) в филлитовых слюдяных сланцах и в хлоритовых сланцах. Из норвежских месторождений следует отметить Рёрос (Röros), Леккен (Lökken), Фольдален (Foldalen), Боссмо (Bossmo), Стордё (Stordö), Каллингдаль (Kallingdal) и Бьеркесен (Björkassen), а из шведских — Сулительма (Sylitelma) и Фалун.

Количество колчеданных месторождений Северной Америки довольно велико, но ни одно из них не имеет особенно большого значения. Все они расположены на востоке, в областях распространения филлитовых сланцев, в штатах Нью-Йорк, Нью-Гэмпшайр и Виргиния. Франция имеет значительные месторождения колчеданов близ Сен Бел (Sain Bel) и Шесси (Chessy), некоторое значение имеют и Кипрские месторождения.

Из германских месторождений назовем прежде других Мегген на Ленне (Lenne). Оно залегает согласно в мульде на границе среднего и верхнего девона. На дне этой мульды пласты залегают плоско, а по краям круто и даже несколько опрокинуты. Месторождение представляет собою залежь плотного колчедана с 34% S и 8% Zn. Мощность ее равна 3—6 *м*, а занимаемая площадь нескольким квадратным километрам. Колчедан окрашен битумами в темносерый цвет. На юге и на востоке месторождение переходит в залежь битуминозного тяжелого шпата. Граница между колчеданом и тяжелым шпатом проходит не вертикально, но вкось через месторождение и притом так, что колчедан выклинивается в лежачем боку, а тяжелый шпат появляется сначала в виде желваков и переходит затем в становящуюся все более мощной залежь в висячем боку. Шмидту[1] удалось установить, что поверхности тяжелого

[1] W. E. Schmidt. Über die Entstehung und die Tektonik des Lagers von Meggen. Preuss. Geol. L-Anst. 11, 23, 1918.

шпата соответствуют внешним, а поверхности колчедана — внутренним частям прежнего седиментационного бассейна. Из этого он заключает, что тяжелый шпат отлагался у проветриваемого края лагуны, у которого сера содержалась в виде иона SO_4. Здесь выделился нерастворимый $BaSO_4$, а растворимое $FeSO_4$ осталось в растворе. Во внутренних и более глубоких частях бассейна преобладал, напротив, ион HS. Здесь выделялось нерастворимое FeS_2, а $Ba(HS)_2$ оставался в растворе. О причинах высокой концентрации Ba в бассейне Мегтенского моря мы еще ничего не знаем, но, повидимому, источником его являются большие количества залегающих в среднем девоне девонских диабазов и кератофиров. Серный колчедан добывается в Германии, кроме Мегтена, еще и в гораздо более богатом свинцом, цинком и медью месторождении Раммельсберга. Несколько небольших колчеданных штоков и многочисленные сульфидные жилы дают серный колчедан в качестве побочного продукта.

Продукция серного колчедана в 1924 г. (в тыс. *т*):

Испания	2200	США	163
Италия	490	Германия	160
Скандинавия[1]	469	Кипр	141
Франция	183	Прочие страны	100

9. Селен и теллур

Оба редких элемента — селен и теллур — появляются в поле зрения геохимии только, так сказать, мимолетно. Мы ничего не знаем об их распространении в железном ядре или в окисносульфидной оболочке. Мы не встречаем их в сульфидах первичной кристаллизации или ранних магматических выделений. В главной кристаллизации их несомненно нет, и мы находим их только в остаточной кристаллизации, где они встречаются в гидротермальных парагенезисах минералов. Что происходит с обычно незначительным содержанием селена и теллура во время выветривания неизвестно. Очень вероятно, что образуются селеновокислые, а, возможно, и теллуровокислые соли, которые, однако, в природе еще неизвестны и которые, очевидно, скрыты в сульфатах химических осадков. Мы знаем только, что там, где в восстановительной атмосфере выделяются, в виде химических осадков, сульфиды, вместе с ними выпадает и селен. Он был, например, обнаружен в сульфидных рудах медистого сланца.

Незначительные количества селенидов встречаются часто в виде изоморфных примесей в сульфидах, а теллур в виде таких примесей не встречается.

Довольно значительные концентрации селена, которые позволяют им даже образовывать самостоятельные минералы, бывают часто связаны со свинцом и с висмутом, а теллура преимущественно, с золотом.

[1] Норвегия 409, Швеция 60.

Теллуристое золото встречается как в плутонических, так и в вулканических месторождениях золота, но во всяком случае в значительно большем количестве в последних. В более древних кварцевых жилах теллуристое золото является исключением, а в молодых — золото-серебряных жилах — почти правилом. К вулканическим, богатым теллуром золотым жилам относятся, например, жилы Зибенбюргена и Кришиль Крик, а к плутоническим — золотые жилы Западной Австралии.

Важнейшими рудами теллура являются: сильванит $(AuAg)Te_2$ (монокл), калаверит $AuTe_2$, гессит Ag_2Te, креннерит $(AuAg)Te_2$ (ромб.), петцит $(AgAu)Te_2$, колорадоит $HgTe$.

Они являются, следовательно, всегда теллуридами благородных металлов, к которым до известной степени можно причислить и Hg. Очень редко теллур бывает связан со свинцом (алтаит PbTe). В некоторых вулканических золото-серебряных жилах как редкость встречается теллуристый висмут.

Почти все теллуристые золотые руды содержат селен, встречаются также, правда как редкость, чистые селенисто-золотые руды без теллура. К последним относится интересная золотая руда из Редьянг Лебонг на Суматре. Но селенистая золотая руда настолько тонко распределена там в тонко волокнистом кварце, что установить минералогическую природу этой руды невозможно. Особенно богаты селеном еще и вулканические золотосодержащие серебряные жилы Тонопах в Неваде. К содержащим селен золотым рудам можно отнести золотые руды месторождения Фалун в Швеции, в которых встречается не только селенистое золото, но и селенистый висмут.

Нахождение селенисто-свинцовых и селенисто-висмутовых руд не связано ни с какими ясно заметными законами. Богатые селеном свинцовые руды встречаются, например, часто в Гарце (Тилькероде, Цорге, Клаусталь, Лербах). В Лербахе наряду с селенистым свинцом встречается также и селенистая медь, а в Тилькероде — селенистое серебро. Селенисто-висмутовый блеск впервые был описан из Гуанаюато (Guanajuato) в Мексике, а недавно он был найден также и в Гарце.

Селеноносные свинцоворудные жилы Гарца не обнаруживают никаких особенностей. Они несколько более удалены от магмы, чем большая масса свинцовых жил этого района. Соответственно с его близким родством с серой, селен встречается иногда в отложениях вулканических фумарол и тогда сера в них бывает окрашена в интенсивно красный цвет. Интересно сравнительно высокое содержание селена в некоторых коксах. (Иоркширский кокс содержит 0,015% Se). Повидимому, селен может входить как заместитель серы также и в органические соединения.

Источником для технического получения теллура служат золотые теллуристые руды. Для получения селена нет необходимости прибегать к очень редким месторождениям селенистого свинца. Хотя селен и добывают из руд Тонопах и Редьянг-Лебонг, но главная его масса получается из таких руд, которые содержат селен

скрытым в сере, т. е. в минимальном, едва определимом количестве, вместе с серой. Такими рудами бывают, большею частью, пириты, которые содержат часто следы селена, хотя бы даже всего 0,005% Se. При обжиге таких колчеданов, наряду с SO_2, образуется, конечно, также и SeO_2. Но в свинцовой камере оба эти газа вступают во взаимную реакцию по формуле $2SO_2 + SeO_2 = 2SO_3 + Se$. Селен, следовательно, выпадает и скопляется в илах свинцовых камер. Пирит, содержащий 0,005%, дает ил с 6—7% Se; из этого ила без труда извлекается селен.

То обстоятельство, что в громадном большинстве случаев селен бывает скрыт в сульфидах и лишь в виде исключений концентрируется до некоторой степени в форме месторождений, в то время как теллур образует самостоятельные минералы и концентрируется в определенных месторождениях и притом особенно в месторождениях благородных металлов, совершенно соответствует положению этих элементов в периодической системе, в которой селен ближе примыкает к сере, чем теллур. Радиус иона селена тоже значительно ближе к радиусу иона (двухвалентной отрицательной) серы: S 1,84, Se 1,98, Te 2,21. Скрытый селен распространен, несомненно, гораздо больше, чем самостоятельный селен. Для селена мы принимаем $3 \cdot 10^{-8}$, а для теллура — $6 \cdot 10^{-10}$.

10. Фтор

После бора фтор является наиболее типичным элементом остаточной кристаллизации. В метеоритах, а следовательно, и в железном ядре, его очень редко находили в виде следов, отсутствует он и в окисносульфидной оболочке, а также и в первичной кристаллизации. То обстоятельство, что фтор встречается иногда в апатитовых железных рудах, является доказательством того, что эти магматические железные руды следует рассматривать не просто, как первые выделения, которые отделились в жидком состоянии, как например, титанистый железняк и хромистый железняк, но что и они являются продуктами остаточной кристаллизации, хотя и остаточной кристаллизации такой магмы, которая еще раньше приобрела, в результате диференциации, основной характер. По поводу этого, более принципиального, чем практически важного вопроса, в настоящее время происходит научный спор, между П. Гейером (P. Geijer) и И. Г. Л. Фогтом.[1]

В самом начале главной кристаллизации, т. е. почти еще в первичной кристаллизации, выделяется обычно в виде микроскопически малых, но очень многочисленных кристаллов апатит. Этот апатит представляет собою не простую среднюю фосфорнокальциевую соль, но имеет формулу $Ca_5Cl(PO_4)_3$ или $Ca_5F(PO_4)_3$. Какие из содержащихся в породах апатитов являются фтористыми апатитами, а какие хлористыми, еще неизвестно, так как существует

[1] J. H. L. Vogt. The Genesis of the Iron Ore Deposits of the Kiruna Type. Geol. Fören. Förhand. 1927, p. 153.

очень мало анализов, выделенных из породы микроскопических апатитов. По аналогии с апатитами пневматолитических месторождений мы можем считать, что апатиты гранитных пород будут фтористыми апатитами, а апатиты габбровых пород — хлористыми.

Фтор, содержащийся в тонко распределенных микроскопических апатитах, не является еще концентрацией этого элемента. Такая концентрация начинается только после наступления остаточной кристаллизации. В пегматитах фтористые минералы представлены, как правило, еще очень скудно, хотя существуют уже ясно выраженные фтористые пегматиты. Если не происходит выделения самостоятельных фтористых минералов, то все же кристаллы слюды в пегматитах содержат часто фтор, особенно если это литиевые слюды. Калиевые и литиевые слюды имеют в основном состав $(KH)AlSiO_4$ и $(LiH)AlSiO_4$ и в обеих H может в различной степени замещаться F. Чрезвычайно богаты фтором те, несомненно надкритические остаточные растворы, которые отлагают пегматитоидные (богатые полевыми шпатами) оловорудные жилы. Но лишь небольшая часть фтора отлагается, в виде флюорита и содержащей фтор слюды, в самой жильной трещине. Главная его масса мигрирует в соседнюю породу и вызывает глубокое изменение ее в агрегат фтористых минералов, который мы называем грейзеном. При этом процессе все слюды превращаются, при перекристаллизации, в богатые фтором разности, причем обычно, во вновь образовавшиеся слюды входит много лития. Полевые шпаты соседних пород замещаются топазом $Al_2SiO_4(OHF)_2$. По всей породе распределяются мелкие кристаллики плавикового шпата CaF_2, на образование которого уходит вся известь, содержащаяся в очень незначительном количестве в большинстве соседних гранитных пород. Сохраняется только кварц, и из кварца, топаза, литионита и плавикового шпата образуется совершенно новая порода. Эта порода бывает часто перемешана с оловянной рудой и может иметь в этом случае промышленное значение. Если при контактном метасоматозе, вместе со фтором, из материнской магмы выделяется много кремнекислоты, то из известняков образуются, большей частью, известковые силикаты, которые лишь слабо смешаны с плавиковым шпатом. При недостатке SiO_2 флюоритизируется весь известняк. В богатых магнием карбонатных породах образуется хондродит $[2(Mg,Fe)_2SiO_4 \cdot Mg(F,OH)_2]$.

Содержание фтора в пегматитовых остаточных магмах, а также содержание бора в борных пегматитах, обусловливают высокую молекулярную подвижность магмы, а вместе с ней и склонность к образованию больших кристаллов. Известно, что во второй половине прошлого столетия французским исследователям, а особенно Добрэ (Daubrée) [1], удалось получить синтетически в фтористо-водородной атмосфере большие кристаллы ряда силикатных минералов. С тех пор фтор, бор, а отчасти и хлор, называют во французской литературе «агентами-минерализаторами» (agents mineralisateurs).

[1] Daubrée. Géologie Experimentale. Deutsche Ausgabe von A. Gurlt Braunschweig (Vieweg) 1880.

Вместе с понижением температуры, фтор все чаще и чаще появляется в самих жильных трещинах и образует в них преимущественно плавиковый шпат. Обращает внимание, что в жилах, образовавшихся из очень горячих растворов, флюорит и сульфиды до известной степени избегают друг друга. Кварцевые флюоритовые жилы, которые обнаруживают признаки образования при высокой температуре, обычно бедны рудой, а богатые рудой флюоритовые жилы бывают часто связаны с тяжелым шпатом и подобными ему, ясно выраженными низкотемпературными минералами. Исключением являются вулканические жилы, в которых, как например, в Кримпль Крик, образование флюорита связано со сравнительно сильной рудоносностью, что несомненно представляет собою очень распространенное в вулканических жилах явление «Telescoping». Термальные источники часто содержат, обычно правда очень незначительные, количества фтора.

Отметим еще, что флюорит, образующийся при высокой температуре, обычно мелко кристалличен и имеет характерную темно-фиолетовую, почти непрозрачную, окраску. Красивые, большие, прозрачные, светложелтые, зеленые и светлофиолетовые флюориты происходят обычно из месторождений, образовавшихся при более низкой температуре.

В предыдущем изложении мы отождествляли месторождения элемента фтора с месторождениями плавикового шпата. Это допустимо, конечно, с известными ограничениями. Среди ясно выраженных гидротермальных минералов безраздельное господство принадлежит плавиковому шпату. Но при более высокой температуре, превышающей критическую точку воды, образуются и другие минералы, как мы это видели на примере топазовой и фтористой слюды. Особенно интересно упоминавшееся уже на стр. 172 месторождение криолита Na_3AlF_6, в общем очень редкого минерала, который, однако, близ Ивиттута на западном побережье Гренландии встречается в виде большой штокообразной массы, внутри пегматитового гранита. Криолит, вместе с сопровождающими его минералами (железный шпат и цинковая обманка) представляет собою, вероятно, кристаллизацию из скопления надкритических растворов, является «газовым пузырьком большого масштаба» в этом граните. Близкое родство строения и парагенезиса этого месторождения с огромной «миаролитовой пустотой», подтверждает такое предположение.

Фтор был неоднократно обнаружен и в вулканических эксгаляциях в количествах от 4/10000 до 1/100000 всего количества газа и встречается во многих минеральных источниках. Вода Виши содержит 4,35 *мг* фтора на литр, но, конечно, в этих случаях неизвестно поглощен ли этот элемент ювенильным или же он извлечен из пород, окружающих канал источника.

При выветривании фтористый кальций постепенно, хотя и медленно, переходит в раствор, также вероятно, как и криолит. То количество фтора, которое содержится в силикатах, особенно в слюдах и в топазе, подвергается механическому осаждению. Соответ-

ственно с только местным распространением этих содержащих фтор минералов в механических осадках содержится очень мало фтора.

Элемент фтор, освобождающийся при разложении плавикового шпата, повидимому, вскоре связывается во фтористом натре и совершенно маскируется хлористым натром. И действительно, следы фтора удалось обнаружить в воде океанов — по Карно (Carnot),[1] содержание фтора должно быть не менее 0,8 *мг* на куб. метр. Растворенный в морской воде фтор обнаруживается в накипи, образующейся в котлах океанских пароходов. Но этот элемент поразительным образом совершенно отсутствует в отложениях морских солей. Возможно, что незначительная его часть все же скрыта в каменной соли. Главная его масса входит, может быть, в никогда не кристаллизующиеся, богатые магнием остаточные растворы. Часть его еще раньше поглощается органическими существами и снова выделяется вместе с $CaCO_3$. В большинстве раковин моллюсков можно легко определить присутствие фтора. Сравнительно много фтора содержится в костях высших животных, особенно богаты им зубы, а внешний слой зубной эмали состоит из почти чистого фтористого кальция. Вводится ли этот фтор в организм вместе с поваренной солью или же он содержится в растительной пище, хорошо еще не выяснено. Так как растения извлекают необходимый им фосфор из апатита, содержащегося в почве, образовавшейся в результате разложения горных пород, и так как этот апатит обычно является фтористым апатитом, то можно допустить, что высшие животные получают фтор окольным путем через растения.

Месторождения плавикового шпата

Для технического получения фтора и его соединений значение имеет только плавиковый шпат. В Гренландии добывается, правда, еще и криолит, но он употребляется для совершенно специальных целей (добавка при электролизе глинозема для получения Al и производства молочного стекла). Только незначительная часть плавикового шпата служит для получения фтора, плавиковой кислоты[2] и кремнефтористо-водородной кислоты.

Важнейшим применением плавикового шпата является, как показывает его название, использование его в качестве флюса для разжижения металлургических силикатных шлаков. 78% американского потребления шлаков падает на сталеварные заводы, 3% на электрические доменные печи, 2% на литейные заводы и 17% на все другие виды промышленности. Из этих других видов важней-

---

[1] A. Carnot. Sur les variation observées dans les compositions des phosphates. Ann. d. mines, Ser. 9, t. 10, p. 175, 1896.

[2] Большая часть применяемой в технике фтористоводородной кислоты употребляется для травления стекла. Для этой цели кислота не получается предварительно, но используется в момент образования (in statu nascendi), причем стекло подвергают действию газов, развивающихся при смешении плавикового шпата и серной кислоты.

шим является стекольная промышленность, которая применяет плавиковый шпат как для травления, так и в виде незначительных добавок к расплаву.

Технически полезными месторождениями плавикового шпата являются всегда жилы или тесно связанные с жильными трещинами замещения, которые встречаются всегда в сравнительно древних породах, обычно в кристаллических сланцах. Во главе стран, добывающих плавиковый шпат, стоит Германия, продукция которой значительно превышает внутреннее потребление и которая, поэтому, экспортирует значительные количества этого минерала. США, которые добывают наибольшее количество плавикового шпата, могут удовлетворить этой добычей всего 62% своей потребности и принуждены ввозить остальные 38%, из которых почти половина приходится на долю Германии.

Германские месторождения плавикового шпата расположены в восточной Баварии — Оберпфальц (Oberpfalz), Верхняя Франкония (Oberfranken) и Баварский лес (Bayirischer Wald) в Шварцвальде, Гарце, Тюрингенском лесу (Thüringer Wald) и в Восточных Рудных горах. Значительная часть германских плавиковошпатовых рудников обязана своим происхождением старым рудным разработкам, которые первоначально были заложены для добычи небольшого количества, связанных с плавиковым шпатом руд, а впоследствии разрабатывались исключительно на плавиковый шпат. Очень часто вместе с плавиковым шпатом встречается и тяжелый шпат, который иногда добывается попутно как годный для продажи продукт, но никогда не имеет того качества, которым отличается материал из хороших рудников тяжелого шпата. Наиболее распространенной примесью является кварц, иногда окиси железа или марганца. Редко вся жила бывает годной для разработки, а чаще внутри жилы имеются отдельные, более или менее крупные части плавикового шпата, имеющие около 10—12 *м* в длину и глубину.

Важнейшие плавиковошпатовые жилы Оберпфальца расположены недалеко от Вёльзендорфа (Wölsendorf). Часть плавикового шпата имеет темнофиолетовую окраску и, при разрабатывании издает неприятный запах (фтор? углеводород?). Такой плавиковый шпат называют «вонючим плавиком». Окружающая порода здесь, как и во многих других плавиковошпатовых районах, чрезвычайно сильно разложена по соседству с жилами. Железные минералы превращены в нонтронит ($FeHSiO_4$), а полевошпатовые минералы — в каолин. Отмученные массы этих разложившихся соседних пород образуют иногда поблизости отложения каолина и огнеупорной глины.

Сходны с только что описанными также и жилы Шварцвальда, близ Оберкирха и в долине Эйнбахталь (Einbachthal), которые, однако, никогда не бывают темнофиолетовыми, но напротив, содержат совсем светлый, часто даже совершенно бесцветный, прозрачный плавиковый шпат. В Тюрингенском лесу встречаются довольно крупные месторождения плавикового шпата в разрабатываемых

главным образом на тяжелый шпат жилах близ Гергесфогтей (Hergesvogtei) и других мест.

Здесь встречаются также и чистые жилы плавикового шпата (горнопромышленное общество «Фтор»). Большая жила Флосберга (Flossberggang) близ Ильменау, на которой расположено несколько рудников, достигает 10 *м* мощности. Она расположена не в кристаллических сланцах, но в красном лежне и подтверждает этим послеварисцийский возраст тюрингенских жил плавикового и тяжелого шпата, который вытекает хотя бы из тесной связи, существующей между жилами плавикового шпата и сравнительно молодыми краевыми трещинами горного массива. Самый значительный плавиковошпатовый рудник находится в южном Гарце близ Штольберга (Stolberg) и разрабатывает жилы, которые тянутся параллельно краевой трещине Гарца. Мощности, превышающие 10 *м*, часто наблюдаются в этом районе. Незначительное количество примешивающейся руды является здесь не свинцово-цинковой, но медной рудой.

Англия долгое время стояла во главе продукции плавикового шпата. Этот последний добывается там из жил и метасоматических масс в утлистом известняке, которые находятся в тесной генетической связи со свинцово-цинковыми рудами Дербишайра (Derbyshire).

В США важнейшими местами добычи являются Кентуки и Иллинойс. В Иллинойсе плавиковый шпат встречается в трещинах каменноугольного известняка и меньше связан с тяжелым, чем с известковым шпатом, который часто замещается плавиковым шпатом и, следовательно, старше этого последнего. Самые большие жилы имеют до 1 200 *м* длины и 3—3½, местами 7 *м*, мощности. В Кентуки условия совершенно аналогичны, но плавиковый шпат встречается здесь не только в жилах, но и метасоматических замещениях, а также в качестве цемента тектонической брекчии. Однако, все эти три типа принадлежат к одному и тому же минералообразующему процессу и переходят один в другой. Здесь тоже известковый шпат является главным сопровождающим минералом, но в Кентуки встречаются также переходы от плавиковошпатовых к тяжелошпатовым жилам.

Интересно нахождение довольно значительных количеств плавикового шпата близ Гуадальказара (Guadalcazar) в Мексике, во внешней части зоны контакта, вызванного интрузивной массой в меловом известняке. Здесь плавиковый шпат ассоциируется с ртутными рудами и сурьмяным блеском, что служит доказательством его сравнительно апомагматически-гидротермального, а не пневматолитического происхождения. В Амурской области в Сибири тоже наблюдался парагенезис плавикового шпата и сурьмяного блеска.

Продукция плавикового шпата в 1924 г. (в тыс. *т*)

США	112	Франция	10
Англия	50	Италия	7
Германия	50	Австралия	2
Южная Африка	11	Все другие страны меньше	1 000 *т*

11. Хлор

Хлор, так же как и фтор, является элементом остаточной кристаллизации. В метеоритах он, *как правило*, не встречается, но некоторые метеориты обнаруживают, и притом поразительно высокое, содержание хлора. Так в метеорите из Браунау содержание хлора равно 2,07%, а в метеорите из Лайм Крик (Lime Creek) 1,48%. Однако, мало вероятно, чтобы содержание хлора в метеорном железе было действительно первичным, возможно, что он был привнесен в метеориты при их длительном лежании в земле. По крайней мере мы можем считать, что железное ядро земли практически свободно от хлора, так же как и окисносульфидная оболочка. Что касается до первичной и главной кристаллизаций, то к хлору можно отнести все то, что было сказано на стр. 390 о фторе. На границе первичной и главной кристаллизаций выделяется в большом количестве, хотя и в виде мельчайших кристалликов, апатит, который в основных породах бывает обычно хлористым апатитом. Но то количество хлора, которое выделяется таким образом, принудительно связано с содержащимся в магме фосфором. Соответственно с формулой апатита $CaCl(PO_4)_3$, на каждые 3 атома фосфора приходится 1 атом хлора. Таким образом, значительное количество свободного хлора остается обычно к началу остаточной кристаллизации. Если миграция остаточных растворов встречает препятствие и обусловливает избыток щелочей в породе, мы находим хлор в конце главной кристаллизации совершенно так же, как серу в гаюине и нозеане (сравни стр. 379), в совершенно аналогично построенном химически, содалите ($3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$).

Избыток содержания хлора мы находим потом в пегматитовых жилах, но характерным образом, только в пегматитах совершенно свободных от фтора основных магм. Габбровые пегматиты содержат большие количества апатита, который, в этом случае, всегда является хлористым апатитом и, что еще более характерно, окружающая порода бывает, близ этих пегматитоидных апатитовых жил, скаполитизирована. Но превращение полевошпатовой породы в скаполит совершенно аналогично превращению в топаз, с тою только разницей, что в первом случае происходит привнос хлора, а во втором — фтора.[1]

В гидротермальных парагенезисах мы хлора не встречаем. Это происходит, вероятно, не потому, что хлор не содержался в отлагающих сульфиды растворах, а потому, что он образует вскоре, с содержащимся в растворах натрием, легко растворимый хлористый натр, и в такой форме, конечно, нигде не выкристаллизовывается. Если в растворе нет заранее достаточного количества натрия, то этот металл тотчас же доставляется путем разложения

[1] Другой аналогией является то, что гранитные пегматиты часто содержат SnO_2, а габбровые пегматиты всегда содержат много TiO_2. Вместо слюд гранитных пегматитов в габбровых пегматитах встречаются пироксены, особенно энстатит.

наиболее распространенного в окружающей породе минерала — известково-натриевого полевого шпата.

То, что хлор действительно в изобилии содержится в легколетучих составных частях магмы, доказывается содержанием хлора в большинстве вулканических эксталяций, в которых, обычно, можно установить много HCl, и которые отлагают обильные сублиматы $FeCl_3$.

Мы с уверенностью можем допустить, что глубинные породы тоже выделяют большие массы хлора, которые, однако, при понижении температуры, переходят в виде NaCl в растворы и тогда их нельзя отличить уже от растворов поваренной соли, образующихся при выветривании. Хотя Гаррассовиц [1] и указал, совершенно основательно на то, что соляные источники, даже теплые и содержащие углекислоту, по своему положению почти всегда бывают связаны с возможным распространением на глубине залежей соли, и что содержащаяся в них поваренная соль не ювенильна, но имеет вторичное происхождение. Однако, *возможность* ювенильного содержания хлористого натра в магматогенных термах безусловно существует. Если мы допустим, что соль, содержащаяся в морской воде, скопилась в течение значительных геологических периодов, то мы должны также допустить длительный привнос Cl вулканами, так как незначительного содержания хлора в хлористых апатитах было бы далеко недостаточно, чтобы связать весь Na, фактически содержащийся в воде океанов, с Cl. Так как несомненно, что в результате выветривания известково-натриевых полевых шпатов из силиката ежегодно освобождается значительное количество натрия, то в гидросферу ежегодно должны также вноситься значительные количества хлора. Этот хлор вносится с суши вулканами, но, весьма вероятно, также и в большом количестве эксталяциями больших подводных излияний базальтов, которые, как основные породы, содержат в качестве важнейшего галоидного элемента не фтор, а хлор.

На примере содовых озер, озер содержащих глауберову соль, мы видим, что освобождающийся при выветривании хлор не эквивалентен освобождающемуся одновременно с ним натрию. Кислые породы континентальных глыб дают много натрия и калия, а основные породы подводных излияний — много хлора, и только в море основное количество этих элементов получает возможность к образованию соединений. В этом заключается причина различия состава морской и речной воды не только по количеству, но и по характеру растворенных в ней веществ. Для того количества хлора, которое освобождается при выветривании, всегда находится достаточно щелочей, которые связали бы его в соединениях, а так как калий, как мы уже видели на стр. 129, в значительной степени задерживается органическим миром, то, с самого начала выветривания, геохимия хлора очень тесно связана, в первую оче-

[1] Harrassowitz. Deutsche Kochsalzquellen. Notizbl. Vereins f. Erdkunde in Darmstadt, 1927, S. 233.

редь с геохимией натрия, а затем уже калия. Только в химических осадках высыхающих частей океана мы снова встречаем хлор иначе, чем в ионизированном растворе.

Небольшая особенность геохимии хлора обнаруживается только тогда, когда в засушливых районах грунтовые воды и содержащиеся в них ионы хлора имеют большую концентрацию. Когда в таких районах на поверхность выходят месторождения тяжелых металлов, то могут образовываться, обычно в очень незначительном количестве, хлориды тяжелых металлов. Наиболее распространенными из таких хлоридов тяжелых металлов, которые почти все имеют совершенно тот же парагенезис (железные шляпы месторождений тяжелых металлов преимущественно в засушливых областях) являются: хлористое серебро AgCl, котуннит $PbCl_2$, роговая ртутная руда Hg_2Cl_2. Важными хлорокисями являются матлокит $Pb_2Cl_2O = (PbCl_2 \cdot PbO)$ и атакамит $Cu_2Cl(OH)_3$. Характерно, что многие из этих хлоридов и хлорокисей встречаются также в соляных корках вулканических эксгаляций.

Когда при наличии высокой концентрации соли присутствует аммиак, то легко образуется нашатырь NH_4Cl. Благодаря его расплывчатости этот минерал устойчив только в вулканических эксгаляциях, т. е. при несколько более высокой температуре.

Самостоятельных, технических месторождений хлора не существует, они идентичны с месторождениями соли, так как весь используемый промышленностью хлор добывается из природных хлоридов, содержащихся в этих месторождениях. Соляную кислоту добывают из хлористого магния остаточных рассолов.

12. Бром и иод

Бром и иод — это два таких элемента, которые на протяжении геохимических процессов обнаруживаются лишь очень ненадолго, обычно же они бывают скрыты в хлоридах. Бром, в форме его соединений, содержится даже всегда в виде примеси к соответственным хлоридам, колеблется только процентное содержание этих примесей. Иод чаще встречается самостоятельно, несмотря на свое гораздо меньшее, относительное распространение. Причина этого явления заключается в том (на что указал Герлингер (l. c. стр. 17), что иод играет известную роль в органическом круговороте, благодаря чему он концентрируется в скоплениях животных и растительных организмов и в их производных. Возможность такой концентрации брома отпадает.

В железном ядре, в окисносульфидной оболочке, в силикатной оболочке, в первичной, главной и остаточной кристаллизациях бром и иод присутствуют, насколько мы можем предполагать, в зависимости от содержания в них хлора и от отношения относительного распространения $Cl : Br : J = 310 : 1 : 0{,}0011$.

Это соотношение сохраняется, вероятно, еще и в растворах выветривания. Разделение этих элементов происходит в первый раз во время описанных уже в отношении хлора процессов, происходя-

щих в железной шляпе месторождений тяжелых металлов, особенно в засушливых областях. Серебро обнаруживает относительно более сильное сродство к Br и J чем щелочи, поэтому, если серебро или серебряные руды приходят в соприкосновение с просачивающимися растворами, содержащими бром и иод, то образуется сравнительно много бромистого и иодистого серебра, и, таким образом, при благоприятных условиях может происходить выделение этих элементов в самостоятельных минералах. Бромистое серебро AgBr, эмболит $3AgCl \cdot 2AgBr$, иодистое серебро AgJ и, найденный только однажды, иодобромит $2Ag(ClBr) \cdot AgJ$ являются единственными известными природными бромидами и иодидами.

Благодаря более легкой растворимости бромидов и иодидов в случайных наземных выделениях солей удерживается больше NaCl, чем NaBr и NaJ. В морской воде соотношение Cl : Br : J равно 250 : 1 : 0,0015.

Бром содержится в морской воде в количестве 0,008%. При высыхании замкнутых морских бассейнов бром концентрируется в остаточных рассолах, причем здесь он содержится, повидимому, главным образом в виде $MgBr_2$. Опыты показали, что при кристаллизации солей из морской воды, $^1/_{12}$ всего брома входит изоморфно в каменную соль, а $^{11}/_{12}$ — в калийные соли. Соответственно с этим в калийных солях содержатся уже довольно значительные концентрации брома. Соотношение Cl : Br не равно уже здесь 310 : 1 или 250 : 1, но 150 : 1. Сильвин (KCl), в среднем, несколько богаче бромом, чем карналлит ($KMgCl_3$). Наиболее богат бромом бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Бром всегда стремится входить в последние кристаллизации, или вернее, он насколько возможно дольше сопротивляется выкристаллизовыванию вместе с хлоридами. Согласно с исследованиями Бёке (Boeke) [1], в соляном разрезе содержание брома увеличивается по направлению снизу вверх, хотя и не совсем правильно. Содержание брома было наиболее высоким в исследованном им разрезе случайной залежи карналлита в кизеритовой зоне. Техническое получение брома производится исключительно из карналлита, так как только эту соль подвергают фракционированной кристаллизации для удаления магния, в результате которой получаются конечные рассолы. Получаемые при переработке карналлита искусственные конечные рассолы содержат по Фульда [2] 0,3% Br, который освобождается путем пропускания капель конечного рассола через хлорную атмосферу.

При особых условиях бром может содержаться в растворах хлоридов высыхающих внутренних озер и в минеральных источниках в несколько ином, более или менее благоприятном отношении к хлору, чем в морской воде. В Мертвом море соотношение Cl : Br равно, по Левенгарту (Loewengart) [3] 59 : 1, следовательно, бром

[1] H. E. Boeke. Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide und Jodide. Z. f. Kristallographie 45, 369, 1908.

[2] E. Fulda. Das Vorkommen des Broms in der Natur. Z. medizin. Chem. 1927.

[3] K. Loewengart. Das Tote Meer, seine Entstehung und die Möglichkeit seiner Ausbeutung. Z. f. pr. Geol. 1928, S. 86.

здесь значительно сконцентрирован, хотя, правда, только в нижних слоях воды, в то время как верхний слой беднее бромом. В Средиземном море это соотношение равно 286 : 1, т. е. почти нормально. По своему высокому содержанию брома известно соляное озеро Себкха эль Мелах (Sebkha el Melah) на юге Туниса, из которого во время войны добывали бром, так как западные державы были лишены возможности получения немецкого брома. Среди веществ, растворенных в воде этого озера, кроме брома, содержится еще 19,5% KCl. Содержащие углекислоту солянокислые минеральные источники обычно бедны бромом. Отношение Cl : Br составляет в Висбаденском источнике всего 1 400 : 1, а в воде Раппенауского источника в Вюртемберге даже 450 000 : 1. Собственно соляные источники, напротив, обычно богаты бромом. Особенно богаты бромом, например рассолы Элмена (Elmen) близ Шенебека (Schönebeck), Арнштадта (Arnstadt) в Тюрингии, Ротенфельде (Rotenfelde) близ Оснабрюка и Мюнстера на Штейне (Stein) недалеко от Крейцнаха (Kreuznach). В этом последнем конечный рассол, получаемый при добыче соли, содержит 13,92 *г* Br на 1 *кг* растворенных в нем веществ. Получение брома из остаточных рассолов соляных источников практикуется в США, в Мичигане, Охайо и в Западной Вирджинии. Рассолы калифорнийских солеварен содержат 0,3% Br. Мировая продукция брома составляет, примерно, 2 500 *т*, из которых на долю Германии приходится $^2/_3$, а на долю США $^1/_3$.

Иод содержится в наземных растворах выветривания и в морских солях в таком незначительном количестве, что он нигде не обнаруживается. Несмотря на это, он, как известно, имеет огромное значение для жизненного процесса животных, хотя в распоряжении организма и имеются минимальные количества иода, содержащегося в окружающей среде. Всем известны тяжелые явления кретинизма и вырождения, которые наблюдаются среди населения таких местностей, вода и воздух которых содержат слишком мало иода. Известно также, что минимальных количеств иода достаточно для прекращения этих явлений, например, употребление молока от коров, которым дают лизать соль, содержащую иодистый натр. Количества иода, превышающие несколько миллиграммов и введенные в организм за один прием, тотчас же выделяются через мочу, а особенно через пот и выделения слизистых оболочек. Чрезвычайно интересными исследованиями о распространении и физиологическом действии иода мы обязаны Фелленбергу (v. Fellenberg) [1]. С физиологической точки зрения большое значение имеет не только содержание иода в воде источников, но также и минимальное содержание этого элемента в воздухе. В какой он там содержится форме еще не выяснено, вероятно, в виде свободного иода. На уровне моря это содержание равно 1 γ (= 0,001 *мг* на килограмм воздуха, т. е. содержится в разрежении 1 : 1 000 000 000). По мере увеличения высоты это содержание уменьшается с каждыми

[1] Th. v. Fellenberg. Das Vorkommen, der Kreislauf und der Schtoffwechsel des Jods. Ergebnisse der Physiologie 25, München (J. F. Bergmann) 1926.

700 *м* вдвое (т. е. на высоте 1 400 *м* оно равно ¼ γ, а на высоте 2 100 *м* — ⅛ γ и т. д.)

В калийных солях иод еще можно обнаружить в продуктах последних кристаллизаций: в карналлитах в количестве 0,7—0,9 *мг* и в сильвинах в количестве 0,6 *мг* на 10 *кг* соли. Но содержание в них иода очень колеблется и заключено в виде изоморфной примеси, вероятно скорее в микроскопических включениях рассола, чем в самой соли, что, в несколько меньшей степени, относится и к брому. Особенно богат иодом, повидимому, каинит. Калуша (Kałusz) в Польше (8,7 *мг* на 10 *кг* навески). Но содержание иода во всех калийных солях все еще так незначительно, что техническое получение его из таких месторождений не имеет смысла. Сравнительно богаты иодом хлорсодержащие минералы пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ и скаполит ($3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$). Образец первого из них из Пршибрама (Przibram) содержал 10 *мг/кг*, а образец второго из Пассо Камполунго (Passo Campolungo) — 2,2 *мг/кг*. Поражает содержание иода некоторых медных руд (самородная медь из Корнуэлля) и красная медная руда (Cu_2O) из Бурра-Бурра, в каждой 38 *мг/кг*. Склонность иода к меди объясняется трудной растворимостью иодистой меди.

Иод для технического получения попадает в наше распоряжение окольным путем через органический мир. Почти все ясно выраженные органогенные составные части горных пород обнаруживают заметное содержание иода, особенно же фосфоритовые желваки и битуминозные сланцы, например, сланцы вюртембергского лейаса. До самого последнего времени иод добывался, как известно, исключительно из золы морских водорослей [«Кельп» («Kelp»)], вылавливаемых главным образом у западного берега Ирландии. Органическая масса этих водорослей так богата иодом, что зола их содержит 1,01—1,06% иода, который можно получать путем фракционированной кристаллизации продукта выщелачивания. В золе «кельпа», наряду с иодом, содержится еще 25% KCl в растворимой ее части и 5,5% PbO_5 в нерастворимом остатке.

В последнее время новым источником получения иода стали скопления больших масс органического вещества, в форме месторождений нефти. Было обращено внимание на высокое содержание иода, характеризующее соленые воды, которые в большом количестве приходится невольно добывать из буровых скважин вместе с нефтью. В Нидерландской Индии обрабатываются буровые воды, содержащие в кубическом метре 100—135 *г* иода.

Но в настоящее время важнейшим и почти единственным производителем иода является чилийская селитряная промышленность. Каличе, т. е. землистая соленая масса, из которой выщелачивают селитру, содержит 0,06—0,1%, а в редких случаях и до 2% иода. Высокое содержание иода, связанное содержанием нитрата, говорит, собственно, за органогенное происхождение этих солей, но пока еще неизвестно, откуда в этой отдаленной пустыне, основание которой состоит преимущественно из изверженных пород, могли взяться значительные массы органического вещества. Высказыва-

лась мысль об участии в образовании этих залежей вулканических эксгаляций, но тогда непонятно отсутствие бора и фтора, которые должны были бы обязательно в них присутствовать.

Совместное нахождение в этих месторождениях содержащих иод и нитрат солей объясняется, повидимому, легкой растворимостью обеих этих солей и крайне сухим климатом чилийской пустыни, наиболее сухим из известных на земле. Из просачивающихся сквозь осыпи вод, медленно движущихся по направлению к центральным впадинам, прежде всего выделяются хлориды. Таким образом, происходит относительная концентрация, а благодаря ей, наконец кристаллизация нитратов и обогащение этих последних иодом.

Сгущенный маточный рассол, из которого выкристаллизовывается селитра, имеет следующий состав: 33% H_2O, 28% $NaNO_3$, 11% NaCl, 3% Na_2SO_4, 3% $MgSO_4$, 22% $NaJO_3$.

Мы имеем, следовательно, здесь иод в форме иодата. Кроме того, в чилийских залежах селитры встречаются также, хотя правда очень редко, природный иодат кальция — минерал лаутарит.

Получение иода из селитряных растворов было введено всего несколько лет тому назад, но этот метод завладел уже всей мировой продукцией этого элемента, давая 786 *т* иода ежегодно.

13. Водород

Уже при переходе земли из газообразного в жидкое состояние, а самое позднее в начале застывания, часть водорода должна была скопиться в верхних слоях атмосферы, на высоте более 70 *км* над поверхностью литосферы. Водородный газ находится, конечно, здесь под таким ничтожным давлением и, поэтому, в настолько разреженном состоянии, что, будучи выражен в весовых процентах, составит лишь совершенно ничтожную часть всей земли. Наиболее значительная часть водорода участвует в составе земли в виде воды большею частью в жидком состоянии, образуя океаны, по сравнению с которыми количество воды, содержащейся в реках и озерах, можно практически считать равным нулю. Часть воды распределена также в газообразном состоянии или в виде облаков (дисперсно-жидкое) в нижних частях атмосферы.

Содержание значительных количеств воды, а вместе с нею и водорода, в составе соединений, образующих литосферу, а также раскаленно-жидкую магму, не вызывает никаких сомнений. При очень высокой температуре значительная часть воды диссоциирована, вероятно, на H и O, так же как она была еще диссоциирована в первоначальной атмосфере, существовавшей во время первых стадий охлаждения (сравни стр. 378).

С началом охлаждения водород начинает входить в сложные молекулы в виде H_2O, а частично и в виде H и OH. В качестве крайне летучей составной части этот элемент избегает, конечно, во время первичной кристаллизации вхождения в твердые породы. Во время главной кристаллизации, при наличии большого количе-

ства H_2O или $H + OH$, небольшая часть водорода войдет, по закону действия масс, в силикаты для образования водных силикатов. Важнейшие из них, странным образом, принадлежат как раз к наиболее ранним выделениям главной кристаллизации и к наиболее богатым Mg и Fe. Роговая обманка и биотит являются типичными магматическими минералами, содержащими водород. То, что водород не входит в более поздние, т. е. стоящие ближе к остаточной кристаллизации, продукты главной кристаллизации, зависит от того, что часть этих более поздних выделений богата Al, а другая часть состоит из кремнекислоты. Ни наиболее распространенные щелочные алюмосиликаты — полевые шпаты, ни чистая кремнекислота не способны к гидратации при высокой температуре. Это явление можно объяснить еще и таким образом, что ион OH замещает кислотные ионы, но при высокой концентрации кислоты (т. е. при наличии очень большого количества SiO_2) не удерживается в этом положении.

Большая часть воды входит в остаточную магму и здесь мы встречаем много водных алюмосиликатов, важнейшим представителем которых является мусковит. Это объясняется тем, что, несмотря на высокую концентрацию кислот, при одновременной высокой концентрации OH, этот последний ион может снова входить в осадок. Но и эти силикаты остаточной кристаллизации могут присоединять лишь небольшую часть имеющейся в наличии воды, большая же часть ее выбрасывается при застывании магмы в виде в первое время еще надкритических водяных паров. В конце концов, вода выходит на поверхность либо в виде вулканических паров воды, из которых лишь небольшая часть «ювенильна», либо в виде терм, тоже смешанных с большим количеством выделившейся вновь воды.

Здесь начинается известный метеорологический круговорот воды, геохимическое влияние которого заключается в том, что верхние части литосферы все снова и снова промываются и пропитываются водой (вадозная циркуляция грунтовых вод). Это вызывает многообразные реакции между капельно-жидкой, находящейся под незначительным давлением и имеющей низкую температуру водой и образовавшимися магматическими минералами; эти реакции, вместе с реакциями окисления составляют почти весь комплекс химических изменений, который мы называем выветриванием. В это время, при гидролизе и присоединении воды, образуются бесчисленные водные силикаты, важнейшими группами которых являются цеолиты, аллофан и каолин. Одновременно с этим удаляются все растворимые вещества, образующиеся при окислении и гидролизе, в первую очередь соли щелочей и щелочных земель. На более значительной глубине, на которой не происходит быстрого и промывающего движения воды между источником и участком его питания, но где вода лишь медленно движется в порах горных пород, под действием неравномерного нагревания «глубокая циркуляция грунтовых вод», по Пошепни (Posepny), происходит обычно чистая гидратация, без гидролитического расщепления молекул. Важней-

шими продуктами этих процессов являются серпентины, а при наличии направленного давления пород—«стресса» («stress»)—серицит и паратонит.

Образование водных силикатов лишает атмосферный круговорот значительных количеств воды, которая химически связывается в серпентинах и в богатых глиноземом водных силикатах, а отчасти и в водных окислах (боксит, железная охра), и теряется, повидимому, навсегда. Водные силикаты, благодаря их незначительной прочности, измельчаются механическими агентами выветривания (мороз, инсоляция, удары при перемещении) в высокодисперсный ил. В этом состоянии они переносятся на далекое расстояние и снова осаждаются в благоприятных для этого местах, особенно под влиянием свертывающего действия электролитов, содержащихся в морской воде. Эти глинистые осадки содержат, наряду со скудными ископаемыми остатками животных и растительных организмов, огромные количества «ископаемой воды», связанной в виде гидратной воды, даже после того, когда под давлением вышележащих масс осадков будут удалены последние остатки дисперсной воды, в которой происходило осаждение. Если затем богатые водными силикатами осадки подвергнутся, благодаря образованию складок или благодаря отложению поверх них все новых пластов осадков, высокому давлению или попадут на значительные геотермические глубины, а может быть, благодаря поднятию по соседству жидких магм, и в области господства ненормально высоких температур, то они становятся неустойчивыми. Гидросиликаты и водные окислы теряют свою воду и ископаемая гидратная вода, а следовательно, и связанный с ней водород, становится снова свободным.

VIII. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

He, Ar, Kr, Ne, X

О геохимии благородных газов, за исключением геохимии гелия, почти нечего сказать. Они встречаются только в атмосфере, в которой содержится 1,23% аргона. Другие газы относятся к аргону так: A : Ne : He : Kr : X = 150 000 : 200 : 175 : 8 : 1. Аргон можно еще добывать технически из атмосферы, путем фракционированной дестилляции жидкого воздуха. Его используют для наполнения лампочек накаливания, из которых 95% наполняется теперь сильно разреженным аргоном. Неон не добывают, так как в лампочках накаливания он давал бы красный свет.

Гелий как негорючий и обладающий малым удельным весом газ применяют теперь, если только это оказывается возможным, для наполнения дирижаблей. Но добывают его не из атмосферы, а из источников природного газа, встречающихся в нефтеносных районах. В этих природных газах содержится до 2% гелия. Одна буровая газовая скважина в Элк-Коунти в Канзасе обнаружила даже 3,4% содержание He при первоначальном ежедневном дебете в 800 000 кубических футов газа. Нахождение гелия в нефтяных газах объясняется геохимически следующим образом: при распаде атомов радиоактивных элементов, в конечном результате, один атом урана или тория разлагаются, как известно на 1 атом свинца и 8 атомов гелия. Каждый грамм урана отдает через промежуточную стадию радия 23 700 атомов гелия в секунду, что составляет 1 $см^3$ в течение 10 млн. лет. 1 *г* тория дает то же количество на протяжении 30 млн. лет. Свинец остается, а гелий как газ мигрирует и притом, соответственно с его небольшим удельным весом, кверху, через наполненные водой поры горных пород. Но такое же восходящее движение проделывают также нефть и газ, образующиеся в течение геологических периодов из битуминозных веществ. Месторождения нефти и природного газа образуются благодаря тому, что газ и нефть задерживаются и собираются под куполообразными антиклиналями непроницаемых пластов. В противном случае нефть и газ до тех пор движутся вверх, пока не достигают поверхности. То же относится и к гелию. Так как все почти магматические породы, особенно богатые кремнекислотой, содержат радиоактивные минералы в виде микроскопически малых побочных примесей, то из глубин земли повсюду поднимается минимальный ток гелия. На

известной глубине все осадочные породы подстилаются кристаллическими породами. Следовательно, ток гелия проходит через все эти осадочные породы, даже в том случае, если сами они не содержат радиоактивных веществ и вливается, обычно, в атмосферу, в верхних частях которой, как это показывает нам спектр северного сияния, скопляется гелий. Но так как земное притяжение недостаточно сильно, чтобы удержать его, то он дифундирует отсюда в мировое пространство. В тех местах, где над гранитными породами, которые ведь особенно богаты радиоактивными веществами, под антиклиналями непроницаемых пластов, залегают осадки, содержащие природный газ и скопления нефти, гелий концентрируется в природном газе и в газах, содержащихся в нефти.

Наиболее богатым гелием газоносным районом являются Петролиафильд в северном Техасе, в газе которого содержится 0,9% He, и его восточное продолжение Ноконафильд (Noconafield). Добываемый газ освобождается от гелия и употребляется затем для снабжения окружающих городов освещением и отоплением. Добыча гелия в этом районе равнялась в 1925 г. 35 000 $м^3$, но в настоящее время этот район находится на пути к истощению и производит в настоящее время всего 14 000 $м^3$ гелия, поэтому по имеющимся сведениям, сейчас создается новое место добычи гелия в Амариллофильде (Amarillofield, Техас). Здесь сами нефтеносные пласты состоят из песка, образованного из почти неразрушенного гранитного материала, так что значительное (обычно 1¾% нефтяного газа) содержание в них гелия вполне объяснимо. Геохимически интересным, но не имеющим технического значения, является содержание гелия в минеральных источниках и особенно в таких, которые выходят из кислых гранитов, и поэтому содержат, большею частью, много лития. Граниты ведь особенно богаты всегда радиоактивными минералами. Литиевый источник близ Сантеней (Santeney) (Золотой берег) отдает ежегодно, правда всего 51 $см^3$ газа, но этот газ содержит, по Штокфишу (Stockfisch) [1] 10,16% He.

Библиотека
Геохимического Ин-та
Арм. Фил. Ак. Наук СССР

[1] Stockfisch. Über das Helium und sein Vorkommen. Sitz-Ber. Preuss. Geol. L.-Anst. H. 3, S. 97.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Первая часть. **Общие соображения** 9

I. Распространение элементов в земной коре и в земном шаре . . . —

1. Атмосфера . . . . . —
2. Гидросфера 10
3. Литосфера 12
4. Доступная часть земной коры 16
5. Внутренняя часть земли 18
   Факты . . . . . —
   Гипотезы 21

I. Перемещения элементов в силикатной оболочке 29

1. Причины геохимических перемещений . . . . . —
2. Процессы геохимического распределения элементов 32
3. Закономерности в геохимическом распределении элементов . . 36
   Строение атома 37
   Строение кристаллов 46
   Распад атомов и относительное распространение 56

III. Образование местных скоплений элементов 58

1. Процессы, происходящие при застывании изверженых пород . . —
   Образование месторождений в результате дифференциации магмы . —
   Образование месторождений в результате магматической эксгаляции 65
   Видоизменения близких к поверхности эруптивных массивов . . 76
2. Процессы концентрации при выветривании 79
   Химические процессы 80
   Переотложения при выветривании 88
   Процессы концентрации при механическом перемещении . . . 88
   Процессы концентрации в результате перемещения в растворах . 91
   Различные типы выветривания 92
3. Процессы, происходящие при седиментации 96
   Механическая седиментация . . . . . —
   Осаждение из вод океанов и внутренних морей 98
   Органические осадки 107

Вторая часть. **Месторождения отдельных элементов** 112

Предварительное замечание . . . . . —
Техническая классификация элементов . . . . . —

I. Легкие металлы 114

1. Литий . . . . . —
2. Натрий 118
   Месторождения каменной соли 122

Стр.

3. Калий 128
Месторождения калийных солей Германии 131
Калийные месторождения Верхнего Эльзаса 134
Испанское месторождение калия 135
Новое месторождение калийных солей в Соликамске . . . . . —
Более мелкие месторождения калия в Польше . . . . . —
Мировая продукция 136
4. Рубидий и цезий 137
5. Бериллий 138
6. Магний 140
Месторождения магнезита 143
7. Кальций 146
8. Стронций 152
Месторождения стронцианита 153
Месторождения целестина 154
9. Барий 156
Месторождения тяжелого шпата 159
10. Алюминий 163
Месторождения боксита 167
Месторождения криолита 172

II. Редкие земли 174

1. Скандий . . . . . —
2. Титан 175
3. Цирконий 180
4. Иттрий, лантан и лантаниды 182
5. Ниобий и тантал 184

III. Железо и другие металлы, употребляемые в черной металлургии . 186

1. Железо 186
Месторождения железных руд, имеющих важное значение для мировой промышленности или специально для народного хозяйства Германии 198
2. Марганец 210
Месторождения марганцевых руд 215
3. Никель 221
Месторождения никелевых руд 224
4. Кобальт 229
Месторождения кобальтовых руд 230
5. Ванадий 231
6. Хром 235
Месторождения хромовых руд 237
7. Молибден 239
8. Вольфрам 242
Месторождения вольфрамита 245

IV. Металлы, применяемые в цветной металлургии 247

1. Олово . . . . . —
Месторождения оловянных руд 251
2. Медь 256
Месторождения медных руд 263
3. Свинец и цинк 266
Месторождения свинцовых и цинковых руд 272
4. Таллий, галлий, индий, кадмий 276
5. Ртуть 279
Месторождения ртути 282

Стр.

6. Сурьма 283
Месторождения сурьмяных руд 285
7. Висмут 286
Месторождения висмута 288

V. Благородные металлы 290

1. Золото . . . . . —
Месторождения золота 301
2. Серебро 307
Месторождения серебра 311
3. Платина 314
Месторождения платины 316
4. Спутники платины (Pd, Os, Ir, Rh, Ru) 322

VI. Радиоактивные элементы 325

1. Уран . . . . . —
Месторождения урана 328
2. Торий 332
Месторождения тория 333

VII. Неметаллы 337

1. Бор . . . . . —
Месторождения борной кислоты и боратов 340
2. Углерод 343
Алмаз 351
Графит 352
Угли 353
Нефть 355
3. Кремний 357
4. Азот 361
5. Фосфор 364
Месторождения фосфатов 369
6. Мышьяк 371
Месторождения мышьяка 374
7. Кислород 376
8. Сера 379
Месторождения серы 385
Месторождения колчеданов 386
9. Селен и теллур 388
10. Фтор 390
Месторождения плавикового шпата 393
11. Хлор 396
12. Бром и иод 398
13. Водород 402

VIII. Благородные газы 405

Гелий . . . . . —
Указатель 410

УКАЗАТЕЛЬ

Аахен 274
Аббадиа С. Сальваторе 280, 282
Авалаберг 283
Аверсерская долина 220
Авгит 141
— относительная распространенность 14
Авион 185, 256
Авока 267, 380
Австралия (олово) 253
Агордо 267, 387
Аграм 357
Агуас Калиенте 340
Аденштедт 203
Адуляр 294
Азот
— в атмосфере 10
— в морской воде 11
— геохимия 361
— ионный радиус 50
Азурит 82
Акантария 152
Аквамарин 139
Акцессорные минералы 14
Аксинит 147, 338
Актиний
— геохимия 325
Алабама (боксит) 171
— фосфор 371
Александрит 139
Алжир (фосфор) 370
Аллеганы 354
Аллендорф 161
Аллиты 92
Аллофан 165, 403
Алмаз
— в метеоритах 343
— геохимия 344
— месторождения 351
— продукция 352
Алтаит 389
Алунит 166, 296
Алунитизация 71
Альбит 358
— выделения 34
Альбитовые пегматиты 118
Альмаден 280, 282
Альтенберг (олово) 254
— висмут 287
Алюминий
— в метеоритах 20
— геохимия 164
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
— получение 171
— продукция 172
— содержание во всей земле 28
Алюмосиликаты 86
Алюминаты 164
Аляска (Treadwall Mine) 304
Амаргоза (пустыня) 340
Амарилло 406
Амберг 205
Амблигонит 114, 116, 365
Амурская область 395
Анатаз 177
Андрадит 189
Андреасберг 313, 372
Англезит 82
Ангидрит 483
— годовые кольца 103
— образование 101
Анкерит 190
Аннаберг 231
Анодный шламм 290
Анортит 34
Анортозит (содержание фосфора) 364
Антрацит (образование) 347
Антрим 169
Арнштадт 400
Анхимономинеральная диференциация 60
Анхиэвтектическая диференциация 60
Апатит 32, 364
Апатитовые железные руды 364
— жилы 371
Аплит (содержание фосфора) 364
Апомагматические растворы 76
Арденны (марганец) 219
Аргиродит 250
Аргентан 231,
Аргентина (нефть) 357
Аргон
— в атмосфере 10
— в морской воде 12

— ионный радиус 50
— относительное распространение 17
— порядковое число 41
— применение 405
Арканзас (бокспт) 169
Аркозовый песчаник 97
Арнсберг 286
Арнштадт 400
Асболан 229
Аскотан 340
Асса 132
Ассаль (озеро) 103
Ассам (нефть) 357
Асфальт 350
Атакамит 398
Атлантическая группа пород 78
Атмосфера 9
— первичная 402
— состав 10
— участие в земной коре 13
Атмофильные элементы 24
Атомный объем 46
— распад 56
Аурипигмент 373
Аутометаморфизм 337
Африка юго-западная (алмаз) 352
— южная (платина) 318

Баварский лес (графит) 352
Бадделеит 181
Бад-Эльстер 115
Базальтовые железняки 169
Базальтовый слой 30
Баконивальд 170
Баку 356
Балиа-Маден 269
Балларат 305
Бальс-фиорд 320
Банска 251
Бариево-цинковые белила 159
Бариевые полевые шпаты 156
Барий
— в различных породах 14
— геохимия 156
— ионный радиус 50
— месторождения 159
— относительное распространение 18
— продукция 163
Барровая теория 103
Барслоу 154
Бастнез 183
Бастнезит 183
Батесвилль 218
Баудин 273
Баумгартен 144
Бванам-Кубва 265
Бекс 122
Белая железная руда 191
Белый никелевый колчедан 222
Бендиго 305
Беннинг
— железо 203
— тяжелый шпат 163
Бенсберг 275
Бентота (пески) 335
Бентгейм 193
Бергисгюбель 189
Березовск 306
Берилл 138
Бериллий
— в остаточных магмах 36
— геохимия 138
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
— применение 139
Берцелианит 276
Бибер 219
Биг Сода (озеро) 100
Биллитон 251
Бильбао 206
Бингхам 264
Биосфера 17
Биотит 128, 403
— образование 34
Биотитизация 70
Бисби 264
Бирма 357
Бирюза 366
Битумы 108, 110
Бишофит (содержание брома) 399
Благородные газы 405
— в атмосфере 10
Благородные металлы 290
— — земном ядре 22
«Blanc fixe» 158
Блейберг (свинец) 74, 270
— молибден 241
Блейвеше 159
Блейхероде 131
Блэкбенд 207
Блэк Хилл 297
«Blue Grund» (кимберлит) 344
Бобовые руды 94, 191
Богемия
— графит 352
— золото 306
Боденмайс 267, 382
Бокситовые желваки 91
— месторождения 167
Болео 264
Боливианит 251
Боливия
— висмут 288
— олово 253, 256
Бонебед 89, 369
Бор
— в морской воде 11, 339
— в остаточных магмах 35
— геохимия 337
— ионный радиус 50
— месторождения 340
— относительное распространение 16
— применение 342
— продукция 372

Бораты (месторождения) 340
Борацит в каменной соли 339
Борнео (нефть) 357
Боровская атомная теория 42
Боронатрокальцит 342
Боссмо 387
Брад 306
Бразилит 181
Бразилия
— алмаз 352
— монацит 334
Браубах 278
Браунау 396
Брауннт 214
Бретань (железо) 200
Брикслег 284
Бристоль 155
Британская Малайя 251
Брокенхилл (Австралия)
— кадмий 279
— свинец — цинк 268, 272
Брокенхилл (Родезия) 233
Бром
— в море 11, 399
— геохимия 398
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
— продукция 399, 400
Бромистое серебро 399
Бромистый натрий (структура) 37
Брошантит 361
Буттинген 135
Бупер 286
Бурнонит 294
Бурра-бурра 265
Бурый уголь (теплотворная способность) 354
Бушвельд
— платина 319
— хром 238
Бьёркесен 387
Бюльтен 203
Бютте 264

Ваалькоп 320
Вабана, руды 196, 200
Вавеллит 166
Вад 213
Вадозная циркуляция 403
Валлароа 265
Вальдек 158
Ванадий
— в изверженных породах 14
— геохимия 231
— изоморфизм с титаном 52, 70
— ионный радиус 50
— концентрация в сухих местностях 107
— литофилия 26
— относительное распространение 16, 18
— отношение к фосфору 232
— с ураном 328
Ванадий (выделение) 33
Ванадинит 270
Варисцит 166
Ватерберг 321
Вашингтон (графство) 161
Везерские горы 205
Вейтис 144
Велимякки 180
Величка 124
Вельгевонден 321
Вена 206
Венера (уд. вес) 25
Венецуэла (нефть) 356
Верхнее озеро (железо) 199
Верхнее озеро (медь) 264
Верхний Эльзас (калий) 134
Верхняя Силезия
— кадмий 279
— свинец—цинк 75, 270, 275
— сера 386
Верра, область 134
Ветцлар (железо) 201
— марганец 218
Вивианит 366
Визагапатам 216
Виллемит 269
Вильмансдорф 285
Винненбург 132
Виргиния 162
Висбаден (бром) 400
Висконсин 274
Висмут
— геохимия 286
— месторождение 288
— относительное распространение 16, 18
— применение 289
— связь с гранитом 69
Висмутовый блеск 250
Витватерсранд 91, 301
Витерит 158
Витце 357
Вишн 392
Владивосток 279
Внутренняя часть земли 18
Водород (атом) 38
Водород
— в морской воде 11
— в остаточных растворах 35
— геохимия 402
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Возраст океана 120
Волластонит 298
Вольфрам
— в остаточных магмах 36
— в остаточных растворах 68
— геохимия 242
— ионный радиус 50
— месторождение 245

— относительное распространение 16, 18
— применение 246
Вольфрамовая охра 243
Вольфсберг 286
Вохейн 170
Вулканические месторождения 77
Вульфенит 241, 270
Вуртцит (структура) 53
Выветривание 79
— типы 92
Высокая гора 208

Габбро (содержание фосфора) 364
Габбровые пегматиты 63, 177, 365, 396
Гадолиний
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Гадолинит 183
Галлий
— геохимия 277
— изоморфизм с Al 52
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Галмей 82, 270
Гальмиролиз 80
Гамбергит 138
Гармин 242
Гарней (графство) 341
Гарней-пик 116
Гарниерит 96, 223
Гаураки 305
Гаусманит 214
Гафний
— выделение 33
— геохимия 184
— относительное распространение 16, 18
Гвадальказар 195
Геер 256
Гезбай 368
Гелена округ 338
Гелливара 199
Гелий
— в атмосфере 10
— в минеральных источниках 406
— геохимия 403
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
— продукция 406
Гельвин 379
Гематит 14
Гемоцианин 263
Геокороний 10
Георгия (марганец) 217
— фосфор 370
Геохимические миграции 29
Геохимическое распределение 32
Гербертон 253
Германий
— геохимия 250
— ионный радиус 50
— маскировка 52, 69
— относительное распространение 16, 18
Германия (нефть) 357
— угольная продукция 354
— флюорит 394
Германит 250
Герсдорфит 223
Гессит 308, 389
Гестмандо 239
Гётит 213
Гидравлические горные работы 299
Гидраргилит 165
Гидролиз 80
Гидросфера
— состав 10
— участие в земной коре 12
Гидротермальные фазы 68
Гипс 381
Гипсовые месторождени 149
Гипсовая шляпа 101
Гирсхаген 154
Гиссен 218
Главный ангидрит 132
Главная кристаллизация 33
Глауберит 119, 363, 383
Глауберитовые залежи 121
Глауберова соль 119, 120, 383
Глауконит 194
Гленгарри 241
Глинозем в различных породах 14
Глина (относительное распространение) 14
Глубина шахт 12
— буровых скважин 12
Глубокая циркуляция грунтовых вод 403
Гозальпур 216
Голотурии 233
Гольдберг 307
Гольдкрона 307
Гольдфильд 296
Гольмий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Гомункул 351
Гонго Сокко (золото) 292
— палладий 321
Гора Благодать 208
Горновые камни 239
Горообразование 30
Гортонолит 32, 319
Горькие воды 101, 142
Готтесберг 160
Гравитационная диференциация 61

Гранат (выделение) 32
Гранит (содержание P) 364
Грасслиц 381
Графит в метеоритах 20
— применение 353
— месторождения 352
Графитовый пегматит 344
Граупен (вольфрам) 243
— олово 255
Грейзер 63, 248
Грет Кобар 265
Гриналит 196
Гринбуш 253
Гринокит 278
Грозный 356
Гронвилль 146
Грюнерит 199
Гуанкавелика 283
Гуано (залежи) 368
Гуаножуато 311
— селен 389
Гуарда 331
Гуггель 205
Гуельва 63
— марганец 220
— серный колчедан 386
— содержание Pb и Zn 267
Гуминовые вещества 87
Гунген 168
Гюбнерит 244
Гютенродэ 202

Датолит 147, 338
Дафропотамос 144
Двухкомпонентная система 59
Деккан 169
Деклуазит 232
Дербишайр (флюорит) 395
Деревянистое олово 251
Дерновые железные руды 194
Дёрнтен 203
Джильпин 329
Джирдженти 386
Джоплин 273
Диамантина 352
Диаспор 165
Диатомовый пелит 360
Дискразит 284
Диопсид 141, 189
— (образование) 33
Диорит (содержание фосфора) 364
Диспрозий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Диференциация 58
Добрелит 236, 315
Добшау (турмалин) 338
Доломит 141
— применение 152
— образование 100
Доломитовая зола 150
Донецкий бассейн 207
Дреншгейнфурт 154

Европий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Египет (фосфор) 370

Жадеит 31, 358
Желваковые руды 270
Железистый известняк 151
Железистые оолиты 192
Железистые силикаты, образование 104
Железная руда в Штейермарке 205
— шляпа 82, 101
Железные «жуки» 242
Железный карбид в метеоритах 20, 343
Железняк, содержащий флюсы 201
Железо
— величайшая концентрация в мире 62
— в метеоритах 19
— в морской воде 11
— в различных породах 14
— во всей земле 28
— в выделениях из озер 106
— геохимия 186
— месторождения 198
— относительное распространение 18
— продукция 209
— самородное в изверженных породах 33
— хлористое в метеоритах 20
Железо-слюдковый сланец 198
Железоудаляющее выветривание 93
Желтая свинцовая руда 242
Жизненная энергия 346

Зальцкаммергут 122
Закатекас (метеорит) 236
— серебро 311
Закон действия масс 34
Зальцбург 122
Западная Австралия (теллур) 389
Зебкха-эль-мелах 400
Земная кора (известная нам часть) 12
Зибенбюрген (теллур) 389
Зигерланд 204, 212
Зоггендаль 61
Золанд 228
Золенгофен 150
Золотая горячка 299
Золото
— в зоне цементации 83
— в морской воде 11, 298
— геохимия 290
— ионный радиус 50
— месторождения 301

— относительное распространение 16, 18
— продукция 307
Золотой берег (марганец) 217
Золото-палладиевые месторождения 321
Золото Рейна 301
Золоторудные жилы древние 293
Золото-серебряные молодые жилы 78, 294
Золотохлористоводородная кислота 299
Золотые запасы мира 301
— россыпи 299
— самородки 298
Зональное распространение руд 69
Зюдварангер 196

Ивигтут 172
Идрия 283, 392
Иеллостоунский парк 115
Изверженные породы
— — средний состав 14
— — участие в земной коре 12
Известковистый боксит 170
Известковые озера 147
Известковый туф 99, 147
Известняк (участие в земной коре) 13
— образование в море 148
— средний состав 14
Известковые силикаты (образование) 71
Известковый мергель 150
Известковый шпат, относительное распространение 14
Известняк для удобрения 151
Известь гидравлическая 151
— применение 150
Изоморфизм 36, 46
Изостазия 30
Изотопы 45
Изумруд 189
Иллинойс (плавиковый шпат) 395
Ильзеде (железо) 203
Ильменау 395
Ильменит 176
Индий
— геохимия 277
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Индия (алмаз) 352
— марганец 216
Инио, графство 341
Иноврацлавль 135
Интрузивные серноколчеданные залежи 63, 190, 267, 380
Иохимсталь (уран) 330
— висмут 287
Иоганнгеоргенштадт (кобальт) 231
— висмут 231
— уран 231
Иод
— в воздухе 400
— в калийных солях 401
— в морской воде 11, 310, 399
— в нефтяных водах 349, 401
— в селитре 401
— геохимия 400
— ионный радиус 50
— месторождения 401
— относительное распространение 18
— продукция 402
Иодаргирит 399
Иодобромит 399
Иодистое серебро 399
Ионизация 38
Ионные решетки 48
Иридий
— геохимия 323
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
— применение 324
Ископаемая атмосфера 361
Ископаемая вода 404
Ископаемые золотые россыпи 301
Ископаемые россыпи 91
Источники поваренной соли 397
Итабирит 216
Иттербий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Иттрий
— в изверженных породах 14
— геохимия 182
— изоморфизм с кальцием 48
— — с лантанидами 51
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Иттровые земли 51
Иттрокальцит 48
Ишинокава 286

Кадмий
— геохимия 278
— ионный радиус 50
— относительное распространени 18
— применение 279
— продукция 279
Кадмий иодистый (структура) 54
Казолит 327, 329
Казоло 329
Каинит 102
— содержание иода 401
Калаверит 294, 389
Калахари 147
Калесберг 161
Калий
— в морской воде 129
— в организмах 129
— во всей земле 28

— в породах 14
— в почвах 129
— геохимия 129
— ионный радиус 50
— месторождения 131
— относительное распространение 18
— порядковое число 40
— применение 135
— продукция 136
— радиоактивность 46
Калийная монополия 131
Калийные месторождения
— запасы Германии 131
— соли в Голландии 133
Каличе 362, 401
Калифорния (золото) 303
— нефть 356
Калуш (калий) 136
— иод 401
Кальгурли 305
Кальций
— в метеоритах 147
— в море 11
— во всей земле 28
— в различных горных породах 14
— геохимия 146
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Каменная соль (залежи) 122
— продукция 127
— употребление 127
Каменный уголь
— — образование 348
Ками 245
Камсдорф 205
Кананеа 264
Канкринит 345
Кандонга 292
Каньон Диабло 343
Каолин 92, 403
— образование 167
Каолинизация рудных месторождений 93
Капник 306
Капнин 194
Карабугаз 11
Каракум 124
Карбид кальция 151
Кардона 124 135
Каринтия (золото) 306
Карлсбад 157, 194
Карналлит 102, 133, 143
— содержание брома 399
— — иода 401
Карнотит 235, 327
Карнотитовый песчаник 328
Каролина 371
Карстовые железные руды 94, 191
Картахена 272
Каската 181
Кассаи, область 352
Кассиопий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Катанга 265
Каухари 342
Качканар 316
Кацерес 117
Кванг-тунг (висмут) 289
Квантовая теория 42
Кварцевый песок 360
Кварц 358
— относительное распространение 14
Квасцовый сланец 88, 384
Квелуш 216
Квина (рудник) 217
Кёрд'ален 272
Келлервальд (марганец) 220
Кельн 401
Кентукки (флюорит) 393
Керро де Потоси 252
Кизерит 143
Киллингдаль 387
Кимберлей 352
Кимберлит 344
Кингстон 155
Киноварь 280
Кипр (месторождение колчедана) 387
Кирунавара 62
Кискент 234
Кислород
— баланс 378
— в атмосфере 10
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— в остаточных магмах 35
— геохимия 376
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Китсбюгель 144
Клаусталь (селен) 389
Клерки 17
Клеймакс (Колорадо) 241
Клефва 228
Клингенберг 381
Клифтонит 343
Клондайк 304
Кобальт
— в метеоритах 20
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— геохимия 229
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
— порядковое число 40
— применение 230
— продукция 231
Кобальт Сити 230, 312
Кобальтово-висмутовые жилы 288
Кобальтовые цветы 374

Кобальтовый блеск 230
Кодурит (порода) 216
Кокколиты 99
Колеманит 342
Колгарди 305
Колорадоит 389
Колумбий (ниобий) 184
Колумбит 32, 185
Колумбия
— нефть 357
— платина 316
Колчедан 69
Колчеданные залежи 387
Кольм, месторождения 328
Кольский полуостров 79
Комсток-лод 303
— золото 303
— серебро 304
Кнебелит 216
Конгсберг 313
Конкорде 155
Конкреции 91
Контактный магнетит 189
— метаморфизм 76
Контактовые процессы 289
Копалис (бухта) 348
Копролиты 368
Карапловые острова 368
Кораллы 98, 147
Корковый железняк 94, 192
Корнуэлье
— висмут 287
— олово 249, 255
— уран 329, 332
Корокоро 260
Королек 23
Костяник 286
Костеносные пещеры 367
Коттербах (ртуть) 282
Котуннит 398
Кран Магале 144
Красная медная руда (содержание иода) 401
Красный никелевый колчедан 222
Красная серебряная руда 294, 373
— цинковая руда 269
Красногора 292
Краурит 366
Крейтон (рудник) 227
Кремнезем
— в земной коре 357
— в морской воде 11
— в остаточных магмах 35
— в породах 14
— в реках 359
— выделение 104
Кремний
— в метеоритах 20
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— геохимия 357
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Кремниц 306
Креннерит 389
Кривая атомных объемов 47
Криворожские руды 207
Криолит
— применение 173
Кришль-Крик
— золото 303
— теллур 389
— фтор 392
Криптон 44
— в атмосфере 10
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
Кристаллы, максимальная величина 116
Крокоит 237, 270
Крофесима 236
Круговорот воды 408
— углерода 345
Круксит 276
Ксенон 44
— в атмосфере 10
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
Ксенотим 183
Ксенофиофора 158
Куало Лумпур 252
Куба (железо) 191
Куба (хром) 238
Куйюна Рэндж 217
Кульгардий 117
Кумберлэнд 206
Кунцит 116
Купоросное масло 88, 384
Купферберг 258
Курс 208
Кьенер 288
Кьюиноу 217, 259

Лаахерское озеро 104
Лайм Крик 396
Ла-Люсетт 286
Лангезунд фиорд 333
Лан-Диллъ (область) 106, 151, 202
Лантан
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Лантаниды 185
— изоморфизм с иттрием 52, 184
Лантанидное сжатие 43, 48, 51
Латерит 92, 168
Лаурион 75
Лаутаверк 172
Лаутарит 402
Лаутенталь 157
Лаутерберг 205

Ле-Бо 170
Левико 374
Лейн (река) 131
Лейтнитц 160
Лейцит 35, 364
Лейцит, как источник калия 129
Ленгеде 203
Ленточные руды 207
Лепидолит 117
— содержание рубидия 188
Лербах 389
Лессовые конкреции 147
Лесничные жилы 304
Летучие составные части 66
Либчич 307
Либетенит 366
Лиеврит 188
Лимбург на Лане (марганец)
— фосфор 366
Лимни 144
Лимнические угольные бассейны 109
Лимурит 328
Линарес 272
Линарит, относительное распространение 16
Лингуловые слои 367
Литий (атом) 38
Литий 104
— в изверженных породах 14
— в минеральных источниках 115
— в морской воде 11
— в остаточных магмах 56
— геохимия 114
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
— применение 117
— спутник олова 68
Литиевая слюда 115
Литионит 164
Литографский камень 150
Литопон 159
Литосфера (состав) 12
Лотитамнии 148
Литофильные элементы 24
Литтау 283
Ллансакоха 234
Локкен 387
Лонебан 211, 220
Лонгфалль 268
Лонгэйланд (метеорит) 27
Лорка 386
Лос-Ламентос 233
Луговая известь 147, 150
Луивиши 329
Луизиана (сера) 385
Лэдвилль 269
Любенц 145
Любтен 132
Людвигит 339
Люденбург 132
Люквенгуле 327
Люлео 198
Люнебург 132
Люоссавара 198
Люяврит 182
Лярами (озеро) 104

Магматическая диференциация 58
Магма (остаточная) 31
Магматические сульфидные залежи 64
Магматогенные месторождения 58
Магнезит 16, 141
— месторождения 143
— применение 146
— продукция 146
Магнезитовые жилы 95
Магний
— в море 11
— во всей земле 28
— в различных породах 14
— геохимия 140
— изоморфизм с никелем 51, 221
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Магнетит (выделение) 33
Магнетит, относительное распространение 14
Магнетитовая магма 62
Магнетитовый песок 192
Магнитная гора 209
Магнитный колчедан (выделения) 33, 181
Магнитный колчедан (контактное месторождение) 379
Магурка 292
Мадагаскар (графит) 352
— монацит 335
Майкоп 356
Макри-руда 339
Малага 222
Малахит 82
Манганит 213
Мансфельд, медь 266
Мансфельский медистый сланец 105, 263
Мантуди 144
Маними 311
Марганец
— в изверженных породах 14
— в метеоритах 20
— в морской воде 11, 104
— в области выветривания 94
— во всей земле 28
— геохимия 210
— ионный радиус 50
— месторождения 215
— применение 221
— продукция 221
Марганец, фосфат 211
Марганцевая обманка 210, 213
— оолитовая руда 214
Маремма 340
Марикунга 342
Марказит 84

Маркетт 215
Марокко (фосфор) 370
Марс, удельный вес 25
Мартинье 286
Маскировка 52
Массиак 286
Матлокит 398
Матра 286
Метген на Ленне 105
— серный колчедан 387
— содержание цинка 384
— тяжелый шпат 162
Медистый сланец 105, 262, 266
— — содержание Ag 310
— — содержание Mo 242
— — содержание Ni 224
— — содержание V 234
Медное индиго 84
Медный блеск 84, 260
Медный колчедан 84, 260
Медь
— в зоне цементации 83
— в изверженных породах 14
— в метеоритах 20
— в морской воде 11
— геохимия 257
— ионный радиус 50
— месторождения 263
— относительное распространение 16, 18
— продукция 266
— халькофилия 26
Медь иодистая 401
Мезоторий 45
Мезаби 197
Меймацит 242
Мексика (нефть) 356
— серебро 311
Мел 150
Мелилла 206
Мелилит (образование) 34, 364
Мельдален 381
Менамин 199
Мергель 148
Меренский горизонт 319
Меркурий, удельный вес 25
Мертвое море 104
— — содержание брома 399
Месторождения (определение) 9
Мессель 109
Металлический блеск (причина) 55
Металлогенетические зоны и эпохи 79
Металлогенные элементы 22
Металлы в кристиллах 56
— в термальных источниках 22
Метасоматоз 76
Метациннабарит 281
Метеориты
— содержание кремния 357
— средний химический состав 19
Миами 264
Миаргирит 310
Мигуэль Бурниер 216
Мизор 335
Милешов 292, 307
Миметезит 270, 374
Минас Жерайш 292, 305
Минас-Райра 328
Минералы, относительное распространение 15
Минетта (область) 199
Минетта (содержание ванадия) 233
Миттерберг 144
Модум 231
Мозер Лод 303
Молекулярно-дисперсные растворы 81
Молибден
— в медистом сланце 241
— в остаточных магмах 56
— геохимия 239
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
— продукция 242
— применение 242
— связь с гранитом 69
Молибденовый блеск 84, 240
— гранит 241
Молледо 342
Монтмартр 149
Монацит 183, 334, 365
— с оловянной рудой 254
Монацитовый песок 97
Монте Амиате 280
Монтебрас 117
Монте Кализио 161
Моренчи 264
Моресне 275
Морро-Велхо 305
Морские россыпи 90
Моссул 356
Моттрамит 82
Мохаве (пустыня) 340
Мрамор 150
Муассанит 357
Мунт Крауфорд 178
Мунт Лауэль 266
Мунт Морган 266
Мунт Зеехан 253
Мшанковый известняк 148
Мышьяк
— в морской воде 11, 374
— геохимия 371
— месторождения 374
— относительное распространение 16, 18
— применение 374
— продукция 375
Мышьяковистый колчедан 188, 372
Мышьяковые цветы 374
Мышьяковый колчедан 78, 372
Мюзен 204
Мюнстер, Вестфалия 153
Мюнстер на Штейне (бром) 400

а По 285
Нагиаг 306
Нагибания 306
Надорит 82
Наждак 166
Накозари 264
Нарвик 198
Наталь (уголь) 354
Натриево-железные силикаты 118
Натрий
— в морской воде 11
— во всей земле 28
—в породах 14
— геохимия 5, 118
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Натрий хлористый
— структура 53
Натровая селитра 362
Натровые озера 120
Нашатырь 398
Нежелезные металлы 113
Нейланд 149
Неметаллы 337
Нептерсхаузен 160
Неодим
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— в породах 14
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Неон в атмосфере 10
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
Нептун (удельный вес) 25
Нефелин 35
Нефть 355
— миграция 349
— и соль 349
— образование 348
Нефтяной антиклинал 355
Нефтяные источники 356
— месторождения 356
Нидерландская Индия (нефть) 357
Нижний Тагильск 316
Нигерия (олово) 253
Никитовка 283
Никелево-кобальтовые жилы 222
Никелевый арсенид, тип 54
— магнитный колчедан 222, 227
— — — содержание кобальта 230
Никелевые силикатные руды 224
Никелевые цветы 374
Никель
— в изверженных породах 14
— в метеоритах 20
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— в серпентине 61
— вхождение в сульфидную фазу 25
— выделение из магмы 33
— геохимия 221
— изоморфизм с Mg 51
— ионный радиус 50
— месторождения 224
— относительное распространение 16, 18
— порядковое число 40
— продукция 225
Никополь 216
Ниобий
— геохимия 185
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
— с ураном 185, 327
Нитраты в области выветривания 88
Нифесима (Nife Sima) 27, 236
Новая Каледония
— — кобальт 228
— — никель 228
— хром 238
Нозеан 379
Ноканофильд 406
Ном (мыс) 304
Нонтронит 394
Норвегия южная (никель) 225
Норденскиольдин 339
Нордмандия (железо) 200
Нордхаузен 149
Нуттлар 286

Оберросбах 218
Обервольфах 160
Обергембек 154
Оберкирх 394
Оберстаген 357
Оберхальбштейнталль 220
Обжиг извести 345
Обугливание 347
Овечья шерсть как источник калия 130
Озерные руды 192
Озерный мел 150
Озон, содержание в воздухе 81
Океан
— глубина 10
— соленость 11
Окисление при выветривании 11
— сульфидов 82
Окремнение 359
Оксисульфидная зона 27
Октибега 257
Оливин, выделение 33
— резорбция 34
Оливин 315
— как первичное выделение 31
— относительное распространение 14
Олово
— в метеоритах 20
— в остаточных магмах 56
— в остаточных растворах 68
— геохимия 247

— ионный радиус 50
— месторождения 251
— относительное распространение 16, 18
— продукция 256
Оловоносные граниты 249
Оловянно-серебряные жилы 252
Оловянные россыпи 251
Оловянный колчедан 68, 248, 253
— образование 250
Ольгейм 357
Ольдгамит 24, 147
Оляри 185, 327
Оолен 329
Оолит 99
Опал 14
Опшельн 151
Оранжит 333
Органические осадки 107
Ортит 183
Ортоклаз 27, 128, 358
— относительное распространение 14
Ортофир 35
Оруро 252
Ортштейновые образования 94, 192
Осмий
— геохимия 323
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
— продукция 324
Основные магмы 30
Остаточные глины 91
Остаточная кристаллизация 32, 36
Остероде 149
Отави 279
Отбросные соли 132
Относительное распространение 17
Отунит 327, 326
Оффенбанна 306
Охтрупп 193

Пала Альта 115
Палладиево-золотые месторождения 292
Пандермит 106, 342
Парагонит 118
Паролические угольные бассейны 108
Парафиновые угли 348
Пассагем 292
Пассау 352
Пассо Камполунго 401
Пастос Грандес 342
Патронит 234
Пахука 311
Пегматит 64
— образование 35
Пегматиты 64
Педерналис 342
Пейне 89, (железо) 193
— фосфор 369
— нефть 357
Пенджаб 356
Пенсильвания 356
Пентландит 188
Перак 252
Первичная кристаллизация 30, 140
Перидотит 61, 140
Перидотитовый слой 30
Период полураспада 45
Периодичность элементов 40
Перимагматические растворы 76
Пернек 286
Перовскит 176
Персия 356
Перу (нефть) 357
Пескосолидо 170
Пестрая медная руда 84, 258
Петалит 117
Петрогенные элементы 22
Петрографическая провинция (Средиземное море)
Петцит 389
Пильбара 227, 327
Пильбарит 227, 27
Пинега 156
Пираргирит 284
Пироксенит 61, 317
Пироморфит 270, 366
— содержание иона 401
Пироп 140
Пирописсит 348
Питтс 357
Плавиковый шпат 391
— — применение 393
— — продукция 395
Плагиоклаз, относительное распространение 14
Планетезимальная теория 22
Планеты удельный вес 25
Планковская константа 42
Платина
— в метеоритах 20
— в серпентине 61
— выделение из магмы 33
— геохимия 314
— месторождения 316
— относительное распространение 16, 18
— применение 320
— продукция 321
Платиновые самородки 317
Платиновые спутники 33
Плейштейн 365
Плимут 364
Промблер 74, 157
Плотик россыпи 300
Пневматогидатогенная фаза 64
Пневматолиз 248
Пневматолитическая фаза 65
Пневматектонические магмы 68
Поверхности перерыва 21
Подзол 94, 192
Полевой шпат (заместители) 34

Полевой шпат (образование) 34
Полианит 220
Полибазит 284
Полигалит 382
Поллукс (поллуцит) 52, 188
Полоний
— геохимия 325
Польша (нефть) 356
— калийные соли 135
Поркупин 304
Портланд-цемент 151
Порто Аллегро 245
Порфировые руды 73
Порядковые числа 39
Посос-де-Калдас 181
Постмасбург 217
Поташ 129
Поти (руды) 215
Правило Гаркинса 56
Празеодим
— ионный радиус 50
Прахова 124
Превращение боковых пород 73
Провинции месторождений 79
Пропилитизация 71, 295
Пространственная решетка 36
Протактиний 325
Протеробаз 228
Протоны 57
Псиломелан 157, 213
Пшибрам 372, 401

Рабдит 364
Радентейн 141, 145
Радий
— в морской воде 11
— запасы 332
— месторождения 328
— относительное распространение 18
— потребление 332
— продукция 331
Радиоактивные элементы 325
Радиоактивный распад 45
Райбл 275
Рамблер 321, 323
Раммельсберг (свинец—цинк) 272
— колчедан 388
Раппенау 400
Рейхенштейн 307
Рентгеновые спектры 15
Реальгар 373
Редианг Лебонг 306
Ретроградное кипение 66
Рецбанна 288
Ридель 132
Риздон 278
Рифы 293
Роговая обманка 141, 146
Роговое серебро 310
Родий
— геохимия 324
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
Родонит 214, 216
Розенау 286
Романия 386
Роман-цемент 151
Ромен 24
Ронненберг 133
Рослебен 131
Россыпи 90
Ростеберг 160
Ротенфельд 400
Роцена 117
Ртуть
— в гермальных источниках 74
— геохимия 280
— ионный радиус 50
— месторождения 282
— относительное распространение 16, 18
— продукция 283
Ртутная блеклая руда 281
— роговая руда 398
Рубидий
— в морской воде 11
— геохимия 137
— ионный радиус 50
— маскировка 52
— относительное распространение 17, 18
— радиоактивность 46, 138
Рубио 206
Руда 306
Рудный 306
Румпфит 145
Румыния (нефть) 356
Рутений
— геохимия 324
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
Рутил 176
Рутиловая структура 53
Рюбеланд 150
Рюдерсдорф 132, 150
Ряд Фурне 257

Саваж река 323
Сагвандит 320
Садисдорф 240, 256
Салинас Грандес 342
Саль (Sal) 27
Самарий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Самарскит 183, 184
Сан-Бель 387
Сан Луи Потози 311
Санкт Джон-дель-Рей 12, 293
Санта-Мария (Сонора) 353

Сантеней 406
Сант-Урбан 180
Саравак 357
Сатурн, удельный вес 25
Свинец
— в изверженных породах 14
— в море 11
— геохимия 267
— изоморфизм с Sr 51
— изотопы 46
— ионный радиус 50
— месторождения 272
— относительное распространение 16, 18
— продукция 276
Свинцовая почка 284
Свинцовый блеск 84
Северная Каролина (монацит) 335
Северное сияние 406
Седбери 279, 319
Селен
— геохимия 388
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Селен в коксе 46
— в пирите 389
Селено-висмутовый блеск 379
Селитра 362
Селитряные почвы 362
Селитряный маточный раствор 402
Селюкве 239
Сенармонтит 285
Сера
— в изверженных породах 14
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— вулканическая 382
— геохимия 379
— ионный радиус 50
— месторождения 385
— относительное распространение 18
— приготовление из ангидрита 383
— продукция 386
Серебро
— в зоне цементации 83
— в морской воде 11
— в свинцовом блеске 308
— геохимия 307
— ионный радиус 50
— месторождения 311
— относительное распространение 16, 18
— применение 311
— продукция 312, 314
Серебристый песчаник 310
Серебряный блеск 83
Серицит 404
Серицитизация 70, 128
Серная кислота
— — в морской воде 11
— — в области выветривания 88
— — в породах 14
— — относительное распространение 18
Серноколчеданные месторождения 381
Серные залежи 385
Серный колчедан 84
Серобактерии 384
Серпентины 61, 141
Серпентинизация 223
Серрадо-Эспиноко 321
Сибир (уголь) 354
— месторождения золота 306
Сиал (Sial) 30
Сиаллиты 92, 15
Сидеритовые жилы 190
Сидеритовые кварциты 196
Сидерофильные элементы 26
Сиена 386
Сиенит (содержание фосфора) 364
Сиенитовые пегматиты 334
Сиерра-Ронда 318
Силикат (выветривание) 81
Силикаты с оловом 247
Силлиманит 179
Сильванит 389
Сильвинитовая твердая соль 133
Сильвинит 133
Сильвин (содержание брома) 399
— содержание иода 401
Сингенетические руды 75
Сима (Sima) 27
Синкос 234
Синкотит 234
Сипонги 234, 320
Сиудад реал 219
Сицилия (стронцианит) 155
— сера 368
Скалистые горы (нефть) 356
Скандий
— геохимия 174
— изоморфизм с алюминием 174
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Скаполит 396
— содержание иода 401
Скарн 188
Скородит 374
Сланец, участие в земной коре 13
— средний состав 14
Слюды, относительное распространение 14
Смоляная руда 327
Сода 119, 121
Содалит 379, 396
Содержание воды в различных породах 14
Содовые озера 120
Соединенные Штаты (продукция нефти) 356
Соленые воды и нефтяные месторождения 349
Соликамск 135
Соляная кислота 398

Соляной купол 126
Соляные штоки 124
— — нефть 356
Соре, правило 60
Состав всей земли 28
Сподумен 117, 189
Спессартин 216
Сперрилит 371, 315
Средиземное море (бром) 400
Старлер 220
Стордё 387
Стефанит 294, 284
Стерлинг Хилл 269
Стевенс, графство 146
Стассфурт 132
Стиблит 284
Стресс 404
Строение атома 37
Стронций
— в изверженных породах 14
— в морской воде 11
— геохимия 152
— изоморфизм со свинцом 51
— ионный радиус 50
— месторождения 157
— относительное распространение 18
— продукция 156
— употребление 156
Стронцианит, месторождения 153
Сулительма 387
Сульфидная оболочка 27
Сульфидные месторождения 380, 381
Сульфосоли 78
Суперфосфат 366
Суриа 124, 135
Сурьма
— геохимия 283
— месторождения 285
— относительная распространенность 16, 18
— продукция 286
Сурьмяная охра 284
Сурьмянистое серебро 230
Сурьмяные цветы 284
Суффионы 340
Сферолиты 99
Сферосидерит 192
Сюорд полуостров 254

Таберг, Ионкёпинг 180
Таллий
— геохимия 276
— изоморфизм с Rb 51
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Тальк 145
Таммана гипотеза 23
Тампико 356
Тантал 184
— геохимия 185
— относительное распространение 18
— с ураном 327
Танталит 185
Тарапакаит 237
Таркка Инсута 216
Тасна 288
Твердая соль 102, 133
Техсас (сера) 386
Телемаркен 268
Телескопирование 71
Теллур
— геохимия 388
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Теллуристая ртуть 282
Теллуристое золото 389
Теллуристый висмут 389
Тенардит 119
Теннесси (фосфор) 371
Тепловой баланс земли 326
Теплитц 157
Тералит, содержание фосфора 364
Тербий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Терлингуа 283
Термический контактовый метаморфизм 76
Термы 66
Терра-росса 94
Тетрадимит 292
Тзумеб (кадмий) 279
— германий 250
— медь 265
Тибет (борные озера) 340
Тилькероде 389
Титанистые жилы 176
Титанистый авгит 176
— железняк 177
— — залежи 178
Титанит 176
Титаномагнетит 176
Титано-медные жилы 176, 258
Титан
— во всей земле 28
—в различных породах 14
— геохимия 175
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
— применение 177
Тихоокеанские горные породы 78
Топаз 164, 391
Топаз, скопления 70
Тонопах 389
Торбернит 326
Торианит 333
Торий 332
— в морской воде 11
— геохимия 332
— ионный радиус 50
— месторождения 333
— относительное распространение 18

— применение 335
— продукция 336
— распад 45
Ториевый свинец 46
Торит 333
Тосканская Маррема 340
Траванкора
— рутил 178
— монацит 335
Травертино 150
Трехкомпонентная система 59
Тринидад (нефть) 357
Тридимит 358
Триплеты 42, 48
— причины по Бору 42
Троилит 24
Тройная эвтектика 59
Трона 119
Тубильский метеорит 371
Тукспам 356
Туламеен (алмаз) 351
— осмистый иридий 323
— платина 317
Тулий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Тунис (фосфор) 370
Турмалин 164
Турмалинизация 70
Турмалиново-медные жилы 258, 338
Туруханск 353
Турьит 208
Турингенские марганцовые руды 219
Тюрингит 205
Тюрингия (золото) 307
Тюя-Муюн (ванадий) 233
— уран 331
Тюямуюнит 331

Удд, рудник 241
Удельный вес земли 18
Углекислота
— в атмосфере 10
— в морской воде 11
— в породах 14
— в процессах выветривания 86
Углеобразование 108
— и горнообразование 353
Углерод
— в метеоритах 20
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— в сланцах 14
— геохимия 343
— ионный радиус 50
— круговорот 345
— относительное распространение 18
Углеродный коэфициент 348
Угольная продукция 354
Угольные запасы 354
Улексит 341
Уран
— в остаточных магмах 36
— геохимия 325
— ионный радиус 50
— месторождения 328
— относительное распространение 16, 18
— связь с гранитом 69
Урал (медь) 266
— платина 316
Уран (планета), удельный вес 25
Урановая охра 328
— слюдка 82, 326, 328
Урановый свинец 46
Уранослинит 326, 374
Ураноцирит 326
Урмия (озеро) 340
Утё 117
Уш 286
Учение о рудных месторождениях 186

Фавас 181
Факеллит 358
Фалунь 387
Фальбанды 231, 263, 288, 313
Фарфоровая глина 93
Фельзобания 306
Фенакит 189
Фемические составные части 141
Ферберит 243
Ферганит 331
«Fernie» руды 218
Ферросилиций 360
Фесима 27, 236
Физиологический раствор поваренной соли 120
Флинсберг 361
Флорида (фосфор) 371
— рутил 178
Флюорит (структура) 53
Фогельсберг 168
Фогта правило 59
Фольбортит 331
Фольдален 381
Фонолит 166
Фораминиферы 99, 150
Фосгенит 270
Фосфат марганца 210
Фосфор
— в животных 367
— в метеоритах 20, 364
— в морской воде 11
— во всей земле 28
— в породах 14
— в растениях 367
— геохимия 364
— ионный радиус 50
— месторождения 369
— относительное распространение 18
— продукция 371

Фосфорит 91
Фосфористо-никелевое железо 364
Фосфоритовые залежи 96
— желваки 109, 368
Фосфорная кислота в области выветривания 88
Франкенштейн 239
Франклинит 211, 269
Фрейберг (мышьяк) 375
— олово 250
— серебро 313
— уран 328
Фрейсине 286
Фреснилло 311
Фторапатит 390
Фтор
— в изверженных породах 14
— в морской воде 11
— в остаточной магме 35
— в слюдах 391
— геохимия 390
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18

Хакедаль-Груа 268
Халькофильные элементы 24, 26
Халцедон 78
Харовые (водоросли) 98
Хейльборни 123
Хелмшейд 154
Хенигсен 357
Хибинские тундры 370
Хлоантит 230
Хлор
— в метеоритах 20
— в море 11
— в остаточных магмах 35
— в различных породах 14
— геохимия 396
— ионный радиус 50
— относительное распространение 18
Хлорапатит 396
Хлоромеланит 31
Хлористое серебро 398
Хлоритоид 302
Хоместейк 304
Хондродит 391
Хоркен, рудник 241
Хризоберилл 189
Хризоколла 261
Хризопраз 229
Хром
— в метеоритах 20
— во всей земле 28
— в различных породах 14
— геохимия 235
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
— применение 239
— продукция 239
Хромит в метеоритах 27
Хромовая слюда 236
— шпинель 236
Хромово-железные руды 33
Хромовый гранат 236
— диопсид 236
Хунсрюк (железо) 220

Цветные составные части 141
Цевлианович 220
Цезий
— в море 11
— геохимия 137
— ионный радиус 50
— относительное распространение 17, 18
Целестин, месторождения 154
Цейлон (графит) 352
— монацит 335
Целестин (со ртутью)
Цельзиан 156
Цемент 151
Цементации зона 82
— — содержание серы 382
Цементная пыль как источник калия 129
Церий
— в изверженных породах 14
— изоморфизм с торием 51
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
— фосфорнокислый 33
Церит 183
Церуссит 82
Цинк
— в изверженных породах 14
— в море 11
— геохимия 267
— месторождения 272
— относительное распространение 14, 16
— продукция 276
Цинкинит 284
Цинковая обманка 84
Циннвальд 117
— вольфрам 243, 245
— олово 255
Циннвальдит 117
Циркит 181
Циркон 180
Цирконий 180
— в различных породах 14
— геохимия 180
— ионный радиус 50
— литофилия 26
— применение 182
Циркония окись 181
Цирконовый сиенит 180
Цобтен 144

Чарнокит 335
Черное море 105

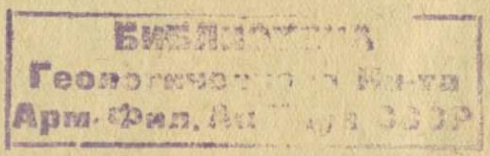
Четные элементы 56
Чиатури 215
Чилийская селитра 310, 362
Число элементов 39

Шальштейн 366
Шеелит 306
— в золотых жилах 297
Шемниц 296, 306
Шенебек 400
Шесси 387
Шлагтенвальд 327
Шлаининг 286
Шламм свинцовых камер
Шлейтц 286
Шмалькальден 160
Шмидеберг (железо) 205
— уран 328
Шмидефельд на Зюле 205
Шмидефельд, Саксен-Мейнинген 205
Шнееберг (мышьяк) 373
— висмут 288
— вольфрам 246
— кобальт 231
Шпейсовый кобальт 230
Шпеременберг 132
Шпинель 140, 236
— выделение 140, 164, 179
Шрейбергау 361
Шрейберзит 364
Штаде 132
Штадтберг 154
Штокверки 72
Штольберг (плавиковый шпат) 394
Штукатурка 152
Шухардит 96, 223

Эвбея 144
Эвдиалит 182
Эвксенит 175
Эвтектика 59
Эйбеншток 256
Эйнбахталь 394
Эйфель (золото) 307
Экаиод 325
Экаманганы 13
Экацезий 56, 325
Эклогит 31, 344
Эксгаляция угольной кислоты 345
Эксгаляция 58
Экструзивно-магматическое минералообразование 295
Электронные свойства элементов 55
Электроны 38
Элементы в концентрациях 57
— в жизненных процессах 87
— миграция 29
— техническая классификация 112
Эльба 189
Эльбингероде 202
Эльк, графство 405
Элькгори 292
Эльмен у Шёнебека 400
Эль-тени-энейе 265
Эльтон озеро 104
Элювиальные россыпи 89
Эманий, геохимия 325
Эмба 356
Эмбабан 254
Эмболит 399
Эмс 275
Энаргитовые жилы 78
— месторождения 297
Энаргит 84, 264, 372
Энкельфорн 253
Энстатит 396
Эпигенетические руды 75
Эренфридерсдорф 256
Эрбий
— геохимия 184
— ионный радиус 50
— относительное распространение 16, 18
Эртели 228
Эссексит (содержание фестора) 364
Эстония 367
Этта (рудник) 115
Этуаль де Конго 265

Ювенильная вода 403
Юпитер (удельный вес) 25

Якупиранга 182
Япония (медь) 265


Библиотека
Геологического Музея
Арм. Фил. Акад. Наук СССР

Редактор *В. А. Зильберминц* Технич. редактор *Б. Модель*

Сдано в набор 11/I 1937 г. Уполном. Главлита № Б-22571
Подписано к печати 22/VII 1937 г. Тираж 4000 экз. Формат бумаги $62 \times 94^{1}/_{16}$
Изд. 272/1 Объем $26^{3}/_{4}$ Бум. л. $13^{3}/_{8}$ Учетный № 1106
Учетно-авт. л. 30,3 Тип. зн. в 1 бум. л. 118 192 Заказ типогр. № 1707

2-я типогр. ОНТИ имени Евг. Соколовой, Ленинград, пр. Кр. Командиров, 29.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По вине
40	4 св. (5 кол. табл.)	Gl 32	Ge 32	Редакт.
40	2 св. (9 кол. табл.)	Id 46	Pd 46	„
52	9 сверху	Pb	Rb	„
101	7 „	ангидрид	ангидрит	Невыясн.
189	12 „	($CaFe_2$)	(CaF_2)	Ред.
208	26 „	На Южном Урале	На Урале	„
354	20 „	параминских	паралических	Редакт.

Зак. 1707. Берг. Геохимия.

Цена 7 руб. Пер. 75 коп.

ГР — 65-5-4

114