Проф. д-р ГЕОРГ БЕРГ

ГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

ОНТИ НКТП СССР
ГОРНО-ГЕОЛОГО-НЕФТЯНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
1933

И КУРБАТОВ

Н. КУРБАТОВ

Проф. д-р ГЕОРГ БЕРГ

550.4
Б-48

550.4
Б 48

Н КУРБАТОВ

ГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

138

Перевод с немецкого:
Е. В. КАЗАРИНОВОЙ и Н. Н. ГРАВЕ
Под редакцией Е. М. ЯНИШЕВСКОГО

БИБЛИОТЕКА
Геологического Ин-та
Арм. Фил. Ак. Наук СССР

1933
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
ГОРНО-ГЕОЛОГО-НЕФТЯНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА—ЛЕНИНГРАД—НОВОСИБИРСК

ОНТИ НКТП СССР

Р-65-5-2

Prof. Dr. GEORG BERG

VORKOMMEN UND GEOCHEMIE DER MINERALISCHEN ROHSTOFFE

(AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT, LEIPZIG 1929)

Книга Г. Берга представляет собой общую сводку по месторождениям полезных ископаемых (главным образом рудных) всего мира.

Описание месторождений дается на основе анализа условий скопления отдельных химических элементов (геохимия элементов).

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.

Книга предназначается в качестве руководства для студентов последних курсов геологоразведочных втузов и университетов, а также для повышения квалификации инженеров.

Отв. редактор *Е. М. Янишевский* Технич. редактор *Г. В. Гельмс*

Уполн. Главлита В-60504 Изд. № 50 Заказ № 63 Тираж 5000

Размер бум. 62×94 (Вишхим.) Зак. тип. 5175 Объем 22 *л.* 51400 *зн. в печ. л.*

Сдано в набор 20/XII 1932 г. Подписано к печати 26/VII 1933 г.

5-я тип. „Пролетарское слово" треста „Полиграфкнига", Москва, Каланч. туп., 3/5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Успехи геохимии за последнее время поставили эту науку в ряд важнейших наук, дающих нам ключ к познанию вселенной.

Геохимия, как все геологические науки, выросшая из практики горного дела и получившая свое окончательное оформление в связи с развитием геологии, минералогии и химии, в настоящее время представляет собою одну из тонких геологических наук, вскрывших нам целый ряд новых закономерных геологических явлений, целый ряд новых условий минералогенеза, протекающих в земной коре.

В процессе развития геохимии отдельные исследователи связывали ее с различными науками: с химией, минералогией, с учением о рудных месторождениях и т. д. Все это связано с тем, что в период своего развития в разные стадии вскрывалось то или иное свойство геохимии, усиливалась связь геохимии с какой-нибудь отдельной наукой, в связи с чем создавалось методологически неправильное представление о сущности геохимии как науки чисто химической или минералогической и т. д.

Геохимия по своему существу наука *геологическая*, имеющая свои специфические задачи и методику. Это не есть простая сумма сведений о химических элементах, это есть совершенно самостоятельное качественное выражение закономерностей движения материи. Основным методом геохимии является история развития земли.

Задачей геохимии является изучение истории развития химического элемента, изучение проявления этого развития в виде закономерных условий распространения и парагенеза химических элементов в земном шаре, изучение поведения химического элемента в кристаллической решетке и изучение геохимических условий минералогенеза и в частности рудообразования.

В развитии своей методики исследования геохимия использует достижения сопредельных наук, беря от них специфически необходимое, что ни в коей мере не определяет ее сущностью этих наук.

Издаваемая работа Г. Берга «Геохимия месторождений полезных ископаемых» трактует геохимические закономерности, проявляющиеся при образовании геохимических концентраций (месторождений) элементов в земной коре. При характеристике элемента автор правильно берет за основу отдельные зоны земли. Эти зоны в более широкой характеристике (генетические зоны) представлют собою в сущности

отдельные *стадии развития земли*. Таким образом геохимическая характеристика элемента берется на основе истории развития земли. Но взяв правильное общее положение, автор при более подробной характеристике ограничивается только количественными изменениями (распространенность элемента в зонах), не делая попытки вскрыть *возможные качественные изменения элемента* (атомная характеристика элемента по зонам и т. п.), что еще больше углубило бы принципиальность деления на зоны, характеризующие ступени развития земли, т. е. и развитие химического элемента.

В основу атомной характеристики и в основу выявления парагенетических закономерностей элементов автором положено новое качество—величина радиуса иона. Это новое свойство атома элемента, *сравнительно недавно используемое для разрешения геологических* вопросов, дает возможность автору сделать целый ряд интересных и вполне обоснованных выводов о парагенезисе элементов.

Во второй части книги автор дает описание месторождений элементов всего земного шара.

При описании месторождений автор делит все элементы на три основных группы, причем в принцип деления положены условия образований месторождений. И если первая часть книги представляет собою часть, освещающую геохимию всего земного шара и частично окружающую его вселенную (метеориты), то вторая часть представляет собою в основном геохимию земной коры, взятую в ее частном проявлении—образовании месторождений элементов (концентраций).

При описании месторождений СССР автор допустил целый ряд фактических ошибок, что приводило его иногда к совершенно неправильным выводам (например характеристика железных руд Урала). Подобного рода ошибки при редактировании были исправлены, так что текст перевода в отдельных местах не совпадает с оригиналом *и в него местами сделаны небольшие вставки и примечания. Редакцией* только частично восполнен пробел по месторождениям СССР, и то в виде дополнительного списка месторождений, без той характеристики, которую дает автор приводимым им месторождениям. В остальном перевод оставлен без изменений.

В заключение следует сказать, что книга Г. Берга окажет ценную услугу тем, кто занимается изучением месторождений полезных ископаемых, а *также геохимией*. Ввиду некоторой популярности изложения, что оговаривает и сам автор, книга Берга доступна не только студентам-минералогам, геохимикам и петрографам и специалистам в области разведки месторождений полезных ископаемых, но также и для студентов и инженеров других специальностей (химические втузы, горные и т. д.).

Е. Янишевский.

Оглавление

А. Общие положения

Стр.

I. Распространение элементов в земной коре и в земном шаре 7

1. Атмосфера 7
2. Гидросфера 8
3. Литосфера 10
4. Состав известной нам части земной коры 14
5. Недра земли 15

II. Миграция элементов в силикатной оболочке 25

1. Причины геохимической миграции 25
2. Процессы геохимического распределения элементов 28
3. Закономерность геохимического распределения элементов . . 32

III. Образование местных концентраций элементов 50

1. Процессы при затвердении изверженных горных пород 50
2. Процессы концентрации элементов при выветривании 70
3. Процессы при седиментации 86

Б. Распространение отдельных элементов

Предварительные замечания 99

I. Легкие металлы

1. Литий 100
2. Натрий 104
3. Калий 112
4. Рубидий и цезий 120
5. Бериллий 121
6. Магний 123
7. Кальций 128
8. Стронций 133
9. Барий 137
10. Алюминий 144

II. Редкие земли

1. Скандий 152
2. Титан 153
3. Цирконий 157
4. Иттрий, лантан и лантаниды 159
5. Ниобий и тантал 161

III. Железо и металлы его группы

1. Железо 162
2. Марганец 182
3. Никель 192
4. Кобальт 198
5. Ванадий 201
6. Хром 204
7. Молибден 208
8. Вольфрам 210

IV. Цветные металлы

1. Олово 213
2. Медь 222
3. Свинец и цинк 231
4. Таллий, галлий, индий, кадмий 240
5. Ртуть 242
6. Сурьма 246
7. Висмут 249

V. Благородные металлы

1. Золото 251
2. Серебро 267
3. Платина 272
4. Спутники платины 279

VI. Радиоактивные элементы

1. Уран 282
2. Торий 288

VII. Металлоиды

1. Бор 291
2. Углерод 296
3. Кремний 309
4. Азот 312
5. Фосфор 315
6. Мышьяк 321
7. Кислород 325
8. Сера 328
9. Селен и теллур 336
10. Фтор 338
11. Хлор 343
12. Бром и иод 345
13. Водород 348

VIII. Благородные газы

Гелий 350

A. Общие положения

I. Распространение элементов в земной коре и в земном шаре

Химический состав доступных нам частей земного шара в среднем таков, что из горной породы, соответствующей среднему составу земной коры, мы не можем экономически выгодно добывать ни одного элемента. Однако ввиду того что в разных местах земная кора имеет очень различное химическое строение, мы часто находим более или менее значительные массы, в которых один элемент или небольшое число элементов настолько сильно сконцентрировано, что можно добывать их или их соединения в широком масштабе. Таким образом существуют местные скопления отдельных элементов, которые в горном деле и геологии коротко обозначаются термином «месторождения полезных ископаемых». Под этим обозначением мы понимаем конечно и то сырье, полезность которого для человека заключается не в химическом составе, а в физических свойствах. В данном случае мы говорим не только о месторождениях золота, меди, свинца, селитры или угля, но также и о залежах слюды, асбеста, горшечной глины, драгоценных камней и пр. Однако ввиду того что возникновение залежей последних подчиняется другим закономерностям, а именно скорее тектоническим, чем геохимическим, они в этой работе или совсем не будут приняты во внимание или разобраны лишь в кратких чертах.

О распространении химических элементов в земной коре и в земном шаре, о среднем химическом составе тела земли непосредственные наблюдения дают лишь очень поверхностные сведения. Мы различаем воздушную оболочку, или так называемую атмосферу, океанические или материковые массы воды, или так называемую гидросферу, и твердую кору горных пород, или литосферу.

1. Атмосфера

Химический состав атмосферы в нижней своей части благодаря ее доступности и равномерности состава достаточно точно известен. Воздушная оболочка состоит в среднем из:

75,31% азота	0,27% водорода
22,95% кислорода	0,04% углекислоты
1,43% благородных газов	
	100,00%

В состав благородных газов входит главным образом аргон. Если сконцентрировать все содержащиеся в воздухе благородные газы, то получится смесь:

90,74% аргона	0,003% криптона
0,20% неона	0,0003% ксенона
0,06% гелия	

Насколько нам известно, химический состав атмосферы быстро и очень существенно изменяется. Содержание углекислоты очень быстро уменьшается до нуля. Верхний предел распространения водяных паров находится на высоте 12 *км*. На высоте 20 *км* повидимому отсутствует аргон. Содержание кислорода быстро падает и на высоте 60 *км* равняется всего лишь 10%, а на высоте 85 *км* — нулю. Вместо этого появляется все больше и больше свободного водорода. Содержание азота быстро уменьшается, и на высоте 100 *км* атмосфера состоит по всей вероятности только лишь из водорода и быть может из еще неизвестного геокорония. Однако в верхних частях атмосферы должен играть известную роль также гелий (рис. 1).

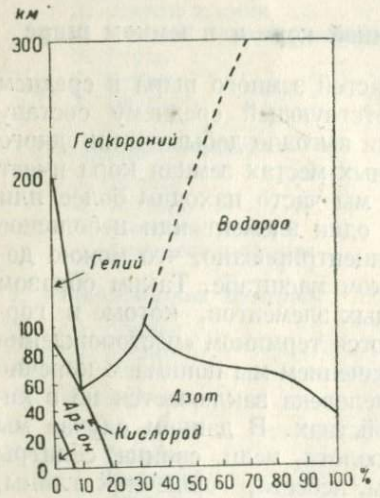


Рис. 1. Графическое изображение состава земной атмосферы по Вегенеру.

Судя по весу, на высоте 100 *км* вся водородно-гелиевая зона исчезает, так как на такой высоте газы вследствие малого давления настолько разрежены, что их масса по отношению к нижним частям атмосферы может приниматься равной нулю.

2. Гидросфера

Как известно, океаны и большие материковые озера занимают 72,7% земной поверхности. Средняя глубина океана равняется 3 700 *м*. Наиболее глубоким местом, известным до настоящего времени, является впадина Марианны, имеющая глубину в 9 636 *м*. Если мы сравним те несколько сотен точных анализов морской воды, которыми мы располагаем в настоящее время, то мы должны признать, что химический состав колоссальной массы воды всего земного шара нам еще мало известен. Однако, насколько нам известно, состав воды океана изменяется все же в довольно незначительных границах. Исключением являются отдельные области, в которых господствуют совершенно особые условия. Таковы например окрестности больших речных дельт в изолированных морских бассейнах, куда впадает много рек (Балтийское море), а также залив Карабугаз в Каспийском море, где вследствие господствующего здесь климата происходит сильное испарение.

Вода открытого океана содержит 3,3—3,7% солей, химический состав которых довольно постоянен. Средний состав, вычисленный В. Диттмаром (W. Dittmar)[1] в 80-х годах прошлого столетия, из 77 анализов проб воды экспедиции Челленджера оказывался в основном всегда верным. Сухой остаток морской воды состоит из:

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

Кроме того в воде океана были найдены в незначительном количестве многие другие элементы. Так например анализами было установлено присутствие в морской воде 0,04% Rb и 0,02—0,05% SiO_2. Большинство элементов, содержащихся в воде в растворенном виде в небольшом количестве, проявляются в ней лишь при определенных условиях; так например иод известен в золе морских водорослей, фтор—в котельной накипи океанских пароходов, марганец, фосфор и барий—в конкреционных образованиях морского дна и пр. Кларк (Clarke)[2] для этих элементов дает следующие максимальные величины (содержание в миллиграммах в литре воды океана):

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

Из легких металлов констатированы Li, Cs и Sr. Из тяжелых металлов кроме железа и марганца были найдены Cu, Zn, Pb, а в золе морских водорослей—Co и Ni.

Вернадский (Vernadsky)[3] дает следующий средний состав гидросферы в весовых процентах:

O	85,80	C	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	Ar	$5 \cdot 10^{-5}$
H	10,67	Br	2,0	F	3
Cl	2,07	N	1,6	J	>3
Na	1,14	Rb	1,5	B	<2
Mg	0,14	Si	$3 \cdot 10^{-4}$	Cu	1
S	0,09	Fe	1,5	Li	$6 \cdot 10^{-6}$
Ca	0,05	Ag	1	Au	1,2
K	0,04	P	$n \cdot 10^{-5}$	As	1
Th	$1 \cdot 10^{-6}$	Zn	$1—2 \cdot 10^{-7}$	R	$1{,}4 \cdot 10^{-12}$

При выводе этих цифр Вернадский опирается на опыты Ллойда (Lloyd) произведенные на Ra, Диелафета (Dieulafeit)—на Zn, Li, B, Джоли (Joly)—на Th, Готье (Gautier)—на As J, F, Вагонера (Wagoner)—на Au и Ag, Розе и Боданского (Rose u. Bodansky)—на Cu, Шмидта и Рабена (Schmidt u. Raben)—на P и Шмидта—на Fe и Rb.

Особый интерес представляет собой содержание в воде океанов благородных металлов. Серебро содержится в количестве 20—170 *мг* в 1 *т* (т. е. 0,02—0,17 *мг* в 1 *л*); содержание золота колеблется между 5 и 10 *мг* в 1 *т*. Однако, как доказал Ф. Габер (F. Haber)[4] на

[1] W. Dittmar. Challenger Reports, Physics and chemistry. 1, 203, 1884.
[2] F. W. Clarke. The Data of Geochemistry. 5-th Ed. Washington 1924.
[3] Vernadsky. La géochémie de l'océan. Revue générale des sciences. P. 4, 1924.
[4] F. Haber. Das Gold im Meerwasser. Z. f. angew. Chemie, **40**, 303, 1927.

многочисленных пробах, указанное содержание золота установлено в не совсем прозрачной воде. Большинство его проб дало всего лишь 0,04—0,001 *мг* в 1 $м^3$, редко лишь 0,08—0,04 *мг*. Хотя это количество, помноженное на колоссальную массу воды океана, и составит несколько миллионов тонн золота, но все же вода океана не является «месторождением золота», так как золото невозможно выделить из океанской воды таким способом, при котором оно обходилось бы дешевле существующей его стоимости.

3. Литосфера

Наши знания о чрезвычайно изменчивом химическом составе земной коры основаны главным образом на наблюдениях над поверхностными слоями земли, причем и здесь сравнительно точно исследована лишь совсем незначительная их часть. То, что находится на некоторой глубине, мы знаем только благодаря рудничным разработкам, а между тем пройденные шахтами участки земной коры, естественно, представляют собой лишь очень незначительную часть радиуса земного шара. Самая глубокая шахта [1] достигает только 2 262 *м*, а наиболее глубокая буровая скважина [2]—2 598,6 *м*, что представляет собой третью часть одной тысячной доли экваториального радиуса. Состав земной коры под океаном нам почти совершенно неизвестен. Только в небольшом количестве мест при исследованиях илов морского дна особые трубки проникли на 0,5—1 *м* в морское дно, дав нам сведения о самых верхних частях его [3].

Было бы однако совершенно ошибочно думать, что мы располагаем достаточно точными сведениями о составе литосферы только лишь на глубину до 2,5 *км*. Толщи пород осадочного происхождения и массы эффузивных пород часто в результате складчатости образуют мульды, и если нам известно расположение слоев по обе стороны мульд на поверхности, то мы знаем также и положение их на глубине мульд, доходящих быть может до 12 *км* и более. Мы можем также предполагать, что большие штоки изверженных пород, распространяющиеся на десятки квадратных километров по поверхности земли, не изменяются и на глубине в несколько тысяч метров. Наши познания о составе земных глубин начинают становиться значительно менее точными только тогда, когда дело идет о глубинах, до которых не достигают складки осадочных пород больших хребтов, которые соответствуют горизонтальному протяжению гранитных штоков и гнейсовых массивов.

Таким образом, когда говорят об «известных нам частях» земной коры, то дело касается глубин в 10 миль, т. е. в 16 *км*. Если учесть при этом гидросферу и атмосферу, то из известных нам частей земной шара литосфера составит в весовом отношении 93,06%, гидросфера 6,91% и атмосфера —0,03%.

---

[1] Шахта St. John del Ray, Minas Geraes в Бразилии.

[2] Это буровая скважина № 1 в Big Lake Feld-Texon Oil and Land Cy (Западный Техас). В общей сложности ныне в североамериканских нефтяных областях имеется уже свыше 50 буровых скважин, добывающих нефть с глубины более чем в 2 000 *м*.

[3] В настоящее время удается получить колонки современных морских осадков длиной до 3—$3^1/_2$ *м*. Ред.

Из указанных 93%, приходящихся на долю литосферы, 88,4% представлены изверженными породами, 3,7% сланцами, 0,7% песчаниками и 0,2% известняками.

Переходя к химическому составу литосферы, следует прежде всего отметить, что сведениями в этой области мы обязаны главным образом химикам Геофизической лаборатории в Вашингтоне и особенно Ф. В. Кларку и Г. С. Вашингтону [1]. Эти авторы первоначально использовали средние цифры из сотен анализов горных пород, приведенных в петрографической литературе. При этом оказалось, что значительная роль принадлежит редким, но интересным в том или ином отношении горным породам, подвергавшимся детальному химическому исследованию. Ввиду этого были сделаны особые анализы проб, полученных путем смешения многих сотен пород, собранных на обширных территориях. Каждая проба бралась в количестве, пропорциональном своему распространению в природе. Приготовленные таким способом пробы были подвергнуты точному анализу, результаты которых сведены в следующую таблицу.

	Извержен. 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	0,54
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89
CaO	5,08	3,10	5,50	42,57
Na_2O	3,84	1,30	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	—	—	—
NiO	0,025	—	—	0,05
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	—	—

[1] См. F. W. Clarke a. H. S. Washington. The composition of the earth crust. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper № 127.

В последнее время при помощи рентгеноскопии было определено содержание очень редких элементов в горных породах и минералах, причем процентное содержание того или иного элемента представлялось возможным учесть лишь ориентировочно на основании интенсивности линий. Из работ в этом направлении заслуживают особого внимания исследования Ноддака, Таке и Берга [1], которые между прочим определили неизвестные до настоящего времени экамарганцы.

На основании всех этих анализов было высчитано относительное распространение наиболее часто встречающихся в земной коре минералов, а именно:

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

Возвращаясь к составленной Кларком таблице, мы находим в ней целый ряд тяжелых металлов. Между тем количество тяжелых металлов, равно как других редко встречающихся элементов, не может быть установлено средними анализами. В природе они находятся главным образом в местах, где действовали специфические процессы концентрации, приведшие к образованию тех или иных месторождений. Вследствие этого очень трудно дать точные цифры распространения этих элементов.

В этом случае при определении средних цифр предположения можно вести, исходя из какого-либо одного элемента, относительно распространения которого известно из вышеприведенных средних величин, основываясь на соотношении, в котором сопровождающие его элементы встречаются в концентрированных залежах. Мы знаем например из рентгеноспектрографических исследований В. М. Гольдшмидта [6], в каком соотношении содержатся в минералах металлы редких земель — церий и иттрий. Так как анализы изверженных пород дали 0,02% содержания $(CeY)_2O_3$, то для интересующих нас групп элементов получаются следующие цифры в тысячных процента:

Иттрий	10,0	Самарий	0,07	Гольмий	0,1
Лантан	0,7	Европий	0,02	Эрбий	0,6
Церий	3,1	Гадолиний	0,7	Тулий	0,1

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

[2] Включая халцедон и опал.

[3] Количество свободного $MgCO_3$ (магнезиты) ничтожно.

[4] А именно: пирит, магнитный колчедан, апатит, гранит, титанит, циркон.

[5] А именно: пирит, пиролюзит, гранат, рутил, апатит, циркон.

[6] V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen. Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in den Mineralien. Videnskap Selskapets Skrifter. I. Mat. Nat. Kl. № 5, Oslo, 1924.

Празеодим	0,5	Тербий	0,1	Иттербий	0,4
Неодим	1,8	Диспрозий	0,7	Кассиопеий	0,15

О гафнии мы также знаем, что в среднем в циркономинералах содержится 5—10% его окиси, вследствие чего мы можем из 0,04% ZrO_2 определить 0,004% HfO_2 или из 0,023% Zr вычислить процентное отношение Hf (0,0025%). Оценка тяжелых металлов, не обнаруженных анализами, подобно Fe, Mn, Ni, Cu, Zn и Pb, в горных породах, значительно труднее. Мы знаем их только из местных скоплений, из «рудных месторождений», и можем лишь приблизительно судить, в каком взаимном количественном соотношении находятся эти металлы в общей сумме всех известных нам месторождений. Уже 30 лет назад И. Фогт (J. H. L. Vogt)[1] произвел такого рода оценку и был первым, затронувшим вопрос «относительного распространения элементов». В учебниках рудных месторождений Бейшлага, Круша и Фогта[2] имеются важные цифры взаимного количественного соотношения тяжелых металлов. В 1925 г. Г. Берг еще раз проверил эти вычисления и вывел следующие цифры:

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

По количеству платины можно при помощи средних величин известных нам анализов платинового сырья вычислить относительное распространение платиновых металлов. Таким образом в 1925 г. были вычислены следующие вероятные величины:

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

Однако эти цифры должны в настоящее время рассматриваться как устаревшие. Во вновь открытых больших платиновых месторождениях в Южной Африке в платиновом сырье обнаружен совсем иной состав, чем в до сих пор известных нам залежах на Урале и в Колумбии (более подробные данные по этому вопросу см. в главе «Платина» во второй части). Оказалось, что платиновые месторождения, содержащие в себе палладий и считавшиеся раньше очень редкими, встречаются в действительности довольно часто. В залежах никелистого магнитного колчедана в большинстве случаев содержание палладия превосходит даже содержание в нем платины. Количество известной нам в земной коре платины исчисляется в настоящее время по крайней мере в полтора раза больше, чем можно было до сих пор предполагать. Можно принять, что количество платины в земной коре

[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.

составляет 12 миллиардных процента, а палладия—6 миллиардных процента.

Это изменение взгляда об относительном распространении платины показывает нам, насколько мы, особенно при оценке редких тяжелых металлов, о распространении которых мы можем судить не по анализам горных пород, а лишь по оценке месторождений, зависим от случайных знаний этих месторождений.

4. Состав известной нам части земной коры

При помощи вычисления химического состава литосферы (93,06%), гидросферы (6,91%) и атмосферы (0,03%) можно также определить состав известной нам части земной коры в ее совокупности. Полученные в результате этих вычислений процентные цифры мы кратко называем «относительным распространением» отдельных элементов. Ферсман (Fersmann) [1] кратко называет их «числами Кларка». Так например, если исключить незначительное количество гелия, находящегося также в горных породах и в нефти, то для благородных газов, встречающихся только в воздушной оболочке, получатся следующие числа:

Аргон	0,36	тысячных процента
Неон	0,5	миллионных »
Гелий	0,42	» »
Криптон	19	миллиардных »
Ксенон	2,7	» »

Растворенные помимо Na, Mg, Ku и Cl в морской воде элементы, естественно, играют лишь незначительную роль. Мы находим:

Рубидий	3,3	тысячных процента
Бром	0,6	» »
Цезий	70	миллионных »
Иод	7	» »

Наряду с литосферой, гидросферой и атмосферой Вернадский [2], а с ним и некоторые другие исследователи выставляют еще понятие так называемой биосферы, заключающей в себе совокупность всего животного и растительного мира. Однако количество вещества, собранного в биосфере, весьма незначительно. Гольдшмидт пытался определить вес всего живущего мира. Давая при помощи сравнения результат своих вычислений, он говорит, что если принять вес гидросферы равным 1 фунту, то литосфера до глубины 16 км должна была бы представлять собой каменную чашу весом в 13,5 фунта. Тогда атмосфера равнялась бы весу двухпфенниговой монеты, а биосфера—весу почтовой марки. При этом мы должны также принять во внимание, что все микроорганизмы состоят в среднем из 80—90% воды. Богатые водой бактерии содержат в своем теле только 0,1% углерода, а находящиеся в них наряду с этим главным элементом органической жизни сопутствующие элементы, как например N, S, P и т. д., содержатся в них в еще значительно меньшем количестве. Таким путем мы можем вычислить, какую чрезвычайно незначительную часть составляют элементы, находящиеся в микроорганизмах.

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

[2] W. Vernadsky. La Géochimie. Paris (F. Alcan), 1924.

В отношении оценки относительного значения остальных элементов следует указать на специальную литературу, из которой мы упомянем здесь особо сводку Герлингера (Herlinger)[1].

Как результат всех современных исследований мы приведем попутно цифры, принимаемые нами в настоящее время за наиболее вероятные для всех известных нам элементов. Мы прибавляем к ним сумму процентного содержания первых 8, 12, 24, 36 и 50 элементов. Тогда ясно видно, насколько преобладают O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg и насколько мало приходится на долю всех остальных элементов, если к этим восьми чаще всего встречающимся элементам прибавить еще H, Ti, Cl, P.

5. Недра земли

Факты

Естественно, что о составе недр земли мы по данным опыта ничего не знаем. Однако ясно, что в отношении химического состава земные недра совершенно отличаются от известной нам земной коры.

При помощи измерения чрезвычайно чувствительными инструментами силы тяжести больших тел, вес которых нам известен, и сравнения ее с притяжением земли (силой тяжести) мы можем определить вес всего земного шара. По весу и объему земли был таким образом вычислен ее удельный вес, причем, как известно, пришли к неожиданному результату: удельный вес земли оказался выше 5. По Гутенбергу (Gutenberg)[2], принимая во внимание различные измерения, наиболее вероятная величина удельного веса земли составляет теперь 5,52.

Горные же породы, составляющие внешнюю земную кору, имеют удельный вес всего лишь 2,7. В связи с этим недра земли должны состоять из вещества более тяжелого удельного веса, чем его оболочка. При этом исключается вертикальное давление налегающих масс, являющихся причиной более значительной плотности недр земли. Сжимаемость силикатов, из которых состоит большинство горных пород, настолько незначительна, что уплотнение, превышающее двойной удельный вес, объяснить давлением невозможно. Повидимому в недрах земли в качестве главных составных частей сконцентрированы элементы с бо́льшим удельным весом, чем в земной коре.

Характер этих элементов мы можем определить при помощи изучения метеоритов. Мы рассматриваем метеориты как обломки маленьких тел вселенной. При приближении к земле эти обломки отклоняются от своего пути и падают на земную поверхность. Но так как мы знаем (из спектроскопических анализов), что все тела нашей солнечной системы состоят главным образом из тех же элементов, что и наша земля, то мы можем предположить, что земля, распавшись, дала бы совершенно такие же обломки, как метеориты. Таким образом состав метеорных каменных обломков тел вселенной вероятно соответствует не только составу земной коры, но и составу еще неизвестного нам ядра земного шара.

---

[1] E. Herlinger. Über die neue Entwicklung der Geochemie. Fortschr. d. Mineralogie usw. 12, 253—336, 1927.

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

В процентах

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

В процентах

Водород	0,87
Титан	0,58
Хлор	0,19
Фосфор	0,12
	99,51

В тысячных процента

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

$n \cdot 10^{-4}$

В тысячных процента

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

$n \cdot 10^{-5}$

В тысячных процента

Молибден	0,75
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

$n \cdot 10^{-6}$

В миллиардных процента

Осмий	0,9
Иридий	0,5
Родий	0,1

$n \cdot 10^{-9}$

В биллионных процента

Рутений	36 $n \cdot 10^{-12}$
Радий	7 $n \cdot 10^{-13}$

В миллионных процента

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

$n \cdot 10^{-7}$

В миллионных процента

Иод	7
Серебро	4
Висмут	3
Ртуть	3
Селен	3

$n \cdot 10^{-8}$

В миллионных процента

Индий	0,9
Гелий	0,8
Неон	0,5
Золото	0,15
Галлий	0,1

$n \cdot 10^{-9}$

В миллиардных процента

Таллий	80
Теллур	60
Германий	20
Криптон	19
Платина	12

$n \cdot 10^{-10}$

Палладий	6
Ксенон	2,9

$n \cdot 10^{-11}$

Большинство метеоритов состоит, как известно, из самородного, содержащего никель, железа. Поэтому мы можем считать, что земля состоит из железного ядра с удельным весом 8 и из оболочки, состоящей из силикатов, количественное соотношение которых к ядру дает в совокупности тело с удельным весом в 5,52. Наряду с железными метеоритами в действительности известны также и силикатные метеориты, представляющие собой таким образом обломки силикатной оболочки распавшихся тел вселенной.

Химический состав железных метеоритов, установленный из 360 анализов, состоит в среднем, по П. Чирвинскому (P. Tschirwinsky) из:

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 менее значительно, чем среднее содержание его, полученное при помощи анализов, и колеблется между 6,7 и 5,3%. Однако встречаются отдельные метеориты, в которых содержание никеля доходит до 18%. В таком метеоритном железе и содержание кобальта возрастает до 0,35%.

Максимальное содержание хрома, составляющее 0,74%, дает метеорит Цакатекаса.

Количество фосфора достигает 1,25%. Последний содержится в метеоритах всегда в виде фосфорно-никелевого железа.

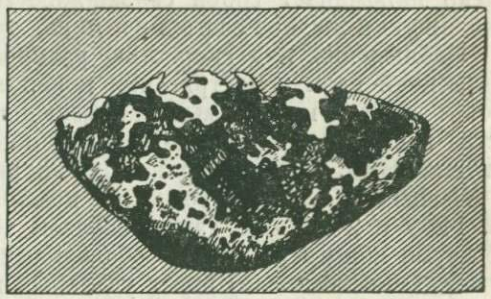


Рис. 2. Метеорит Вилламетта по Варду. Прибл. 1 : 30.

Особый интерес представляет собой содержание углерода, так как он встречается в железе в трех различных формах. В большинстве случаев углерод содержится в форме мелких лепестков графита, но известен он также в метеоритах и в форме железного карбита. Однако углерод был найден в метеорном железе также и в форме крошечных алмазных кристалликов.

Кремния в одном случае было найдено 1,4%, алюминия 1,38%, хлора (хлорное железо) 2,07% и олова 0,06%. Содержание марганца достигало 0,91%. Во многих метеоритах оказалась также и платина, правда, с минимальным процентным содержанием, превышающим однако относительное распространение этого элемента в земной коре (0,000 000 012%).

Совершенно особого интереса заслуживает сера, встречающаяся почти во всех метеоритах в составе простого сернистого железа. В большинстве случаев сернистые соединения встречаются в железе в виде отдельных включений (капелек) и шарообразных масс. Ввиду того что поверхность многих метеоритов испещрена отверстиями, которыми они часто прямо-таки пронизаны, можно предположить, что первоначально сернистые соединения содержались в метеоритах в значительно большем количестве. Но при полете через атмосферу, во время которого метеорит нагревается до белого каления, они благодаря действию кислорода воздуха разложились на SO_2 и пылевидную форму Fe_2O_3, т. е. были как бы высушены на огне, прежде чем метеорит достиг поверхности земли, вследствие чего от включений сернистых соединений остались лишь круглые отверстия (рис. 2).

Во всяком случае мы имеем основания считать, что тела вселенной, которые дали метеориты, содержали значительно больше серы в форме сернистых соединений, чем это было обнаружено средними анализами метеоритов.

Если метеориты доказывают нам, что состав внутренней части земли совсем иной, нежели состав земной коры, то наблюдения над землетрясениями учат нас тому, что между корой и ядром земли

не существует постепенного перехода, обусловленного увеличением содержания железа.

Мы знаем, что недра земли находятся не в жидком состоянии, а что вследствие давления налегающих масс земной коры состояние этих недр напоминает собой связно-жидкую консистенцию стали, переходящую в жидкое состояние, лишь только прекращается давление.

Наблюдения над скоростью распространения, отклонением и рефлекцией волн землетрясения показывают, что в земном шаре имеются две так называемые прерывающие поверхности, у которых свойства вещества с возрастающей глубиной изменяются не непрерывно, а скачками. Эти поверхности, впервые обнаруженные Вихертом (Wiechert) [1], лежат, согласно новейшим измерениям, на глубине в 1 200 и 2 900 *км*. Таким образом земля состоит как бы из шара с двумя концентрическими оболочками. Ядро с диаметром в 3 500 *км* (16% емкости земли) имеет удельный вес 9,6 и внутренняя оболочка толщиной в 1 700 *км* (39% емкости земли) — 5,6. Внешняя оболочка имеет 1 200 *км* толщины (45% емкости земли) и удельный вес 2,9. Гуттенберг принимает удельный вес за 11, 4,7 и 3,5, считая таким образом среднюю оболочку значительно легче, а внешнюю и ядро земли значительно более тяжелыми. Кроме того имеется еще третья прерывающая поверхность, находящаяся очень близко от поверхности земли на глубине в 60—120 *км*. У этой поверхности находится граница между кислыми породами, плавающими в виде глыб на основной, более жидкой магме с большим удельным весом. Предположение, что самая верхняя земная кора плавает на более тяжелом, подвижном основании, т. е. предположение существования так называемой изостазии, играет в современной геологии большую роль, ибо на основании изостазии можно единообразно объяснить совокупность целого ряда явлений, широко расходящихся в геологическом и геофизическом отношениях.

Известные нам горные породы, встречающиеся в земной коре (до 16 *км* глубины), относятся главным образом к кислым горным породам. Только местами глубинные основные породы встречаются в трещинах, в вулканических каналах или в потоках лав—базальтовые покровы над более легкими массивами. Таким образом, если все известные нам горные породы имеют даже в среднем удельный вес 2,7, то мы тем не менее для внешней оболочки, простирающейся до глубины в 1 200 *км*, должны считать преобладающими силикатные породы. Только этим можно объяснить средний удельный вес всей этой зоны в 3,5.

Гипотезы

Наличие прерывающихся поверхностей и приблизительное их расположение бесспорно установлены. Однако о химической природе ядра земли и обеих коркообразных зонах мы можем судить лишь только приблизительно. Вашингтон исходит в своих прежних работах из того факта, что элементы, в общем более редко встречающиеся в известных нам частях земной коры, обладают более высоким атом-

[1] Wiechert. Über die Massenverteilung im Innern der Erde, Nachr. d. Ges. Wiss., S. 221, Göttingen, 1897.

ным весом. У благородных металлов это может быть установлено особенно ясно. Вашингтон [1] полагает, что редкость элементов с высоким атомным весом обусловлена скоплением их под действием какого-либо поля тяжести (поля тяготения) в центре земного шара. Он предполагает таким образом, что по мере приближения к центру земли можно было бы установить постепенный переход к силикатам, все более и более богатым железом, а затем и в металлическое железо. Он считает, что далее следуют сплавы с тяжелыми металлами с более высоким атомным весом и быть может наконец почти чистые массы благородных металлов. По его мнению более широкое распространение железа, чем распространение благородных металлов, в земной коре служит доказательством, что металлическое железо находится ближе к поверхности земли, чем золото и платина. Он указывает на то, что едва ли было бы возможно наличие металлического железа в изверженных породах даже как редкое явление, если бы железное ядро залегало так глубоко под внешней земной корой. Из геофизически изученных прерывающих поверхностей он допускает существование только одной нижней, расположенной примерно по середине земного радиуса, и склонен считать ее границей между железом и ядром из благородных металлов. Соответственно с этим он различает петрогенные элементы наружной части земли и металлогенные ядра земли. Железо он относит к первым. Во всяком случае тогда граница между этими двумя группами элементов не может быть проведена у какого-либо определенного атомного веса. Петрогенные элементы в главных рядах каждой группы периодической системы распространяются вниз до довольно больших атомных весов, металлогенные же в промежуточных рядах поднимаются до сравнительно низкого атомного веса (Cu, атомный вес 63,3, представляет собой ярко выраженный металлогенный элемент, Hf—178—является еще отчетливо петрогенным).

Полученные при исследовании метеоритов сведения противоречат этой более старой гипотезе Вашингтона. Спектроанализы неизвестных нам металлических тел и большое сходство каменных метеоритов с земными горными породами доказывают нам, что тела вселенной имеют очень сходный состав с землей. Если бы ядро земли действительно состояло из благородных металлов, то мы должны были бы находить попутно также метеориты из благородного металла или из богатого благородным металлом железа. С другой стороны, ядро земли должно было бы иметь также значительно более высокий вес, чем 9,6 или 11.

Тамман (Tammann) [2] устанавливает свою гипотезу, принимая во внимание лишь две прерывающих поверхности в недрах земли. Он исходит из того, что сплав силикатов с содержанием мышьяка или серы и с избытком металлов до их затвердения распадается на три строго отграниченных друг от друга жидкости. Сверху отделяются шлаки с легким удельным весом, состоящие преимущественно из легких металлов. Ниже следует «штейн»—смесь из сернистых метал-

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

[2] G. Tammann. Zur Analyse des Erdinnern. Z. f. anorgan. Chem. **131**, 96, 1923 u. **134**, 269, 1924.

лов и мышьяковистых соединений тяжелых металлов, а внизу—зерно чистого металла—«королек», представляющий собой слой расплавленных самородных металлов.

Разделение отдельных элементов на эти три слоя может быть легко проверено экспериментальным путем и уже давно известно горняку. Тамман предполагает, что обе прерывающие плоскости в недрах земли соответствуют обеим граничащим плоскостям: королек—штейн, и штейн—шлаки. При таких условиях весь средний слой недр земли, т. е. 39% всей массы земли, должен был бы состоять преимущественно из сернистых соединений. Однако этому противоречит учение о метеоритах. Объем среднего слоя в $2^1/_2$ раза больше объема ядра земного шара. Таким образом по теории вероятности в земную атмосферу должно было бы попадать в $2^1/_2$ раза больше сернистых метеоритов, нежели железных. Если во время полета через атмосферу, как то уже упоминалось на стр. 17, сернистое железо в большей своей части и сгорает, то все же должны были бы чаще находить случайно сохранившиеся сернистые метеориты и должны были бы оставаться и тут и там остатки многих сернистых метеоритов в форме космической пыли окиси железа, если их действительно в $2^1/_2$ раза больше, чем железных метеоритов.

Тамман исходит также из предпосылки, что земной шар был когда-то в расплавленном состоянии. Однако различные новейшие гипотезы возникновения земли, особенно теория Чемберлена, не разделяют этого взгляда. Между тем неоспоримым фактом является сосредоточение в средней части земли масс с более высоким удельным весом, что указывает на существовавшую когда-то в массе земли более высокую степень мобильности, чем теперь, а этому наиболее соответствует теория, утверждающая, что вся земля некогда была в расплавленном состоянии.

Герлингер [1] указывает на то, что разделение недр земли по силе тяжести могло быть вызвано также случайными местными расплавлениями, вызванными образованием тепла радиоактивными процессами. Однако едва ли можно предполагать, что благодаря этому произошло такое разделение, идущее до образования вполне определенных прерывающихся плоскостей.

Наиболее точной и наиболее совершенно продуманной во всех деталях картиной состояния земных недр мы обязаны Гольдшмидту [2]. Он также исходит из основного положения, что земля была когда-то в расплавленном состоянии, и что обе прерывающие поверхности соответствуют имевшему место еще в жидком состоянии разделению на силикатную оболочку, сульфидную зону и металлическое ядро. Однако он предполагает, что в зоне сульфидов имеются также более значительные количества окисей металлов. Он опытным путем пытался определить, к которой из трех зон присоединяются отдельные элементы при затвердении сплава, состоящего по преимуществу из известковых, магнезиальных и железных силикатов, сернистого железа и металлического железа. Соответственно с этим он разделяет

[1] Herlinger, Über die neuere Entwicklung der Geochemie. Fortschr. d. Min. usw. 12, 281, 1927.

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

элементы на сидерофильные, халькофильные и литофильные, присоединяя сюда в качестве четвертой группы атмофильные элементы, сконцентрированные преимущественно в воздушной оболочке.

Сидерофильными являются: Ni, Co, P, C, Mo, Pt и большинство спутников платины.

Халькофильными являются: Se, Te, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Ag, Au, Pd, Hg, Ga, In, Tl.

Литофильными являются: 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 остальные редкие земли.

Атмофильными являются: H, N, He, Ne.

Халькофилы с геохимической точки зрения должны при этом оцениваться до известной степени различно, в зависимости от склонности того или иного элемента к сере при о т с у т с т в и и или н а л и ч и и кислорода. Известно например, что имеющиеся налицо в метеорных массах железа Mn и Ca связаны в виде олдамита (CaS+ +MnS), в то время как железа имеется лишь незначительная часть в виде троилита (FeS). Таким образом при недостатке кислорода склонность Ca и Mn к сере более значительна, чем в железе, при наличии же кислорода наблюдается обратная картина.

Разделение сернистой фазы от силикатной, с одной стороны, и металлической фазы—с другой, Скаппель (Skappel) [1] понимает немного иначе, чем Гольдшмидт. По его мнению единственно решающую роль играют не литофильные и халькофильные склонности отдельных элементов, а весь процесс в целом. Скаппель указывает на содержание в метеоритных троилитах CaS (олдамит) и предполагает, что в сернистой оболочке имеются также щелочные и щелочно-земельные сернистые металлы. Большое значение имеют сделанное Скаппелем открытие, говорящее о том, что существует только разделение в жидком состоянии, но не кристаллизационная дифференциация.

Разделение элементов на четыре класса, данное Гольдшмидтом, далеко не совершенно, так как иначе на поверхности земли мы знали бы только литофильные и атмофильные элементы. Главными причинами этого несовершенного разделения являются: 1) большой избыток железа, в связи с чем сульфидные массы весьма вероятно должны состоять преимущественно из сернистого железа, другие же элементы являются в них лишь примесями; 2) в силикатной оболочке силикаты железа также играют большую роль. Нет ничего невозможного в том, что этот избыток железа является отличительным признаком средних планет нашей солнечной системы, к которым принадлежат также и метеориты, и что таким образом в солнечной системе существует обособление, заключающееся в том, что в самом солнце и ближайших к нему планетах преобладают тяжелые элементы, в то время как в планетах внешней зоны — элементы с меньшим удельным весом.

Это подтверждается определениями удельного веса средних планет, сделанными на основании измерения объемов и

[1] S k a p p e l. Contribution to the study of geochemical laws etc. Norsk Geol. Tidskrift, S. 239, 1926.

силы тяжести, действующей на другие планеты в смысле отклонения [1].

Меркурий	уд.	вес	8
Венера	»	»	5
Земля	»	»	5,5
Марс	»	»	4,2
Юпитер	»	»	1,4
Сатурн	»	»	0,9
Уран	»	»	1
Нептун	»	»	1,5

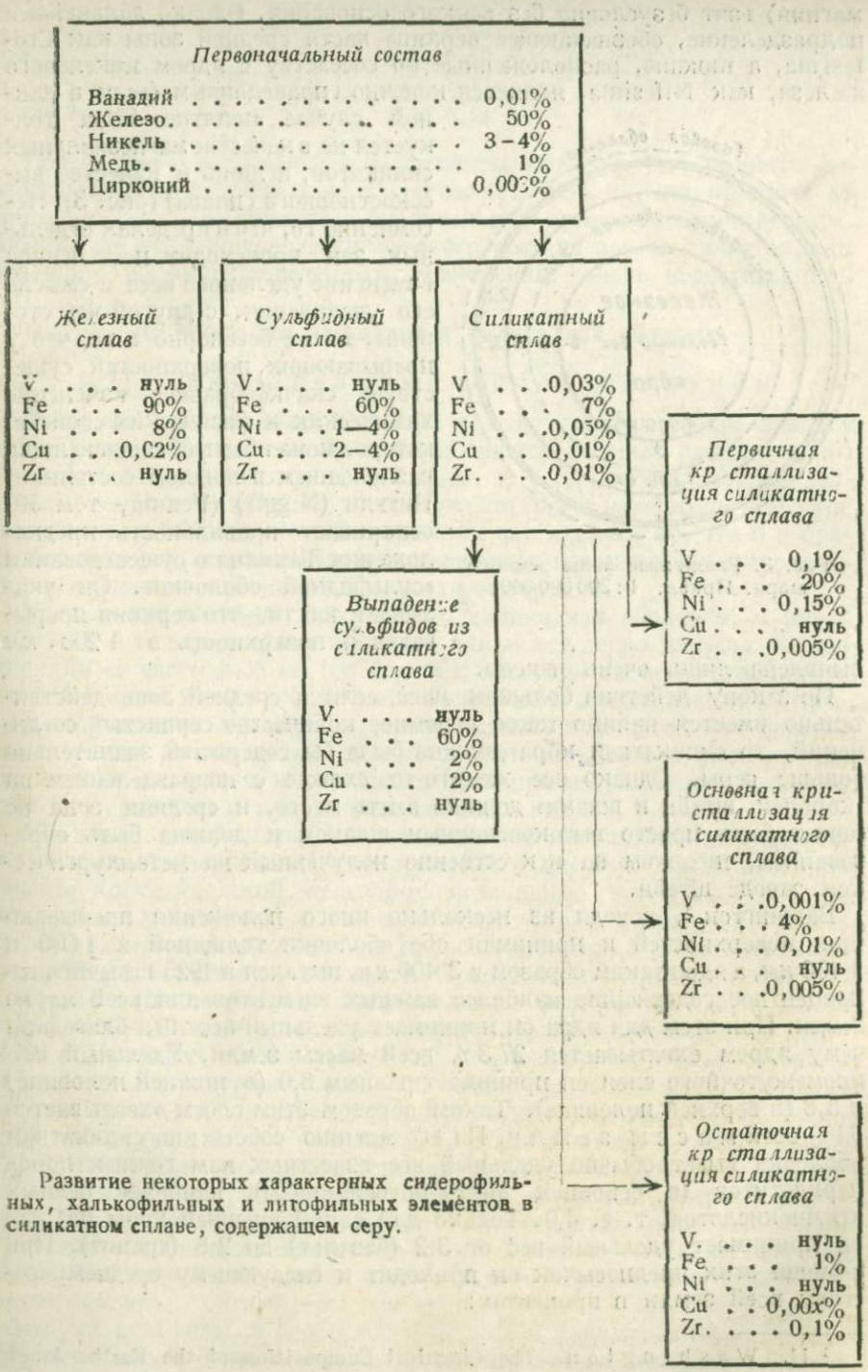
Что же касается разделения химических элементов земли на три зоны, то это разделение еще потому не может быть совершенным, что для каждого элемента устанавливает состояние равновесия. На самом же деле отделение например никеля в Fe-Mg-S-SiO_2-сплаве от избытка железа ни в коем случае не протекает так, что весь Ni переходит в выделившийся избыток металлического железа. Согласно экспериментальным опытам в сплаве, содержащем 3—4% Ni, 8% его переходит в железо, от 1 до 4% Ni идет в сульфиды и 0,05%—в силикаты (см. схематическое изображение по Гольдшмидту на стр. 23).

Попутные движения сплава будут конечно иметь своим последствием механическое проникновение частей сидерофильной и литофильной зон в халькофильную зону и, наоборот, части последней попадут в обе соседние зоны.

О том, что мы не должны представлять себе халькофильную зону как чисто сульфидную магму, упоминалось уже на стр. 21. Гольдшмидт считает, что и средняя зона состоит из смеси сульфидоокислов. Нахождение окислов наряду с сульфидами зависит всецело от неизвестных нам еще до сих пор концентраций кислорода в этой зоне. Кислород, пожалуй, в большинстве случаев здесь связан с железом по формуле Fe_3O_4 (магнетит). Хром в окисносульфидной зоне должен был бы играть большую роль. Он охотно образует в соединении с железом сравнительно бедную содержанием кислорода двуокись $FeCr_2O_4$ в виде часто встречаемого минерала хромистого железняка. Кроме того мы знаем например метеориты Лонг Айленда (Lorg Island), чрезвычайно богатые содержанием хромистого железняка, соответствующие, пожалуй, наиболее низким частям окисносульфидной оболочки, граничащей с железом. В окисносульфидной зоне безусловно содержатся небольшие количества закисей ортосиликатов, т. е. присутствие окиси SiO_2 в этой зоне не совсем исключено, и мы можем бесспорно предполагать значительное содержание TiO_2 в форме солей титановой кислоты тяжелых металлов.

Считали даже, что средняя зона недр земли в общем не очень отличается от основных частей литосферы, которые вследствие содержания в них богатых железом магнезиальных силикатов обозначаются как Sima. Поэтому среднюю, повидимому богатую еще железом зону назвали Fesima, причем однако слог si едва ли может быть обозначен как руководящий, а слог ma (указывающий на содержание

[1] Отклонение в плотности Венеры вероятно основано на том, что мы прибавляем к ее объему густую и мощную атмосферную оболочку, сквозь которую не проникает наш взгляд. Самые внешние планеты быть может потому относительно плотнее, что их незначительная масса не могла воспрепятствовать удалению элементов с малым атомным весом в мировое пространство.



Развитие некоторых характерных сидерофильных, халькофильных и литофильных элементов в силикатном сплаве, содержащем серу.

магния) взят безусловно без всякого основания. Однако дальнейшее подразделение, обозначающее верхние части средней зоны как Crofesima, а нижние, расположенные по соседству с ядром никелевого железа, как Nifesima, является конечно справедливым (если в данном случае понятие Sima толкуется не в качестве магнезиальных силикатов, а лишь в качестве высокоосновного сплава) (рис. 3). Несомненно то, что в пределах отдельных зон происходит постепенное изменение удельного веса в смысле его увеличения, с другой же стороны, также бесспорно и то, что у прерывающих поверхностей существует скачкообразное изменение химических и физических свойств, которое может быть объяснено лишь разложением в жидком состоянии. Ниггли (Niggli) (Fennia, том 50) оспаривает правильность предположения Таммана о существовании «сульфидной оболочки». Он указывает на то, что верхняя прерывающая поверхность в 1 200 *км* выявлена лишь очень неясно.



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

По закону действия больших масс, если в средней зоне действительно имеется налицо такое огромное количество сернистых соединений, то силикатная кора должна была бы содержать значительно больше серы. Однако все же что-то схожее с подразделением на «королек, штейн и шлаки» должно иметь место, и средняя зона не может быть просто высокоосновным шлаком и должна быть образованием, похожим на искусственно полученный на металлургическом заводе штейн.

Вашингтон [1], исходя из несколько иного положения прерывающих поверхностей и принимая обе оболочки толщиной в 1 600 и 1 400 *км*, а ядро таким образом в 3 400 *км*, пытался в 1925 г. вычислить процентное содержание наиболее важных элементов для всей массы земли. При этом для ядра он принимает удельный вес 10, благодаря чему ядром охватывается 27,3% всей массы земли. Удельный вес промежуточного слоя он принимает равным 8,0 (в нижней половине) и 5,8 (в верхней половине). Таким образом этим слоем охватывается 31% всей м а с с ы з е м л и. По его мнению собственно силикатная оболочка имеет обычно удельный вес известных нам горных пород перидотитов (в основном Mg-Fe-ортосиликаты), наиболее бедных кремнекислотой, т. е. 4,0. Только для самой внешней коры (60 *км*) он принимает удельный вес от 3,2 (базальт) до 2,8 (гранит). При помощи этих предпосылок он приходит к следующему среднему составу всей земли в процентах:

[1] H. W a s h i n g t o n. The Chemical Composition of the Earth. Amer Journ. Science. P. 356. 1925.

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 редко встречающиеся элементы при этом не приняты во внимание (сумма приведенных составляет 100%). Они приняты во внимание лишь в качестве незначительной примеси к приведенным. Вообще же все вычисление химического состава земли является, как то видно из вышеприведенных объяснений, очень недостоверным.

II. Миграция элементов в силикатной оболочке

1. Причины геохимической миграции

Выше мы уже указывали на то, что еще до затвердения земного шара (или вследствие всегда повторяющихся местных расплавлений) элементы распределились на три зоны, т. е. переместились под действием земного тяготения, максимум которого находится в центре земного шара. Кроме этого мы приняли как аксиому то, что и в пределах трех зон, разделенных прерывающими поверхностями, происходит постепенное изменение плотности материала.

Хотя самая внешняя из трех зон, силикатная оболочка, и имеет 1 200 *км* в толщину, нами же более или менее верно изучена только верхняя ее часть в 16 *км* (ср. стр. 10); несмотря на незначительность этой части, мы можем все же иметь более ясное представление о строении этой зоны и о процессах, происходящих в ней, так как поверхность земли до известной степени познакомила нас с физическими свойствами силикатов и с их поведением при расплавлении (повышение температуры) и при повышении давления.

Мы знаем, что большие естественные потоки силикатных сплавов, т. е. магмы изверженных пород, имеют тенденцию распадаться на бедные кремнекислотой железно-магнезиальные силикаты, т. е. на так называемые основные и кислые магмы (причем однако в жидком состоянии этого разложения не происходит). При этом может быть оказывает действие и сила тяжести. Процесс идет следующим образом: сначала из сплава выкристаллизовываются окислы железа и железисто-магнезиальные ортосиликаты (оливин); образовавшиеся в больших резервуарах магмы кристаллы погружаются в более глубокие и высокотемпературные зоны, где снова расплавляются; осевшие окислы привлекают к себе кремневую кислоту, поскольку она имеет еще внизу повышенное количество ортосиликатов, и таким путем внизу постепенно возникает зона из ортосиликатов железа, магния и отчасти кальция, пронизанная многими окислами. Вверху, благодаря извлечению трех вышеупомянутых элементов, происходит концентрация алюминия, щелочей и кремнекислоты, что ведет сначала к образованию метасиликатов, а затем к образованию свободной кремнекислоты. Следы серы, имеющиеся еще в силикатной магме, образуют сульфиды, в особенности железа и никеля, которые погружаются также в более основную по составу магму. Выпадение окисей и ортосиликатов в магме будет являться первичной кристаллизацией.

Основные магмы, возникшие благодаря погружению тяжелых, богатых железом ортосиликатов, Вашингтон назвал перидотитовым слоем. Несмотря на более раннее выпадение этого слоя, верхние его части, богатые известью и содержащие немного алюминия, плавятся легче, а в расплавленном состоянии более подвижны, нежели залегающие над ними метасиликаты алюминия. Этот основной слой соответствует своим химическим составом примерно базальту, благодаря чему Вашингтон назвал его базальтовым слоем[1], отделив его еще от своего перидотитового слоя. Легкоподвижные основные глубинные магмы называются Sima (кремний + магний). Залегающий выше слой богатых алюминием метасиликатов, как более крепкую и менее подвижную корку, называют Sial или Sal (кремний + алюминий). Sima глубин легко расплавляется, залегающий сверху застывший Sal теряет опору и проламывается, образуя хотя и плотно, но свободно прилегающие друг к другу и плавающие на Sima глыбы. Облегченные эрозией глыбы всплывают, а отягченные седиментацией погружаются, что ведет к обширным и значительным перемещениям внутри земной коры (это явление называют процессами изостазии). Взаимные боковые надавливания глыб друг на друга, вызванные сжатием остывающего земного шара (мнение Штилле), или косым положением и взаимным давлением на края (мнение Квиринга и др.), или течениями, возникающими в подоснове (мнение Швиннера и Клооса), обусловливают вспучивание, образование складок и горных хребтов.

Однако эти соображения выходят из рамок нашего труда. Для нас имеет большое значение выявление на очень незначительной глубине дальнейшей прерывающей плоскости, т. е. нижней поверхности плавающих глыб — пояса Sal. Можно считать ее глубину равной 50—60 *км*, учитывая также, что под большими океанами Sima достигает почти дна моря и на упомянутой глубине находится лишь под континентами. Таким путем могут быть объяснены избыточное давление и установленные математическими вычислениями отклонения силы тяжести на материках.

На более значительных глубинах Sima господствует колоссальное давление налегающих слоев, вследствие чего в этой зоне при остывании будут выкристаллизовываться и будут устойчивыми другие минералы, чем в хорошо известных нам породах, расположенных близ поверхности земли. Здесь преобладает образование минералов с наименьшим малекулярным объемом. Такие минеральные скопления нам известны прежде всего в горных породах, называемых эклогитами. В них на место анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) + оливина (Mg_2SiO_4) выступают богатые магнием пироп-граната [$(MgCa)_3Al_2(SiO_4)_3$)], а а на место авгита [$(CaMg)SiO_3$] + альбит ($MaAlSi_3O_8$) пироксены с примесью молекул жадеитов [$(NaAl(SiO_3)_2$] и хлоромеланит, благодаря чему достигается уменьшение объема до 20%. Поэтому Гольдшмидт считает, что нижние части литосферы, начиная примерно с 100 *км* глубины, состоят из эклогитоподобных пород с удельным весом

[1] Ниггли указывает на то, что этот базальтовый слой в химическом отношении соответствует вероятно огромным, обычно субморским излияниям базальтов типа Ysland-Faroer, но отнюдь не жильным базальтам материков или базальтам островов вулканического происхождения.

3.5—4. Большинство эклогитов мы во всяком случае находим в кристаллических сланцах, причем весьма вероятно, что они возникли здесь лишь позднее из известковомагнезиальных железосиликатов вследствие изменения давления. Однако нам известны также эклогитообразные горные породы в виде включений в массе вулканических выбросов типа кимберлитов, содержащих алмазы. Материал этих кимберлитов происходит повидимому из очень значительных глубин, что доказывает нам присутствие в них алмазов, образование которых обусловлено давлением в 300 000 *ат* при глубине в 100 *км*. Ескола (Eskola)[1] предполагал еще до Гольдшмидта, что большая часть эклогитов не метаморфна в узком смысле этого слова, но образуется как первичная изверженная порода, застывающая под колоссальным давлением.

Прежде чем перейти к подробному описанию миграции элементов, мы должны еще представить себе процесс разделения, происходящий во время выкристаллизации Sal, т. е. богатой содержанием щелочи алюминиевометасиликатной магмы. Естественно, что наряду с K, Na, Al и SiO_2 Sal содержит еще большое количество других элементов, как например погрузившиеся остатки сульфидов, воду, углекислоту, фтор, бор и некоторый избыток SiO_2. При кристаллизации метасиликатов все то, что остается при данной температуре кристаллизации в жидком состоянии в виде ли остатков магмы или при, наличии больших количеств воды, в виде остатка раствора или даже отчасти в виде пара, продолжает пребывать в окружающей среде. После окончания процесса так называемой главной кристаллизации этот остаток выделится в трещинах и в пустотах уже застывших пород. Он также перейдет в окружающие боковые горные породы и вступит с последними в реакцию или заполнит в них пустоты. Этот остаток может также достигнуть поверхности земли, проявляясь на поверхности в виде вулканической эксгаляции газов или в виде теплых источников.

Все выделения остатков магмы обозначаются как остаточная кристаллизация. В зависимости от того, входит ли элемент в первичную, в главную или в остаточную кристаллизацию, он находит свое место в различных точках земной коры (ср. описание на стр. 23).

Однако граница между главной и остаточной кристаллизациями не всегда ярко выражена. По мере выделения метасиликатов и алюмосиликатов главной кристаллизации остаток магмы все больше обогащается водой, углекислотой, фтористыми и бористыми соединениями и другими легко улетучивающимися элементами. Благодаря этому физические свойства, а главным образом условия затвердения остатков магмы существенно изменяются. При этом образуются породы, состоящие, правда, преимущественно еще из щелочноалюминиевых силикатов, однако богатые элементами и соединениями элементов, характеризующих собой остаточную кристаллизацию (например свободная кремнекислота).

---

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

2. Процессы геохимического распределения элементов

Если при подразделении тела земного шара на силикатную оболочку (шлаки), окисносульфидную (штейн) и железное ядро (королек) мы могли уже установить при помощи действия силы тяжести концентрацию определенных элементов в определенных зонах, то благодаря трем процессам—первичной, главной и остаточной кристаллизации—имеет место еще более ясное разделение элементов в пределах силикатной оболочки. Из микроскопических исследований горных пород, а отчасти также и на основании экспериментальных исследований, мы знаем, что в комплексной силикатной магме сначала выделяются рудные зернышки, обычно магнетит и магнитный колчедан, фосфаты кальция, редкие земли (в большинстве случаев апатит) и окиси титана (титанистый железняк, титанит). Если сплав беден содержанием кремнекислоты, т. е. содержание SiO_2 недостаточно для образования метасиликатов, тогда сначала выделяется ортосиликат железа и магния (минерал оливин), вследствие чего главная масса обогащается кремнекислотой, щелочью, кальцием и алюминием. Если же содержание магния недостаточно, что однако редко бывает, то выделяется чистый или почти чистый ортосиликат железа (например гортонолитовые породы в южноафриканских областях месторождений платины). В большинстве случаев имеет место настолько сильное выпадение соединений закиси и окиси железа (например магнетит в сиенитовых породах), что в расплаве достигается благоприятное соотношение для образования метасиликатов. Избыток необходимого количества алюминия для образования Ca-,K- Na-алюмосиликатов при недостаточном содержании SiO_2 выделяется в большинстве случаев в виде алюмината магния (шпинель), а в кислых магмах также в виде богатых алюминиевых силикатов магния (гранат).

Более редко встречающиеся элементы соединяются с одним из вышеупомянутых первичных выделений. Так например титан с окисью железа образует титанистый железняк или ильменит ($FeTiO_3$), т. е. минерал, особенно часто встречающийся в бедных кремнекислотой породах, как наиболее раннее выделение. Хром вместе с железом почти без остатка превращается в минерал хромистый железняк ($FeCr_2O_4$). Еще недавно неизвестный нам элемент гафний полностью соединяется с двуокисью циркона и кремния $ZrSiO_4$, выделяющейся в богатых кремнекислотой сплавах в виде первичного продукта. Фосфаты церия, встречаемые также только в богатых кремнекислотой породах, захватывают почти все другие редкоземельные металлы; только торий образует иногда попутно также чистую изоморфную смесь циркона и двуокиси гория-кремния ($ThSiO_4$). Вместо фосфатов при наличии соответствующих элементов образуются также танталаты и ниобаты (колумбит и др.). Ванадий переходит обычно с титаном в титановый железняк. В окислы железа первичной кристаллизации переходит лишь незначительное количество марганца. Сера в большинстве случаев при недостаточном содержании железа связывается в магме в виде магнитного колче-

дана ($FeS_{1+x}S$) или же в виде пирита FeS_2. Эти сульфиды выкристаллизовываются не сразу, они находятся в жидком состоянии в виде мелких сульфидных капелек. Эти капельки стекаются иногда в более значительные массы и вследствие низкой точки плавления застывают только после главной кристаллизации. При этом они воспринимают большую часть содержащегося в магме никеля (более подробные данные по этому вопросу будут нами изложены при описании месторождений никеля). При недостаточном количестве серы никель в форме силиката входит в состав ортосиликата магния в виде изоморфной примеси. Если же в расплаве имеется большое количество серы и немного мышьяка, то содержащаяся здесь же платина обычно присоединяется к выделенному в жидком состоянии сульфидному сплаву в виде $PtAs_2$ (сперилит). В других условиях этот элемент затвердевает в виде чистого металла, воспринимая, естественно, при этом своих спутников, особенно осмий и иридий, и извлекая из магмы немного железа в виде металла (содержание железа в сырцовой платине). В отдельных очень редких случаях при высоком содержании железа и при незначительной концентрации кислорода в основных породах, особенно в базальтах, и железо встречается в виде чистого металла.

Главной кристаллизацией охватывается выпадение всех наиболее часто встречаемых в природе силикатов. При этом самым основным является образование алюмосиликатов, т. е. в первую очередь полевого шпата. Во время главной кристаллизации могут образоваться еще и метасиликаты или соли поликремневой кислоты. Чистые метасиликаты магния при температуре главной кристаллизации непостоянны. Здесь может образоваться только диопсид $[MgCa(SiO_3)_2]$, представляющий собой основу молекул авгита и роговой обманки. Избыток магния выпадает предварительно в последних стадиях первичной кристаллизации в виде оливина (см. выше). Часто тяжелый оливин погружается в более глубокие части магмы. Если этого не происходит, то только что образовавшиеся кристаллы оливина частично подвергаются вторичному растворению. В большинстве содержащих оливин изверженных пород мы можем ясно видеть этот процесс, сказывающийся на оливине, кристаллы которого часто бывают изъедены. Это явление объясняется тем, что условия равновесия при более высокой температуре первичной кристаллизации несколько иные, чем при температуре, развивающейся во время главной кристаллизации, которая здесь несколько ниже.

Диопсид при своем выделении может поглощать немного алюминия, точнее говоря, примеси алюмосиликата, благодаря чему возникает минерал сложного химического состава (обыкновенный авгит). Если же концентрация алюминия в магме равна или менее того, что нужно для образования полевых шпатов, то образуется чистый диопсид. При высоком содержании алюминия, как это упоминалось выше, уже во время первичной кристаллизации выделяются шпинель или гранаты. Недостаточное содержание алюминия ведет к образованию мелилита, или, если налицо имеется много щелочи, к образованию щелочных авгитов, в которых трехвалентный алюминий может быть замещен трехвалентным железом. Все авгиты кроме того вместо MgO содержат значительное количество закиси железа. При

высоком содержании в сплаве титана авгиты и его поглощают так же, как и хром.

Однако при наших соображениях мы должны еще иметь в виду закон действия масс, который здесь во всех случаях имеет силу. Хотя мы и говорим, что Ti переходит в виде титанового железняка в первичную кристаллизацию, но это не совсем точно. Правильнее было бы сказать, что в отношении TiO_2 между выделениями первичной кристаллизации и остающимся в жидком состоянии остатком устанавливается равновесие, зависящее от давления, от температуры и химического состава этого остатка. Это равновесие состоит в том, что значительно превышающая часть Ti входит в выделения первичной кристаллизации.

Образование полевого шпата начинается уже во время выделения авгита. Это образование предполагает наличие равновесия Ca+Na+ +K=Al (конечно в молекулярных процентах). Это состояние равновесия в авгитах устанавливается благодаря поглощению алюминия или благодаря образованию натрового авгита без алюминия. Если содержание K по сравнению с Al слишком велико, то предварительно вместо авгита (или роговой обманки) образуется содержащий калий *силикат магния — биотит*.

Калий образует полевой шпат ортоклаз, поглощающий незначительное количество соответствующего натриевого полевого шпата в виде альбита. При высокой температуре воспринимается много альбита, который затем снова распадается. Силикат натрия и алюминия — альбит и силикат кальция и алюминия — анортит — образуют, как известно, в любом взаимном соотношении изоморфные смеси. Таким образом не требуется предварительного установления равновесия между Na и Ca для выпадения. Каждая молекула K_2O и Na_2O связываются в альбите и ортоклазе с шестью молекулами SiO_2. Одна молекула CaO связывает только две молекулы SiO_2. Если в магме имеется налицо еще больше SiO_2, чем это требуют щелочи, то в результате выделяется свободная кремнекислота, т. е. кварц. Если содержание SiO_2 меньше, то образуются «заместители полевого шпата»—лейцит в качестве заместителя ортоклаза с двумя только молекулами SiO_2 на одну молекулу K_2O и нефелин в качестве заместителя альбита только с четырьмя вместо шести молекулами SiO_2 на одну молекулу Na_2O.

Рассмотрим теперь, какие другие элементы входят еще в главную кристаллизацию. Прежде всего конечно легкие металлы. В качестве изоморфных примесей, содержащих калий ортоклазов,—рубидий и цезий, а в качестве изоморфных примесей, содержащих известь плагиоклазов,—стронций и барий. Последний элемент повидимому обладает также способностью образовать с ортоклазом изоморфную смесь, соответствующую плагиоклазу, т. е. KBa полевой шпат, соответствующий полевому шпату NaCa. Содержание KBa в этом силикате незначительно, что доказывается нам незначительным процентным содержанием Ba в богатых ортоклазами породах, в особенности в ортофирах.

Железо в авгитах в значительно большей степени замещается марганцем, нежели в рудах и в оливине, где в качестве заместителя железа в главном кристаллизационном процессе выступает никель.

Остаточная кристаллизация охватывает все невыделившиеся в период первичной и главной кристаллизаций элементы. Соответственно интенсивности развития процесса главной кристаллизации в магме все увеличивается содержание воды. Другие легко улетучивающиеся вещества, главным образом бор, фтор и хлор, также концентрируются, и остаток становится все более жидким и отделяется пространственно от уже остывшей главной части. В зависимости от того, в какой стадии происходит это отделение, образуются богатые летучими веществами части магмы, склонные благодаря незначительной вязкости к образованию больших кристаллов, так называемые пегматиты. В других случаях образуются высококонцентрированные пересыщенные (überkritische) растворы и наконец водные растворы, сравнительно бедные минеральными веществами. Летучая составная часть магмы состоит почти всегда преимущественно из H_2O. Между высоким содержанием воды в магме и между высоким и низким содержанием минеральных веществ в растворе существует целый ряд переходных степеней. Ошибочные предположения о том, что между ними существует резкая грань, неоднократно приводили к ошибочным выводам. В остаточные растворы, как и было уже указано, входят элементы H, O, B, F, Cl (наряду с Br и I). Однако в этих растворах имеется всегда также много SiO_2, который сохраняется там вследствие легкой растворимости в воде при высокой температуре. Кроме того в остаточных растворах находят еще много щелочей и алюминия, благодаря чему часто из них могут выделяться значительные количества полевого шпата. Легкие металлы литий и бериллий входят в противоположность Ba, Sr, Rb, Cs почти целиком в остаточную кристаллизацию. В пегматитах, т. е. в богатых газами остатках магмы, и в так называемых пневматолитовых пересыщенных остаточных растворах были найдены также углерод, молибден, вольфрам, олово и уран.

Кроме того в остаточной кристаллизации мы находим теперь снова остатки тех тяжелых металлов, которые мы находили в первичной кристаллизации наряду с сульфидами и окислами. Они по закону действия масс остались в главной массе магмы в незначительном процентном содержании, миновав первичную кристаллизацию. Главная кристаллизация силикатов не дала им возможности выделиться, ввиду этого мы снова находим их в остаточной кристаллизации в сильно сконцентрированном виде.

Минералы первичной кристаллизации вследствие их высокого удельного веса обладают склонностью погружаться. Благодаря этому окислы и сульфиды, если интенсивное плавление дает им к этому возможность, присоединяются к окисносульфидной оболочке, к которой они, собственно говоря, и принадлежат и от которой они были отделены только по закону действия масс. Вещества же остаточных кристаллизаций благодаря высокому содержанию в них газов стремятся к подъему. Они поднимаются к атмосфере, увлекая с собой и тяжелые металлы. То обстоятельство, что самые важные с технической точки зрения тяжелые металлы встречаются вообще в самых верхних частях земной коры, является следствием этого процесса.

3. Закономерность геохимического распределения элементов

Мы видели, что процессы распределения элементов в силикатной оболочке в значительной степени зависят от изоморфных соотношений. Изоморфные элементы, образующие окислы, сульфиды, фосфаты и ортосиликаты первичной кристаллизации, концентрируются здесь. Элементы, способные образовывать изоморфные смеси в соединении с силикатами главной кристаллизации, составляют ничтожную часть Ca-, Mg-, K-, Na-, Al-силикатов. Все остальные элементы входят в остаточную кристаллизацию, в пределах которой, естественно, снова важную роль играют также изоморфные элементы.

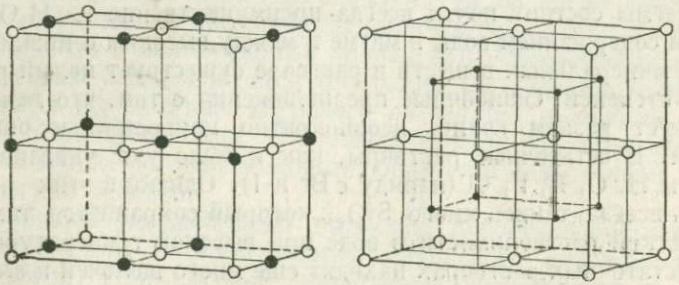


Рис. 4. Кристаллическая решетка каменной соли (NaCl) и плавикового шпата ($CaFe_2$).

Возможность изоморфной смеси двух соединений объясняется микроскопическим строением кристаллов, которое было исследовано многочисленными минералогами настоящего времени и наглядно представлено Ф. Ринне (F. Rinne) [1]. Мы знаем, что обычно кристаллы состоят не из молекул, а из атомов, причем в большинстве случаев из ионизированных атомов. Атомы во взаимном соединении представляют собой пространственно-решетчатое строение. Каждый кристалл NaCl состоит не из закономерно соединенных между собой молекул хлористого натрия, а из двух систем ионов Na и Cl, расположенных таким образом, что каждый ион Cl эквивалентно окружен (на постоянном расстоянии) 6 ионами Na, а каждый ион Na—6 ионами Cl (рис. 4). У карбоната кальция атомы Ca, равное им число атомов C и троекратное количество атомов O расположены закономерно друг в друге и т. п. Изоморфная примесь NaBr объясняется тем, что внутри решетки Na—Cl всякое количество атомов Cl замещается атомами Br (рис. 5).

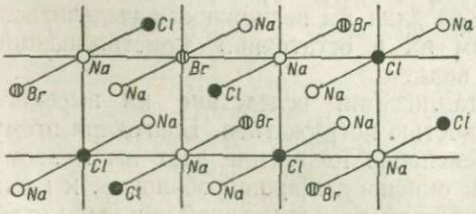


Рис. 5. Кристаллическое решетчатое строение NaCl с изоморфной примесью NaBr.

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

Наиболее простым условием для изоморфизма, считавшимся долгое время и единственным, является то, что замещающий элемент занимает в периодической системе то же положение, что и соответствующий ему входящий в кристалл элемент.

Строение атомов

Химическое сродство двух элементов обусловлено аналогичным строением их атомов. Атом, как это все яснее и точнее выявляется в течение последних двух десятилетий, представляет собой не простое, нераздельное тело, выражаемое названием «атом», но является образованием с чрезвычайно сложным строением, состоящим из очень малых частиц.

Опыты Рутерфорда над α-лучами радиоактивных веществ показали, что эти лучи, хотя их и надо рассматривать как отраженные, электрически положительно заряженные частицы, могут проникать через атомы чуждого элемента и оканчивать свой путь на известном расстоянии, обычно отклоняясь от прямого направления. Таким образом атомы никоим образом не являются компактными массами, а состоят из положительно заряженного ядра и свободно расположенной вокруг него оболочки с отрицательными электронами (существо которых дало нам возможность установить катодные и β-лучи радиоактивных тел). Таким образом в электрически нейтральном, т. е. в неионизированном состоянии заряд ядра равняется сумме зарядов окружающей его оболочки электронов. Ядро и электроны относятся друг к другу совершенно так же, как центральные тела и планеты нашей солнечной системы. Они занимают лишь очень незначительную дробную часть пространства, относящегося к общей системе. По совпадающим результатам определений, особенно на основании кристаллохимических наблюдений (см. ниже), нам известно, что атомы представляют собой образования, по величине своей относящиеся к порядку $x \cdot 10^{-8}$ *см* (x—единица измерения Ангстрёма). Из определения заряда электронов при помощи основного положения теории относительности Эйнштейна (масса — содержание энергии, деленное на квадрат скорости света) можно вывести, что радиус электрона составляет $3 \cdot 10^{-13}$, т. е. что радиус электрона составляет одну стотысячную часть диаметра целого атома, или что электрон занимает одну 10^{-11} часть объема атома (одну тысячибиллионную часть). Еще значительно меньше, чем электрон, а именно почти одну двухтысячную долю электронного объема, занимает объем простого ядра, связанного в атоме водорода с одним электроном. И тем не менее в этом единственном центральном теле сконцентрирована вся масса атома, а значит его вес (точней сопротивление инерции). В атоме водорода электрон содержит $\frac{1}{1833}$ долю массы, все остальное сосредоточено в ядре.

Атом ближайшего по весу элемента гелия обладает двумя окружающими ядро электронами, но так как его атомный вес равен 4, то его ядро должно состоять из 4 положительно заряженных водородных ядер (протонов), из числа коих два нейтрализуются электро-

нами оболочки, а два электронами, расположенными в ядре. Таким образом итоговый заряд целого ядра содержит две единицы.

Литий в качестве третьего элемента имеет три электрона и тройной заряд ядра по сравнению с ядром водорода. Но так как атомный вес его равен 7, то в построении ядра его должны принимать участие 4 электрона. Мы видим таким образом, что ядро может содержать некоторое, а в элементах с высоким атомным весом большое число связанных электронов. Это важно для понимания радиоактивного распада и образования так называемых изотопов. Радиоактивный распад представляет собой распад ядра, в то время как ионизация является отщеплением электронов из оболочки. Отрицательно заряженные частицы, отдаваемые при радиоактивном распаде в форме β-лучей, происходят из ядра, а отдаваемые таким же образом при излучении телами радиоактивных α-лучей следует рассматривать как голые (свободные от электронов) ядра гелия.

С первых же дней спектрального анализа делались повторные попытки найти взаимоотношение, существующее между атомным весом, валентностью, другими химическими свойствами атомов и характерными для данного элемента линиями спектра. Эти попытки ни к чему не привели, так как длина волны видимого спектра превышает размеры атомов и амплитуды колебаний кружащихся электронов в несколько тысяч раз. Главная линия ртути например обладает длиной волн в 2 536 единиц Ангстрёма (сантиметров 10^{-8}). Однако, если атомы подвергаются действию твердых рентгеновских лучей, длина волны которых по своей величине относится к тому же порядку, что и диаметр атомов, то получаются неожиданные и очень простые взаимоотношения между «рентгеновскими спектрами» и химической природой вещества, помещенного на эмитирующий антикатод.

Рентгеновские спектры состоят из некоторого числа линейных серий, все же элементы обладают по преимуществу теми же сериями, причем все линии по мере возрастания атомной характеристики или порядкового числа (номер элемента в ряде, построенном по повышающимся атомным весам) сдвигаются в сторону уменьшающейся длины волн. При этом корень из разности числа колебаний (обратные величины длины волн) прямо пропорционален порядковому числу. Можно поэтому по рентгеноспектрограмме непосредственно определять, какие элементы содержатся в испытуемом веществе. Мы можем установить, отсутствует ли между двумя известными элементами еще один, до сих пор не открытый, или же действительно ли правилен определенный при помощи химического испытания ряд атомных весов элементов, обладающих весьма близкими атомными весами (Ar и K, Co и Ni). Благодаря этому методу мы знаем, что Ar предшествует K, Co предшествует Ni, мы знаем далее, что в ряде редких земель пока отсутствует только один элемент (№ 61), мы знаем наконец, что между Po (№ 84) и Em (№ 86) и между последними, т. е. между Po (№ 84) и Em (№ 86) и Ra (№ 88) отсутствуют еще по два элемента, в которых мы, на основании периодической системы, предполагали экаиод и экацезий. Мы знаем также, что между водородом и ураном находится только 90 других элементов, и что значит всего существует только 92 элемента. Неизвестные до недавнего времени экамарганцы недавно обнаружены Ноддеком и Такке при помощи

рентгеноспектрографии. Периодическая система элементов таким образом уточнена вполне во всех своих деталях. Кажущиеся отступления (атомный вес Y меньше атомного веса Te, атомный вес K меньше атомного веса Ar) правильно признаны как последствие изотопных смесей. В результате этого периодическая система выглядит следующим образом.

0	I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b	VIII
	H 1														
He 2	Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9		
Ne 10	Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17		
Ar 18	K 19		Ca 20		Se 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25		Fe Co Ni 26 27 28
		Cu 29		Zn 30		Ga 31		Ge 32		As 33		Se 34		Br 35	
Kr 36	Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		Na 43		Ru Rh Pd 44 45 46
		Ag 47		Cd 48		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		J 53	
X 54	Cs 55		Ba 56		La до 57			Hf 72	Ta 73		W 74		Re 75		Os Ir Pt 76 77 78
		Au 79		Hg 80		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		— 85	
Em 86	— 87		Ra 88		Ac 89		Th 90		Pa 91		U 92				

Лантанидами являются (57—72):

La 57	Ce 58
Pr 59	Nd 60
— 61	Sm 62
Eu 63	Gd 64
Tb 65	Dy 66
Ho 67	Er 68
Tu 69	Yb * 70
Cp 71	Hf 72

*) Иттербий-Альдебараниум (Ad.)

Совершенно ясно, что продвижение линий рентгеновского спектра в сторону сокращающихся длин волн (увеличивающегося числа колебаний) при возрастающем порядковом номере связано с увеличивающимся в каждом последующем атоме на одну единицу коэфициентом заряде ядра и связанным с ним числом электронов в оболочке.

Таким образом водород имеет один электрон и соответственно с этим простой положительный заряд ядра, гелий имеет два электрона, литий имеет три электрона и единицы заряда ядра и т. д., и наконец уран имеет оболочку в 92 электрона, которая окружает ядро, заряженное в 92 раза сильнее водорода. Однако, каким образом устанавливается при этом периодичность химических свойств элементов?

Н. Бор (N. Bohr) [1] на основании теоретических вычислений серий спектров видимых и ультрафиолетовых областей, на основании рентгеноспектров, а также вычислений энергии, связанной и освобождающейся при поглощении и истечении световых лучей, выработал теорию. Эта теория в настоящее время широко принята, так

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

как при помощи ее могут быть объяснены вышеуказанные явления. Н. Бор представляет себе электронную оболочку, состоящую из отдельных слоев, которые когда-то находились в состоянии благородных газов с химической валентностью, равной 0, т. е. при 2, 10, 18, 36, 54 и 86 электронах, давали замкнутую в себе систему. Если при этом прибавляется еще электрон, то он связан уже слабо и легко отделяется от атома (т. е. атом легко ионизируется), и ядро элемента имеет тогда сверхкомплектный положительный заряд, т. е. становится одновалентно положительным. Если оболочка благородного газа не замкнута за недостатком у элемента одного электрона, то этот пробел может быть легко восполнен заимствованием у другого элемента слабо связанного с ним электрона. Тогда однако атом по отношению к своему заряду ядра имеет чрезмерно отрицательную зарядку, т. е. он является отрицательно одновалентным. Таким образом, с одной стороны, от атомов благородных газов отличаются одновалентные щелочи, а с другой стороны, одновалентные галоиды.

Так к He=2 относится Li=3, к Ne=10 — Na=11 и F 9, к Ar=18 — K=19 и Cl=17, к Kr=36 — Rb=37 и Br=35, к X=54 — Cs=55 и J=53.

Совершенно аналогичными являются двувалентные, 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 Ce, −4 Sn
Em=86	+2 Ra, −2 Po	+3 Ac, −3 Bi	+4 Th, −4 Pb

При этом очень ясно выступает двойная природа углерода как положительно четырехвалентная по отношению к атому гелия и как отрицательная (карбиты) по отношению к атому неона. Соединения между каждым положительно одновалентным и отрицательно заряженным ионом (например галогениды щелочей) или между каждым положительно двухвалентным и отрицательно заряженным ионом (например окиси щелочных земель) представляют собой нечто электрохимически вполне замкнутое, как двойной атом благородного газа с валентностью 0. Возможность образования второстепенных рядов и триплетов в периодической системе Бор представляет себе таким образом, что при прогрессивном увеличении ионов во внешней оболочке атома по другую сторону последней оболочки благородного газа происходит еще присоединение первого и второго электронов, однако присоединение дальнейших электронов во внешней, уже замкнутой оболочке происходит по 4, а в триплетах (Fe Co Ni, Ru Rh Pd, Os Ir Pt) и по 2, так что число электронов во внешней оболочке никогда не превышает 2, 4 или 8 электронов. Отдельные замкнутые оболочки благородного газа в энергетическом вычислении поглощения и истечения играют очень существенную роль. Они стоят в прямом отношении с постоянной величиной Планка (количественная теория, количество энергии $h = 6{,}54 \cdot 10^{-22}$ эргов

в сек.). Накопление и отдача атомов энергии световых волн происходит таким образом, что каждый электрон временно перемещается из одного горизонта в другой (истечению соответствует перемещение в горизонт, лежащий дальше внутрь, а поглощению — перемещение в горизонт, лежащий дальше снаружи). Отдельные спектральные серии, называемые K-, L-, M-, N-сериями вызываются утечкой, а в известных случаях поглощением в так называемый горизонт K, L, M, N.

Электроны в окружности ядра находятся не в спокойном состоянии, а в чрезвычайно быстром вращательном вокруг ядра движении, подчиняющемся всецело кеплеровскому закону движения планет, происходящем однако с такой быстротой, что например электроны водорода вращаются вокруг своего ядра со скоростью $62 \cdot 10^{-14}$ раз в сек. (6 200 биллионов раз). По Бору отдельные горизонты представляют собой не шарообразные поверхности, а электроны движутся здесь в беспорядке по чрезвычайно сложным путям и таким образом, что движение в одной системе путей происходит без увеличения или потери энергии, в то время как переход из одной системы в другую, т. е. из «трехколичественных путей в четырехколичественные», или наоборот, соответствует определенному изменению энергии. Сложная система электрона по Бору освещается ниже несколькими отдельными примерами.

Остается еще выяснить, как может иметь место то обстоятельство, что атомные веса элементов не представляют собой чисел, кратных весу атома водорода (или, что то же, $^1/_{16}$ атомного веса кислорода), несмотря на то, что масса в ядре соединена в отношении $\frac{1832}{1833}$, а самое ядро строится из ядер водорода (протонов). Это объясняется так называемой изотопией элементов, открытой при изучении радиоактивного распада элементов. Химические свойства того или иного элемента до мельчайших подробностей представляют собой не что иное как с в о й с т в а э л е к т р о н н о й о б о л о ч к и. Атом, электроны которого независимо от того, как построено ядро, располагаются в оболочке в порядке 2 : 44 : 666 : 8888 : 666 : 22, есть свинец. Аналитическим путем совершенно невозможно разделить различные сорта свинца с различным строением ядра. При этом ясно, что пределы изменения ядра заключены в определенных и притом довольно узких границах. Прежде всего, ядро соответственно 82 электронам оболочки должно иметь 82 положительных заряда, в противном случае атом свинца ионизирован, а ионизацию нельзя выводить за 4 единицы. Во-вторых, электронная оболочка, окружающая ядро, значительно отличающаяся от нормального свинца (атомный вес 207), была бы неустойчива. Радиоактивный распад элементов, как известно осуществляется так, что в неравномерном порядке посылаются лучи α и β, вследствие чего элемент временно переходит в состояние промежуточного продукта распада с переменным сроком существования. Из 1 *г* радия путем выталкивания частиц α в течение 1580 лет образуется полграмма эманации; из полграмма эманации в течение 3,85 дня также при помощи выталкивания частиц α образуется $^1/_4$ *г* радия А, из которого таким же способом в течение 3,05 мин. образуется $^1/_8$ *г* радия В. Последний распадается при выталкивании

Распространение электронов в отдельных оболочках

По Бору «О строении атомов на основании хода мышления Косселя (Kossel » (Ann. d. Phys, стр. 229, 1916)

	K	L	M	N	
1 H 1					
2 He 2	—	—	—	—	Одноколичественные пути заняты
3 Li 2	1	—	—	—	Одновалентно положительно
4 Be 2	2	—	—	—	Двухвалентно положительно
5 B 2	2 1	—	—	—	Существует две серии двухколичественных путей
6 C 2	2 2	—	—	—	
7 N 2	4 1	—	—	—	По отношению к неону трехвалентно отрицательно, по отношению к гелию пятивалентно положительно
10 Ne 2	4 4	—	—	—	Оболочка в двухколичественных путях занята
11 Na 2	4 4	1	—	—	Снова одновалентна положительна
13 Al 2	4 4	2 1	—	—	Аналог бор, трехвалентно
18 Ar 2	4 4	4 4	—	—	Оболочка трехколичественных путей пока занята
19 K 2	4 4	4 4	1	—	Одновалентно
20 Ca 2	4 4	4 4 2	—	—	Двувалентно
21 Sc 2	4 4	4 4 1	2	—	1+2=трехвалентно
22 Ti 2	4 4	4 4 2	2	—	2+2=четырехвалентно
28 Ni 2	4 4	6 6 6	—	—	До конца триплета образуется эта форма
29 Cu 2	4 4	6 6 6	1	—	Одновалентно
30 Zn 2	4 4	6 6 6	2	—	Двухвалентно
31 Ga 2	4 4	6 6 6	2 1	—	Трехвалентно
36 Kr 2	4 4	6 6 6	4 4	—	Оболочка M четырехколичественных путей пока занята; продолжение протекает вполне аналогичным образом
46 Pd 2	4 4	6 6 6	6 6 6	—	В конце второго триплета вполне аналогично
47 Ag 2	4 4	6 6 6	6 6 6	1	Вполне аналогично C
54 X 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	Вполне аналогично K. Предварительное занятие оболочки
55 Cs 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	Одновалентно положительно
56 Ba 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	Двухвалентно положительно
57 La 2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	Трехвалентно положительно. Внутри оболочки лантанидов M впоследствии еще раз перестраивается. Трехвалентность внешней оболочки (1+2) остается неизменной
71 Cp 2	4 4	6 6 6	8 8 8	4 4 1	—
72 Hf 2	4 4	6 6 6	8 8 8	4 4 2	2 Четырехвалентность 2+2 вполне аналогична титану (а также циркону)
78 Pt 2	4 4	6 6 6	8 8 8	6 6 6	В конце третьего триплета строение оболочки имеет ту же форму, что оболочка M в конце второго и оболочка K в конце первого триплета
86 Em 2	4 4	6 6 6	8 8 8	6 6 6	Эманация газов благородного типа

β-лучей в течение 26,8 мин. наполовину на радий С и т. д. Если теперь элемент теряет частицу α, т. е. выталкивает чистый атом гелия, то этим самым этот элемент теряет две единицы заряда ядра. Электронная оболочка атома остается сначала неизменной, однако она впредь рассматривается уже не как нормальная оболочка исходного элемента, а как дважды ионизированная оболочка элемента, стоящего в системе элементов на два места ниже. Так например из атома тория, стоящего 90-м элементом в ряду четырехвалентных элементов, получается двукратно ионизированный двухвалентный мезаторий с порядковым номером 88 (как у радия). Однако благодаря выталкиванию атома гелия атомный вес тория понижается на четыре единицы (атомный вес He=4). Таким образом мезаторий имеет атомный вес 232—4=228, в то время как совершенно аналогично построенный радий имеет атомный вес 226. Мезаторий и радий являются изотопными элементами, занимающими одинаковое место в порядковом ряду. Будучи оба радиоактивными, они отличаются друг от друга атомным весом и временем и родом распада. Радий распадается через 1580 лет наполовину в эманацию с излучением α. (Благородный газ. Валентность 0. В системе элементов на втором месте впереди.) Мезаторий с излучением β распадается через 6—7 лет наполовину в мезаторий 2. Понятно, что излучением β, заключающимся в выталкивании отрицательных электронов ядра, относительная зарядка ядра каждого элемента возрастает на одну положительную единицу. Таким образом вследствие излучения каждый атом (просто ионизированный) превращается в атом элемента, следующего за ним в порядковом ряду. Мезаторий 2 является таким образом изотопом актиния (порядковое число 89). Закономерность перехода из одного места периодической системы в другое вследствие излучения α- и β-частиц называется правилом соединения. Поскольку распад имеет место в области мало постоянных и сильно радиоактивных элементов, то при химических исследованиях он не играет еще никакой роли. Правило это приобретает большое значение в случае нерадиоактивных элементов (правильнее говоря, радиоактивность которых не может быть обнаружена). Так свинец, добываемый нами из свободного от содержания урана свинцового блеска, имеет атомный вес 207, урановый свинец 238—32=206, ториевый свинец 232—24=208. Таким образом атомный вес свинца должен колебаться, принимая различные промежуточные величины, отклоняющиеся от целого числа в зависимости от того, которое из трех изотопов содержится в данном препарате, и в каком взаимном соотношении они находятся. По всей вероятности все элементы подвержены процессу атомного распада, протекающего однако настолько медленно, что мы не можем его установить. Помимо сильно радиоактивных элементов, начиная от полокия (84) и до урана (92) радиоактивный распад до сих пор установлен лишь в калии и рубидии. Однако мы можем определенно предположить, что существуют изотопы почти всех элементов, и что все элементы подвержены радиоактивному распаду, даже если в большинстве случаев интенсивность распада не может бытьустановлена.

Строение кристаллов

Вначале мы указывали на то, что изоморфизм зависит от одинакового строения замещающих и замещенных атомов, что подтвер-

ждалось изоморфностью многих солей Na, K, Rb, Cs или Ca, Sr, Ba. Однако оказалось, на что особенно убедительно указывал Гольдшмидт [1], что изоморфность является не столько следствием одинакового строения электронной оболочки или даже самого ядра, сколько следствием приблизительно одинакового объема атомов у элементов одинаковых групп. «Кристалл не взвешивает свои составные части, но распределяет их в порядке в зависимости от требуемого ими пространства».

Если мы теперь вычислим объем атомов просто из атомного веса и удельного веса элементов, то мы увидим, что объем никоим образом не возрастает просто с увеличением числа электронов или с увеличением атомного веса, а является периодической функцией п о р я д к о в о г о н о м е р а. Максимум атомного объема мы находим при легких металлах, минимум при триплетах. Кроме того тотчас же выявляется простое и ясное соотношение между кривой атомного объема и геохимическим распределением элементов. Атмофилы лежат в верхней части подъема кривой, литофилы в кульминационной точке подъема, сидерофилы в минимуме, а халкофилы в нижней части вторичного подъема. В пределах отдельных групп периодической системы, правда, имеет место незначительное увеличение атомного объема с возрастанием коэфициента заряда ядра, как например Ca<Sr<<Ba<Ra, S<Se<Te<Po. Однако это увеличение по сравнению с колебаниями в пределах отдельных горизонтальных рядов периодической системы очень незначительно. Другими словами, потребность атома в пространстве лишь незначительно увеличивается последовательным включением внутренних оболочек благородного газа. Эта потребность в гораздо большей степени и в первую очередь зависит от электронов внешних оболочек. Участки в порядковом ряду элементов, в которых согласно наблюдениям Коссел-Бора имеет место дополнительное развитие внутренней оболочки (см. табл. на стр. 38), представляют собой почти без исключения участки ярко выраженного, хотя и медленного сжатия атомного объема (Sc до Ni, Y до Pd). Особенно сильно сжатие выступает в участках, где в ряду металлов редких земель еще дополнительно развивается не только последняя, но и предпоследняя оболочки. Это бросающееся в глаза падение кривой атомного объема было названо Гольдшмидтом лантанидным сжатием. Оно играет в законах изоморфии чрезвычайно важную роль. Благодаря этому сжатию выравнивается постепенное возрастание атомного объема при продвижениях в отдельных группах, и атомные объемы 3- и 4-го периода стоят друг к другу гораздо ближе, чем атомные объемы 2- и 3-го периодов. Этим обусловливаются в природе многочисленные изоморфические отношения, а вместе с тем теснейшее совместное распространение элементов 4 и 5 рядов.

Триплету Ru, Rh, Pd гораздо ближе стоит триплет Os, Ir, Pt как в отношении изоморфности, так и в отношении естественного месторождения, чем триплет Fe, Co, Ni; Mo и W намного теснее связаны друг с другом, чем Mo и Cr; Nb и Ta стоят гораздо ближе друг к другу, чем Nb и V; Ag и Au—теснее, чем Ag и Cu; Zr и Hf соединены

[1] См. В. М. Г о л ь д ш м и д т, различные места многократно упоминавшихся работ о геохимических законах распределения. Собрано в: Kristallbau und chemische Zusammensetzung. Ber. Dtsch. Chem. Ges. S. 1263, 1927.

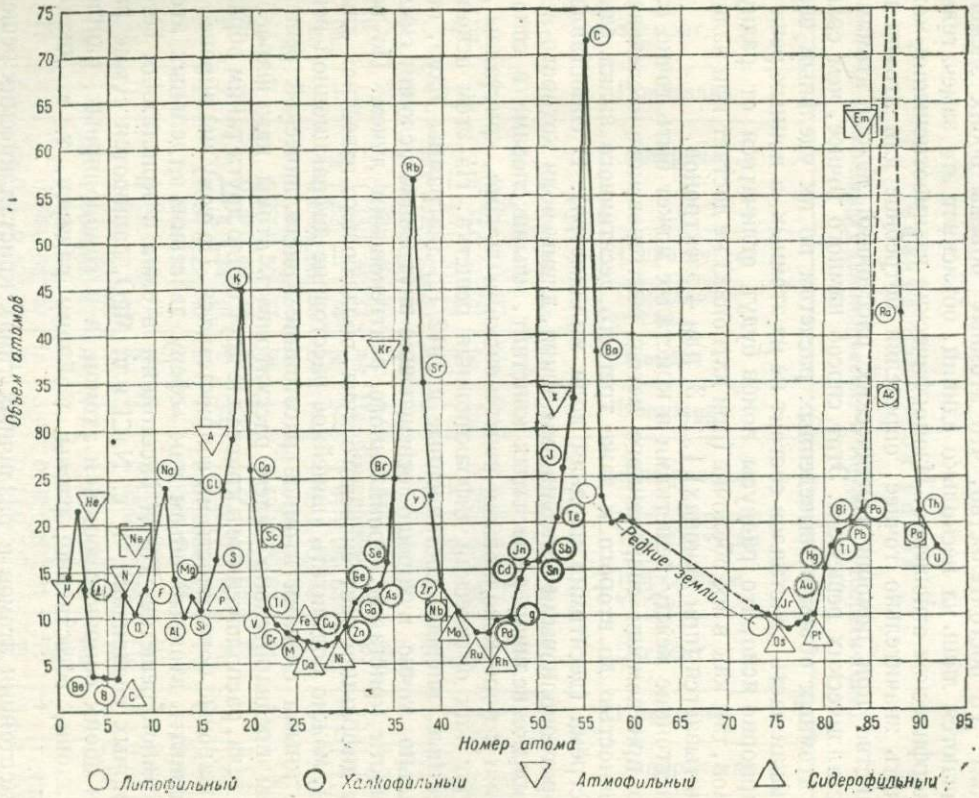


Рис. 6. Кривая объема атомов и распределения на них элементов четырех групп.

почти нераздельно, в то время как связь Zr с Ti намного слабее. С другой стороны, Th вряд ли стоит в таком близком отношении к Ce, так как его атомный вес был бы расположен на полных 10 единиц выше, если бы между этими двумя элементами не стояло лантанидное сжатие.

Степень зависимости изоморфизма от атомного объема выявляет редкий и интересный минерал иттрокальцит, представляющий собой кальцит, в котором часть кальция замещена иттрием, несмотря на то, что этот элемент ни в какой родственной связи с кальцием не состоит. То обстоятельство, что атомные объемы обоих элементов отличаются лишь на несколько единиц, объясняет это замечательное изоморфическое отношение. Изоморфические взаимоотношения можно изучить значительно точнее, определяя потребное для атомов пространство при помощи фактических расстояний между атомами в кристаллических решетках. Этот способ намного точнее, чем сравнение атомных объемов, выведенных расчетом по их удельным весам. Большая часть кристаллов состоит не из атомных, а ионных решеток, и априорно ясно, что радиусы ионов будут отличаться от радиусов атомов, так как в их оболочке (при катионах) не достает или излишне насчитывается (при анионах) 1, 2, 3, или 4 электронов.

Расстояние между решетками в кристалле может быть точно измерено при помощи современного метода рентгеновского исследования с точностью до второго и даже третьего десятичного знака единиц Ангстрёма (десятимиллиардная доля миллиметра). В сопоставлении с коротковолновыми колебаниями эфира, длины волн которого лежат в порядке величин решетчатых констант, иными словами в сопоставлении с коротковолновыми рентгеновскими лучами, кристаллы действуют как оптическая дифракционная решетка. На этом основаны известные, впервые составленные в 1912 г., диаграммы Лауэ, поразительно точно и хорошо освещающие внутренние условия симметричности кристалла, пронизанного рентгеновским лучем. По величине дифракции рентгеновского луча, обладающего известной длиной волн, можно подсчитать «линейное расстояние дифракционной решетки», иными словами атомное расстояние кристаллической решетки.

Мы предварительно будем рассматривать атомы как шарообразные тела, расположенные в кристалле друг около друга таким образом, что шаровые поверхности их соприкасаются. Поэтому мы вправе рассматривать атомный объем как «сферу действия» отдельных атомов в атомной решетке. Тогда расстояния атомов в кристаллах гетерополярных соединений, т. е. NaCl или MgO, равняются сумме радиусов обоих соприкасающихся атомов, а в гомополярных, например Mg_2, они, естественно, равны двойному радиусу, т. е. диаметру атома.

Расстояния атомов в различных типах кристаллических решеток, из которых нам известно уже большее количество, не всегда в одинаковой мере зависят от радиусов шаров, так как не все решетки соответствуют различным видам наиб лее плотного наполнения различной величены шаров. Поэтому существуют соизмеримые и несоизмеримые типы решеток. Константы решеток соизмеримых типов могут быть приписаны одинаковым радиусам ионов отдельных элементов, несоизмеримые же типы решеток ведут к различным радиусам ионов. Само собой понятно, что радиусы

ионов элементов с различной валентностью совершенно различны в отдельных стадиях ионизации, так например двухвалентное железо в кристалле $FeCO_3$ имеет совершенно иной радиус ионов (0,83), нежели трехвалентное в кристале Fe_2O_3 (0,77). При этом разница радиусов ионов еще более значительна при элементах, проявляющихся электроположительно или электроотрицательно. Так например радиус ионов двухвалентно отрицательной S равняется в сульфидах 1,74, а шестивалентно положительной серы в сульфатах 0,34 А.

Таблица радиусов ионов

по Гольдшмидту (эмпирически) и Паулингу (теоретически)

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

Гольдшмидт совместно со своими учениками произвел множество измерений и вычислений констант решеток, вычислив из них радиусы

ионов. Л. Паулинг (Pauling)[1] вывел те же радиусы ионов теоретическим путем из строения атомов и механики волн. Гольдшмидт составил в вышеуказанном труде таблицу обеих величин, в большинстве случаев весьма точно совпадающих друг с другом. Мы приводим ее здесь в слегка измененном порядке (элементы As, Sb, Bi, Pd, Pt встречаются лишь в решетках несоизмеримых, положенных здесь в основание).

Обзор радиусов ионов дает нам еще значительно более точные сведения о более глубоких причинах изоморфии и совместного распространения элементов в виде кривой атомного объема. Мы встречаем значительное сближение радиусов ионов двувалентного железа (0,83) и магния (0,78), и нам становится ясным широкое распространение изоморфных смесей $FeCO_3$ и $MgCO_3$ в виде анкерита и брейнерита, которые при возникновении метасоматических залежей железного шпата в виде Verrohwandung часто играют довольно неприятную роль. Радиусы ионов Mg и Ni совершенно одинаковы, поэтому незначительное содержание никеля может в магме войти изоморфно без остатка в железомагнезиальные силикаты. Только в том случае, если при наличии серы сплав железных сульфидов распадается в жидком состоянии перед затвердением, происходит отделение Ni и Mg, так как тогда халкофилия Ni противопоставляется литофилии Mg. Элемент Be, несмотря на свое близкое родство в периодической системе с Mg, никогда в природе с последним не встречается и не образует в соединении с ним никаких общих минералов MgBe. Причина этого видна из нашей таблицы. Радиус ионов Be более чем на половину меньше радиусов Mg. Поэтому вступление обоих элементов в общую решетку совершенно исключается. Радиусы ионов Pb (2+) 1,27 и Sr 1,32 знакомят нас с удивительной изоморфией солей этих столь различных элементов, а полное сходство радиусов ионов Rb и Tl объясняет нам процесс общей выкристаллизации обоих элементов в их солях, что в первое время по открытии талия привело к ошибочному взгляду на щелочную природу его. Особого внимания заслуживает чрезвычайное сходство радиусов ионов двухвалентных элементов редких земель. Это сходство объясняет нам то, что эти элементы, сходные также и в химическом отношении, т. е. вполне одинаковые в условиях самой внешней электронной оболочки, постоянно встречаются в изоморфной смеси между собой. Если мы возьмем средний из постепенно уменьшающихся при возрастающем порядковом номере радиусов, то мы получим число, почти точно совпадающее с радиусом ионов иттрия. Ввиду того, что иттрий встречается значительно чаще, нежели все лантаниды, нам станет понятным, что минералы, в которых встречаются элементы редких земель, содержат всегда преимущественно иттрий, вследствие чего эти элементы были попутно названы «иттрийными землями». В то время как относительная частота распространения иттрия составляет 0,007 долей процента, частота распространения иттрийных земель составляет 0,5 до 0,014 долей процента и лишь неодим с 1,002 представляет собой исключение, а также церий, встречающийся в природе не только в форме трехвалентных иттрийных земель, но и в четырехвалентной форме группы Zr и Th. Радиус его ионов (для Ce 4+) в 1,02

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

показывает нам, что он соединяется не с Zr (0,87), но с Th (1,10 по Паулингу), что подтверждается, как известно, в природе содержанием церия в тористом минерале, монаците. Только в конце процесса сокращения ланданитов в гафнии мы находим элемент, хорошо вступающий в изоморфную смесь с Zr. Радиус ионов гафния настолько идентичен с радиусом циркония, что этот элемент встречается вообще только в виде изоморфной примеси к минералам циркония. Несмотря на то, что его распространение, составляющее 2,005%, не так уж редко, он был открыт ввиду общности аналитически химических реакций с Zr лишь в самое последнее время. Гафний, как говорит Гольдшмидт, как бы скрыт в цирконии, т. е. как бы прикрыт шапкой-невидимкой. То же самое относится и к голмию, т. е. тому элементу лантанидного ряда, который наиболее сходен со средним радиусом ионов последних, а таким образом и с радиусом ионов Y. Голмий был также открыт в числе последних лантанидов, так как он совершенно скрыт в Y. Довольно совершенно скрыты также в K (1,33) Cs (1,65) и Rb (1,49). Оба эти элемента вообще в природе не встречаются в виде самостоятельных минералов, лишь цезий, наиболее отдаленный от калия, находится характерно сконцентрированным до 32% в очень редком минерале поллукс [$H_2Al_2Cs_2$ (SiO_3)$_5$]. Однако изоморфные отношения этих обоих элементов к K, как показывает довольно значительная разница радиусов ионов, не так тесна, чтобы аналитику не удалось своевременно изолировать их от K. Кроме того оба элемента могут быть весьма легко обнаружены при помощи их спектральных линий, благодаря чему их изоляция возможна еще заблаговременно.

Германий является так же, как показали спектральные анализы, широко скрытым элементом. В настоящее время он был снова обнаружен в количествах, определенных только спектроскопическим путем, в самых различных веществах [1]. Во всяком случае его радиус ионов (0,44) довольно существенно отличается от такового Sn (0,74). Вследствие этого он в природе встречается хотя и вместе с сульфостанатами, но все же в виде отдельных минералов—«сульфогерманатов». Однако его радиус ионов сходен с таковым Si (0,39), чем объясняется его обширное распространение, хотя и в минимальных количествах.

Из полуторных окисей по своим радиусам очень близко к трехвалентным катионам стоят окиси V, Cr, Ti, Fe, Ga, Sc, Al, однако первые четыре в своей предпоследней электронной оболочке построены существенно иначе, чем три последних. Поэтому между V_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3 и Fe_2O_3, с одной стороны, и между Ga_2O_3, Se_2O_3 и Al_2O_3,—с другой, существует изоморфия. Первые четыре элемента концентрируются при затвердении магмы с Fe_2O_3 в первичной кристаллизации, три последних же с Al_2O_3 в процессе главной кристаллизации. Радиусы ионов семи вышеупомянутых элементов тесно примыкают друг к другу в пределах от 0,57 до 0,67, и лишь Sc немного отдаляется, имея радиус 0,83. Совершенно отличными однако являются радиусы ионов B (0,2) и Y (1,06), поэтому B_2O_3 и Y_2O_3 не могут войти ни в первичную, ни в главную кристаллизации, концентрируясь в остаточной кристаллизации, как это видно из распространения минералов бора и иттрия в пегматитах.

[1] T. Papish. New occurences of Germanium. Econ. Geol., p. 660, 1928.

Способ взаимного расположения ионов по два элемента в кристалле бинарного соединения или по три и более в кристалле полинарного соединения, а отсюда и строение кристаллической решетки зависит, как указывал уже Гольдшмидт, от взаимного соотношения радиусов ионов катионов и анионов, т. е. от разности радиусов $Ra : Rx$. Это вполне соответствует пониманию кристаллов как шаровых наполнений. Если мы представим себе маленький шарик, окруженный большими шарами таким образом, что большие шары соприкасаются, а маленькие лежат в возникшем внутреннем остаточном промежутке, то соотношение радиусов не может быть меньше следующих величин:

Число окружающих больших шаров	Расположение больших шаров	Минимальная величина частных радиусов
3	Треугольник на плоскости	0,15
4	Тетраэдр	0,22
4	Квадрат на плоскости.	0,41
6	Угол октаэдра.	0,41
8	Угол куба	0,73

Это вполне подтверждается кристаллическим строением, например фтористых соединений двухвалентных элементов. Если расположить их по возрастающим разностям радиусов, то обнаруживается, что те из них, разность которых $<0{,}73$ по так называемой рутильной структуре кристаллической решетки, кристаллизуют те, разность которых $>0{,}73$ по структуре фтористых соединений.

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

В полном соответствии с этим из 16 соединений элементов Mg, Ca, Sr, Ba с O, S, Se, Te только для MgTe частное $<0{,}41$, и лишь это соединение кристаллизуется не по структуре хлорида натрия, а по так называемой структуре вурцита.

Отдельные ионизированные атомы кристаллической решетки, естественно, действуют друг на друга также и отталкивающими и притягивающими силами; эти силы связывают кристалл и придают ему угловатую форму, отличающуюся своим строением от круглой формы капли. Из электрического заряда и из растворения ионов и их расположения удалось вычислить в полном соответствии с наблюдавшимися величинами даже столь отдельные свойства, как склерометрическая твердость и способность сжатия кристалла[1].

Занимаемое атомом пространство зависит от действующих в решетке отталкивающих и притягивающих сил, причем последние различны в зависимости от коэфициента координат, т. е. от числа смежных

[1] Более подробные данные по этому вопросу см. в небольшой книжке Me Born, являющейся введением в атомную физику: Der Aufbau der Materie. Berlin (Springer), 1922.

в решетке атомов. При исследовании трех фаз изменения углерода мы находим например три различных величины для радиуса атома С. В алмазе каждый атом окружен четырьмя одинаковыми атомами, расположенными в форме тетраэдра, радиус атома равняется 1,54Å. В графите каждый атом окружен тремя одинаковыми атомами на плоскости, атомный радиус 1,42. В аморфном углероде каждый атом связан с другим в молекулу C_2, атомный радиус 1,28. В соединениях можно также обнаружить деформирующее влияние электростатических сил окружающих точек решетки. Возможно, что и он утрачивает при этом свою шарообразную форму, и вынужденно создаются отклоняющиеся кристаллизационные решетки. Это деформирующее влияние электростатического поля решетки на электронную оболочку называют поляризацией.

Уже в карбонатах и нитратах расстояния С—О и N—О менее значительны, чем этого можно было бы ожидать, учитывая пространство, занимаемое ионизированными атомами кислорода с нормальными ионными решетками. При этом происходит сильная поляризация О-анионов благодаря катионам С или N. В этом случае происходит количественный энергетический скачек (ср. стр. 37), который указывает на то, что между С и О наступила электронная общность, а СО стал действительно в более широком смысле комплексным двухвалентным атомом.

Чрезвычайно сильной является поляризуемость отрицательного одновалентного иода. После смежного с ним в порядковом ряду благородного газа X он является наибольшим атомом из известных нам атомов (радиус иона 2,2). Поэтому в иодистом кадмии имеется совершенно своеобразная решетка, в которой каждый Cd очень симметрично окружен 6 ионами, но каждый ион J граничит с 3 ионами Cd односторонне. При этом образуется кристаллическая решетка, состоящая из трех рядов ионов, средний ряд которых содержит ионы Cd, а оба внешних ряда по одному ряду ионов J. Отдельные «дрейеровские пакеты» крепко связаны друг с другом в пределах своей плоскости, в то время как между смежными пакетами связывающие силы почти не действуют. Таким образом возникает «слоистая решетка», которой соответствует чрезвычайно сильная трещиноватость кристаллических лепестков.

Другой интересный случай сильной поляризации в решетке дают мышьяковистый никель, а особенно сульфиды тяжелых металлов. Этот вид поляризации характеризуется тем, что взаимное расположение анионов и катионов изменяется. Расстояние радиусов атомов значительно меньше суммы, соответствующей нормальным ионным радиусам. Повидимому происходит обширное объединение электронов соседних, противоположно заряженных ионов. Одновременно с этим при переходе к этому виду строения имеет место бросающееся в глаза изменение макроскопических свойств кристаллов, приобретается металлический блеск, причем ион может до известной степени заменить другой (FeS может например содержать значительный излишек S). Это указывает на то, что здесь преимущественное значение имеет взаимное расположение электронов и ядра, а не принадлежность ядер к одному или другому иону (состоят из Fe или S). Вид поляризации мышьяковистого никеля наступает тогда, когда

мы подвигаемся по ряду Ca-Mn-Fe-Co-Ni и по ряду O-S-Se-Te. Все четыре соединения Ca неметаллические, соединение Mn с O, S, Se тоже неметаллическое, с Te—металлическое, Fe, Co, Ni дают лишь с O металлическое соединение, с S, Se, Te—металлическое.

Последний шаг в направлении поляризации, т. е. к противоположному влиянию электронной оболочки действующими наружу электрическими силами, ведет нас к кристаллам чистого металла. Самостоятельность отдельных атомов здесь почти совершенно утеряна. Кристалл металла построен как макроскопический «многоядерный псевдоатом», иными словами существует электронная решетка ядра. Габер (Haber) описывает кристалл металлического натрия в виде решетки хлористого натрия, в которой места Cl занимаются электронами. С этой полной независимостью электронов от определенного отдельного ядра связана также и электропроводность металлов и их совершенно иное реагирование на электромагнетические световые волны, т. е. металлическая рефлексия.

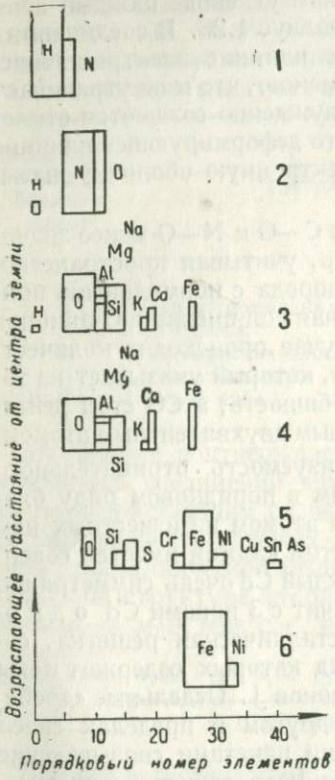


Рис. 7. Графическое изображение химического состава различных зон земли.

1. Атмосфера в высоте приб. 85 *км*
2. » » » » 1—10 »
3. Доступные нам части земной коры
4. Эклогитовая зона
5. Окисло-сульфитная зона
6. Железное ядро

Резюмируя результаты наших наблюдений над микроскопическим строением атомов и над кристаллами, мы получим:

Атомный вес каждого элемента, а вместе с тем и его плотность, т. е. степень подчинения притяжению масс, являются функцией коэфициента заряда ядра; периодичность и атомный объем, которым регулируются изоморфные отношения, являются функцией строения электронной оболочки. Поэтому на основании свойств атомного ядра можно также сказать, сконцентрирован ли элемент в атмофильной, халькофильной или сидерофильной оболочках земного шара, и при помощи строения его электронной оболочки можно решить, входит ли он в первичную, главную или остаточную кристаллизацию[1].

Из типичных элементов внешней оболочки земного шара O, Si, H, Al, Na, Ca, Fe, Mg, K, Ti, C, Cl, P, N, Mn, S, F, Li, Cr, Ba,

[1] Сравни графическое изображение (рис. 7) относительного распространения наиболее важных элементов в различных зонах земной коры, обнаруживающие при наблюдении сверху в более глубокие зоны ясное увеличение числа элементов с более высоким порядковым номером. Изображение составлено по С. Рещу (S. Rösch, Unsere heutige Kenntnis von der Tiefengliederung der Erde) «Naturwissenschaften» J. 12, S. 868.

Ng, V только Ba имеет порядковый номер свыше 28 (Ni). Согласно Ниггли [1] средний атомный вес гидросферы равняется 6,2, атомный вес осадочной литосферы—18,8, и таковой изверженных пород—20,8.

Распад атомов и их относительное распространение

То обстоятельство, что в большинстве случаев элементы, номер атомов которых представляет собой четное число, встречаются значительно чаще, чем соседние элементы с нечетными номерами, является бросающимся в глаза явлением (правило Гаркинса). Совершенно ясно это можно установить по вычислениям Гольдшмидта на элементах редких земель (см. табл. на стр. 13). Только Na, Al, и K, имеющие нечетный номер, представляют собою наиболее часто встречаемые элементы. В более же распространенных соединениях порядковый номер электронов молекул бывает почти всегда четным числом. Винасса (Vinassa) [2] доказал, что 94% земной массы состоит из молекул счетным порядковым номером электронов, отсюда понятно, что английский физик Ратерфорд (Rutherford) в своем интересном опыте расщепления атомов α-лучами имел успех лишь при элементах с нечетным числом ядер, доказав этим, что элементы с четным числом связаны крепче, чем с нечетным.

Если теперь предположить, что все атомы в течение астрономических промежутков времени попеременно подвергаются расщеплению и развитию, то совершенно естественно, что материя в соответственно более устойчивом состоянии атомов с четным числом сохраняет предыдущее состояние дольше, чем в соседних нечетных неустойчивого состояния. Как говорит Шнейдерхен (Schneiderhöhn) [3], время радиоактивного полураспада элемента при элементах с четным числом в среднем больше, чем при нечетных. Если это так, то элементов с четным числом в каждом моменте времени общего процесса должно быть больше, чем с нечетным. Причина того, что до сих пор экацезий (элемент 87) еще не найден, кроется повидимому лишь в его очень сильном радиоактивном распаде. Время его полураспада составляет несколько часов, вследствие чего экацезий в природе трудно уловим. Даже для точных атомнофизических измерений, примененных О. Ганом (O. Hahn) [4], время его полураспада слишком незначительно для того, чтобы он мог быть обнаружен. При астрофизических процессах приходится действительно принимать во внимание обширный распад атомов, как это и признано в настоящее время повсеместно. Эти процессы описаны наиболее смело и наиболее ясно Русселем (Russell) [5].

Звезды представляют собой огромные концентрации масс в пространстве. Притяжение масс способствует сжатию, а расширение газов и лучевое давление—расширению всей системы. Сжатие способ-

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

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

[3] H. Schneiderhöhn Lagerstätternkunden aufgeochemischer Grundlage. Glückauf, H. 7, 1926.

[4] O. Hahn. Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? Berlin (Springer). 1926.

[5] H. N. Russell. The constitution and evolution of the stars. Ann. Rep. Smithsonian Inst. p. 145—158, 1923.

ствует образованию высокой температуры внутри центральных светил, это обусловливает огромное лучевое давление, связанное и вызванное оживленным обменом электронов, а также сильным расщеплением и развитием атомов, чрезвычайно плотно залегающих благодаря давлению тяготения. «Протоны» (атомы водорода) уплотняются этим давлением в элементы с более высоким числом атомов, быть может значительно большим 92. Уплотненная материя дает радиоактивное лучевое давление, соответствующее колоссальной энергии. Энергия лучевого давления, а не незначительный запас тепловой энергии, содержащийся в звезде в наиболее раскаленном ее состоянии, дает уже свыше биллионов лет постоянным звездам как центральным светилам возможность излучать свет и тепло во вселенную. Возникающие при распаде атомов протоны дифундируют во вселенную. При этом масса, а с ней и тяготение постепенно уменьшаются; лучевому давлению противодействует все уменьшающееся сжатие, и звезда при распаде атомов медленно разлагается в протоны, блуждающие по всей вероятности во всей вселенной.

Возможно, что в каждом теле мирового пространства от оболочки к центру последовательно следуют вещества с возрастающим числом атомов. Однако при этом нужно помнить, что при распределении их, как это было уже указано, объем атомов играет существенную роль и растет не линейно, но периодически с увеличением числа атомов. Однако, если мы из гипотез Русселя хотим вынести заключение о распределении элементов в земной коре, то мы не должны забывать, что земля представляет собой лишь очень маленький, так сказать, случайный сектор нашей солнечной системы, подчиняющийся в целом быть может значительно более простой и более ясной закономерности (ср. стр. 22).

III. Образование местных концентраций элементов

1. Процессы при затвердении изверженных горных пород

При описании процессов затвердения, происходящих в силикатной оболочке, мы уже видели, что элементы при этом распределяются на три класса, причем элементы одного класса входят в первичную кристаллизацию, другого — в главную кристаллизацию и наконец элементы третьего класса остаются в остаточной магме. Однако при образовании месторождений эти процессы в общем не играют никакой роли. Лишь при совершенно особых обстоятельствах возможно настолько крупное местное скопление какого-либо элемента в первых выделениях магмы, что разработка этого продукта затвердения делается выгодной, и оно оправдывает тогда название месторождения. Остаточная магма в целом обычно также не образует концентраций элементов, годных для разработки. Однако, если при затвердении магмы господствуют благоприятные условия, то дальнейшими процессами, имеющими место при затвердении, каковы например выделения пара и летучих элементов, в этих случаях возможна концентрация одного или нескольких элементов. Мы увидим, что такие процессы происходят очень часто, и что большинство наиболее важных залежей, возникающих вообще благодаря затвердению магмы, образованы таким

путем (магматогенные, или, как говорит Ниггли, «в широком смысле магматические месторождения»).

Разделение однородного сплава на две химически различных массы во время процесса затвердения называют дифференциацией, а выделение пара — эксгаляцией.

Поэтому можно магматогенные залежи подразделить на две неравных по величине группы: на месторождения, происшедшие путем дифференциации и путем эксгаляции.

Граница между обеими, как было указано на стр. 27, обозначена неясно, так как между содержащей воду магмой и эксгаляцией, так же содержащей водяные пары, дающие потом водные растворы, существуют постепенные переходы, причем эксгаляция представляет собой, в широком смысле слова, также продукты дифференциации магмы.

Образование залежей путем магматической дифференциации

Уже давно наблюдали, что известные полезные залежи минералов встречаются всегда лишь в изверженных породах в форме неравномерных и неясно ограниченных масс, или так называемых шлир, рассматриваемых как выделение из магмы. Этим вопросом с конца прошлого столетия подробно впервые занимался Фогт[1]. Мы знаем, что при затвердении сплава, состоящего из двух составных частей A и B, т. е. представляющего систему двух веществ, выделяется сначала — в зависимости от преобладания того или иного вещества — лишь одна составная часть, вследствие чего другая все больше и больше обогащается в незатвердевшем еще остатке. Это обогащение продолжается до тех пор, пока между A и B не будет достигнуто определенного соотношения, т. е. эвтектической смеси. Эта смесь, являющаяся одновременно смесью наиболее сильного понижения точки плавления, затвердевает в виде одновременно выделившихся обеих составных частей в тесном их смешении (структура пегматита). Графическое изображение этого процесса нужно считать известным и элементарным (рис. 8). В системах из трех веществ выделяется сначала только одна составная часть (например A), благодаря чему B и C обогащаются. После достижения известного соотношения, а именно эвтектики A с какой-либо из других составных частей, например с C, выделяется в эвтектическом соотношеним друг с другом. Вследствие этого B до тех пор обогащается, пока не будет достигнуто определенное эвтектическое соотношение $A : B : C$, т. е. тройная эвтектика, которая при мини-

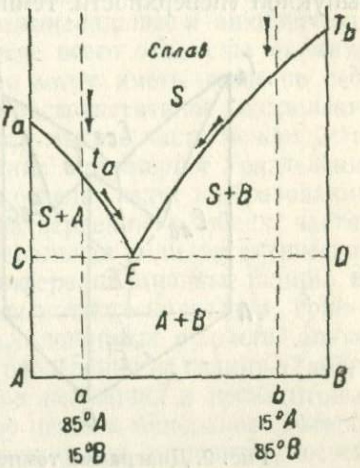


Рис. 8. Диаграмма температур концентрации системы, состоящей из двух веществ $A+B$ (простая эвтектическая схема).

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

мальной температуре снова затвердевает в виде одновременно выделившихся $A+B+C$. Эти соотношения могут быть представлены еще пространственно в виде треугольной диаграммы на плоскости концентраций ABC, над которой температура, изображенная в виде вертикальной ординаты, образует трехстороннюю призму (рис. 9). Три стороны призмы представляют собой диаграмму температурных концентраций AB, BC и AC на плоскости наподобие рис. 8. E является тройной эвтектической точкой. E^1 дает химический состав, а ординаты—температуру плавления эвтектики. Рис. 10 изображает ту же диаграмму в пространстве с птичьего полета с изображением изогипс трижды выпуклой «поверхности температурных концентраций».

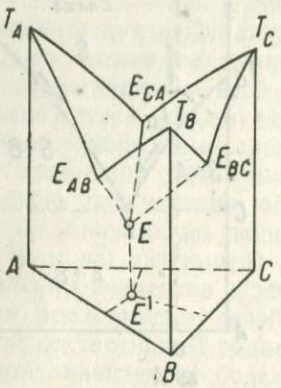


Рис. 9. Диаграмма температуры концентраций системы, состоящей из трех веществ (изображено в перспективе).

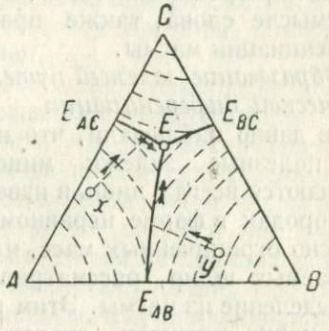


Рис. 10. Изображение изогипс плоскости насыщения диаграммы по способу, изображенному на рис. 9, путем выкристаллизации двух сплавов x и y.

При системах, состоящих из четырех веществ и более высоких «полинарных» сплавов, соотношения не могут быть представлены простым графическим изображением, но в принципе процесс остается тем же самым. Первичное выделение состоит таким образом почти лишь из одного минерала с очень высокой точкой плавления, а остаточное выделение состоит из эвтектики минералов наиболее легко плавящихся.

Соответственно этому Фогт[1] установил путем наблюдений в природе и путем экспериментов с доменным шлаком, что затвердевающая изверженная масса имеет склонность образовывать, с одной стороны, «анхимономинеральные», а с другой стороны, «анхиэвтектические» продукты диференциации. Эта теория Фогта в большинстве случаев подтверждается на деле.

Для возникновения месторождений на основе диференциаций необходима не только разница во времени различных выделений, но и пространственное отделение последних. Пространственное отделение может осуществляться различными процессами. Так называемый эффект Соре (Soret-Effekt) побуждает массы, затвердевшие сначала,

[1] J. H. L. V o g t. Über anchi-monomineralische und anchi-eutektische Eruptivgesteine. Nors. K. Geol. Tidskr. I. H. 2. 1905.

перемещаться по направлениям к стенкам подземного резервуара магмы. Электрические блуждающие токи могут способствовать выделению одной части на анодной стороне, а другой части на катодной стороне магмы. Однако в большинстве случаев сила тяжести будет концентрировать у дна резервуара магмы минеральные составные части, выделившиеся вначале. В этом случае речь идет о диференциации, основанной на земном притяжении. Ввиду того что магмы при горообразовании внедряются в большинстве случаев между пластами осадочных пород, резервуар магмы будет находиться под сильным боковым давлением, и в результате, если образуется выход, остатки магмы могут быть выделены из полузатвердевшей смеси уже выделившихся кристаллов. Этим объясняется то обстоятельство, что первые и последние выделения, анхимономинеральные и анхиэвтектические, могут быть пространственно легче всего отделены от материнской части магмы. Эти выделения и могут иметь сами по себе промышленное значение. Возможное пространственное разделение магмы в средней части хода процесса, как мы это часто можем установить через петрографическое изучение (примерное разделение магмы на гранит и габбро), лишь только косвенно ведут к образованию месторождений. При дальнейшем их затвердении в обеих частях особенно сильно происходит мономинеральная или эвтектическая диференциация. В габбро образуются диференциационные шлиры из титанового железняка или никелевого магнитного колчедана, гранит же склонен к образованию пегматитов, оловянных руд или апатитов, в то время как без предварительного разделения на гранит и габбро возник бы диоритовый массив без шлиров железняка и пегматитовых жил, но содержащий большое количество ценных минералов. Бывают и такие случаи, когда силикатная диференциация становится косвенной причиной образования месторождений. Погрузившиеся железистомагнезиальные силикаты образуют в глубине так называемые перидотиты и пироксениты, из которых благодаря поглощению воды возникают известные нам горные породы под названием серпентина. В этих серпентинах содержится сравнительно много никеля, связанного с силикатами. Кроме того эти породы, богатые ортосиликатами, воспринимают и содержащуюся в магме платину, выделяя ее при затвердении в виде крошечных зернышек. Серпентин как таковой не является еще месторождением ни никеля, ни платины. Однако, когда он выветривается, платина, как масса с тяжелым удельным весом, концентрируется в его обломках и на склонах гор, сложенных из серпентина, а никель появляется в виде трудно растворимого зеленого силиката в остаточных продуктах разрушения серпентина, откуда он и может быть извлечен.

При магматической диференциации чрезвычайно часто бывают усложнения. Концентрации первичных выделений, погрузившиеся благодаря силе тяжести, приходят при горообразовательных складках снова в движение. Они увлекаются поднимающимся потоком сплава и залегают в породе после ее затвердения в виде шлир, включенных по направлению течения (рис. 11). Погрузившиеся кристаллы в глубине, благодаря высокой температуре снова расплавляются, образуя новую самостоятельную магму, как бы магму магнитного железняка, растворяющую боковые породы и обогащающуюся ими.

Если затем порода приходит в движение, то такая магма снова подни́мается в виде особой интрузии в швах и трещинах той же изверженной породы, из которой она раньше выделилась. При частичном затвердении последней образуются снова эвтектические остатки. Благодаря этому часто неизвестно, должна ли такая интрузия рассматриваться как остаточная магма или как первичное выделение. Она является первичным выделением постольку, поскольку в ней сконцентрированы массы железных руд, состоящие из различных окислов железа, указывающие на мономинеральные диференциации. Остаточной же магмой она является постольку, поскольку после затвердения большой части изверженных пород она проникла сначала в раскаленно-жидком состоянии и только потом затвердела.

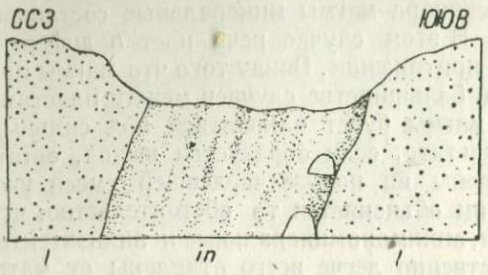


Рис. 11. Разрез через выделения железо-титановых руд в исторгание Заггендаля. *l*—скала Лабрадора, *in*—ильменит-норит с богатыми рудой шлирами.

Такие сложные условия имеются налицо например в знаменитых залежах магнитного железняка Кирунавары в Шведской Лапландии, представляющие собой самую значительную массовую концентрацию железной руды в мире. Эти сложные условия вызвали разногласия между И. Фогтом и П. Гейером, из которых первый приписывал руководящую роль связи с несомненно мономинеральным распространением титановожелезных руд, а второй с редкими магнетит-пегматитами.

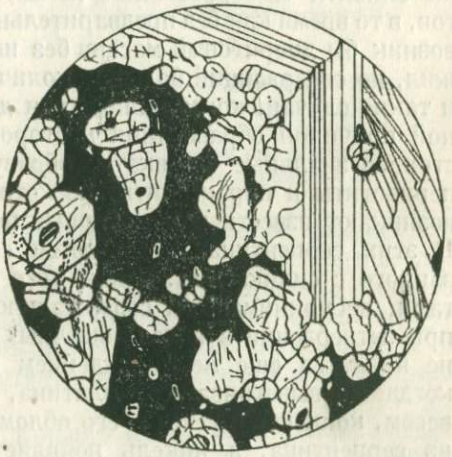


Рис. 12. Шлиры титаново железной руды в оливиновом габбро, пластинки плагиоклаза, поглощенные в руде оливины (черные), маленькие острые кристаллы шпинели. Увелич.: 30×

При мономинеральных сульфидных выделениях позднейшее их затвердение, а потому и внедрение их в ранее образованную породу является правилом. Из практики доменных шлаков мы знаем, что сульфиды уже в жидком состоянии выпадают из жидкого силикатного сплава (шлака), что они плавают в сплаве как масляные капли в воде и соединяются в более значительные массы, погружающиеся на дно. Однако сульфиды в то же время легко расплавляются и проникают в уже затвердевшую силикатную массу, разъедая силикаты (рис. 12 изображает поглощение кристаллов оливина магмой титанового железняка). Выделенный сначала магнитный колче-

дан является повидимому наиболее молодым минеральным образованием.

Ввиду того что сера является легко улетучивающейся составной частью, сульфиды могут даже после концентрации в процессе в виде первичной дифференциации выделиться в результате как эксгаляция, причем эта эксгаляция может смешаться с водными остаточными растворами изверженного массива. Поэтому при оценке магматических сульфидных залежей возникли разногласия. Вандке и Гофман (Wandke and Hofmann) [1] считают например, что наиболее значительные залежи никелевой руды в мире, т. е. залежь Сёдбери, залегающая в норите и состоящая из содержащего никель магнитного колчедана, генетически не связана с этим норитом, и проникла в норит как эксгаляция более глубоко залегающего гранитного массива, значительно более молодого возраста. С другой стороны, Келеман и Фогт (Coleman u. Vogt) правильно указывают на то, что залежи никелевого магнитного колчедана всегда связаны с норитом и габбровыми породами. Эта связь обусловливает их генетическую зависимость от этих пород. Мелкое равномерное распределение магнитного колчедана в более бедных участках содержащего руду норита не может рассматриваться как поступившее извне включение, а представляет собой скорее недостаточную концентрацию магнитного колчедана, выделившегося из самого норита. Подобные наблюдения вполне объясняют то, что никелевый магнитный колчедан Сёдбери выделен из затвердевшего норита и является, согласно мнению Вандке и Гофмана, «несомненно более молодого возраста, чем окружающие его норитовые породы».

Другое расхождение в определении генезиса месторождений (концентраций элементов) возникло в отношении известных плотных залежей серного колчедана, залегающих почти без сопровождающих минералов в сланцах, вблизи основных интрузивных масс. К этим залежам относятся например величайшие в мире месторождения серного колчедана в районе Гуэльва (Huelva) в южной Испании, особенно месторождения Рио-Тинто. Эти залежи колчедана рассматриваются многими исследователями [2] как отделившиеся чистые сульфидные магмы, проникшие в виде сплава в межпластовые швы в трещины пород. Однако ввиду того, что они состоят не из магнитного, а из серного колчедана (FeS_2), не обнаруживают содержания никеля и связаны переходными ступенями с истинными эксгаляционными месторождениями (рудные жилы), авторы [3] справедливо рассматривают их как особый род эксгаляционных месторождений, быть может особенно сконцентрированных благодаря ранее магматически выделенным сульфидам.

Дифференциация остаточных магм имеет место почти в каждой затвердевающей изверженной породе. Сильнее всего это проявляется конечно при затвердении тех пород, которые уже ранее, в результате

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

[2] 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 vom Typus Röros usw. Z. f. prakt. Geol., 1894, S. 41. Schneiderhöhn, Bildungsgesetze eruptiver Erzlagerstätten. Metall u. Erz. S. 267, 1925.

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

частичной дифференциации, обогатились щелочами, алюминием и кремневой кислотой. Если диоритовая магма дифференцируется в габбро и гранит, то само собой понятно, что гранит будет содержать значительно большие массы остаточных магм, нежели габбро. Выкристаллизованные из богатых газов магм породы, обычно вследствие незначительного внутреннего трения, содержат более значительные кристаллы, чем основная масса породы. При этом часто составные части смеси, главным образом полевой шпат и кварц, с р а щ и в а ю т с я между собой в большие индивидуумы с ясно выраженной эвтектической структурой. Такие породы, заполняющие в большинстве случаев лишь трещины в породах и реже образующие самостоятельные тела горных пород, называются пегматитами. Наиболее распространенные гранитные пегматиты часто содержат полезные минералы, вполне оправдывающие их разработку, как например фтористые минералы и часто даже олово. В менее распространенных сиенитовых пегматитах часто имеются скопления минералов редких земель, а в редко встречаемых габбровых пегматитах содержатся фосфаты и титановые минералы.

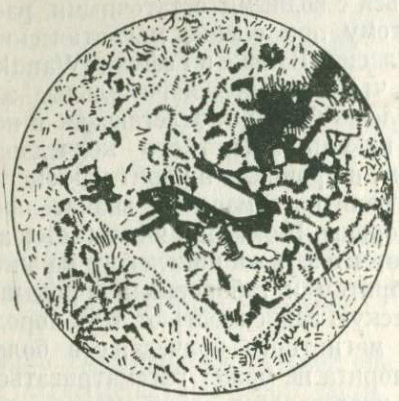


Рис. 13. Кристаллы полевого шпата, обращенные в колонку топаза и лепестки слюды путем грейзеризации. Увелич.:30×.

Высокое содержание газа в магме не связано во фтористых и боросодержащих минералах, в гидросиликатах и т. п. Газ этот при выкристаллизации выделяется и проникает в уже затвердевшую основную массу породы, сильно ее разрушая и изменяя. Полевой шпат только что образовавшегося гранита превращается тогда в минерал турмалин, содержащий бор или в содержащий фтор минерал топаз. Поскольку в нем содержится достаточное количество извести, он превращается во фтористые соединения (CaF_2). Во всех случаях осаждается содержащий фтор силикат лития. Кварц поступает в окружающую породу, благодаря чему возникает порода из кварца, лития и топаза, так называемый грейзен.

Образование залежей путем магматической эксгаляции

При рассмотрении остаточных магм мы неоднократно уже указывали на высокое в них содержание легко улетучивающихся составных частей. Мы упоминали также, что часть этих газов не входит в затвердевшую массу даже тогда, когда остывающая в последнюю очередь остаточная магма содержит в большом количестве минералы, богатые фтором, бором, хлором и т. д. и много гидросиликатов. Если магма затвердевает совершенно спокойно, так что в окружающей боковой породе или во внешних уже застывших частях резервуара магмы не могут возникнуть значительные трещины, в которых возможно пространственное отделение остаточной магмы, то образование

силикатов в процессе главной кристаллизации будет продолжаться беспрепятственно, оставаясь в породе. Почти весь газ, а главным образом все содержание воды первоначального сплава освободится и будет вытеснено высоким давлением в всегда имеющиеся маленькие трещины и щели окружающей породы. Эти эксгаляции будут сначала еще содержать все газы, в том числе и сильно реагирующие. Вода же благодаря температуре, конечно значительно превышающей 360°, будет находиться в надкритическом состоянии. Газы, способные вступать в реакцию, как-то: фтористый водород, различные летучие фтористые соединения, хлористый водород и т. п., тотчас же поглощаются, вступая в соединения с боковыми породами, в которые они проникают благодаря трещинам. До тех пор пока давление еще высоко и содержащая воду кремнекислота не разложилась, несмотря на высокое давление и высокую температуру, она играет по всей вероятности еще значительную роль. Эта первая стадия освобождения магмы от газа, в которой газы оказывают сильное разрушающее действие на окружающие породы и на уже застывшие части основной магмы, называется пневматолитической фазой эксгаляции.

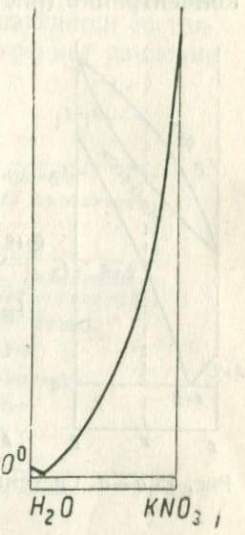


Рис. 14. Диаграмма системы H_2O - KNO_3 при 3 *атм.*, как пример легко и трудно улетучивающихся составных частей, для которых эвтектическая схема имеет еще силу.

Позднее галоиды, бор и т. п., благодаря реакции с окружающей породой, почти расходуются, а вода конденсируется (конечно в еще сильно перегретом состоянии). Влияние на окружающую породу постепенно уменьшается, проявляясь больше в гидратизации, нежели в разложении. Эксгаляция приближается к состоянию горячих, в большинстве случаев разбавленных растворов, как мы наблюдаем их в горячих источниках, выступающих на поверхности земли в вулканических областях. Пневматолитическая эксгаляция превращается через промежуточную стадию пневматогидатогенной фазы в гидротермальный процесс остывающих изверженных масс.

Физико-химический процесс выделения газов был впервые подробно исследован П. Ниггли [1]. Ввиду необходимости рассмотреть все отдельные подробности, мы вынуждены сослаться здесь на подлинный труд Ниггли. Ниггли смог доказать, что существовавшее прежде предположение о том, что газы в магме связаны с поглощением их является ошибочным или вернее, неточным. Легко улетучивающиеся компоненты содержатся в магме вероятно точно так же, как нелетучие K_2O, Al_2O_3 и т. п.

Диаграммы температурных концентраций в принципе остаются те же, как и приведенные на стр. 51, однако эвтектики лежат непосредственно у стороны легко улетучивающихся составных частей

[1] P. Niggli. Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Preisschr. Fürstl. Jablonowskische Ges. zu Leipzig, № 47, 1920.

(рис. 14). Кривые видоизменяются лишь под влияним конденсации газа и явлений критической точки. Здесь следует указать на краткое объяснение этих явлений в труде Беренда и Берга (Behrend u. Berg)[1], из которых здесь заимствованы некоторые диаграммы температурных концентраций (рис. 15).

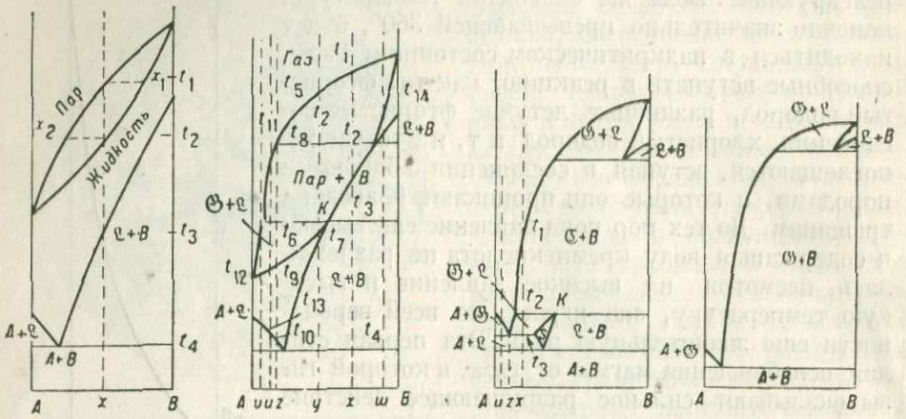


Рис. 15,*а—d*. Система из двух веществ с весьма летучими составными частями при возрастающем от *а* до *d* давлении.

Наиболее важный результат исследований Ниггли представляет собой явление «возвратного кипения». Можно доказать, что в системе из весьма летучих и нелетучих (в известных случаях мало летучих) составных частей существует температура максимального внутреннего давления. Если мы сначала представим себе при возрастающей температуре систему из весьма летучих *А* (в жидком состоянии благодаря давлению) в контакте, т. е. по возможности в каждом случае насыщенную *В*, то естественно, что с температурой давление пара *А*, а с ним и внутреннее давление всей системы возрастут. Если же мы приблизимся к точке плавления *В*, то количество *В*, содержащееся в насыщенном общем сплаве, быстро возрастет. Но ввиду того, что *В* состоит из мало летучих составных частей, то точка кипения сплавов, богатых *В* лежит глубже, чем у сплавов, бедных *В*, вследствие чего внутреннее давление всей системы снова понижается (рис. 16).

Сплав из многих силикатов с незначительным содержанием фтористых соединений обладает незначительным внутренним давлением газов. При остывании конечно выделяются сначала лишь силикаты, содержание фтористых соединений в остаточном сплаве повышается, благодаря чему возрастает и внутреннее давление газов. Если это давление превысит давление, действующее извне, то вся магма, фтористые соединения и силикаты о с т ы в а я вновь закипают. Таким образом мы видим, что магмы, содержащие много весьма летучих составных частей при о с т ы в а н и и до совершенно определенного давления и температуры, а именно когда внутреннее давление пара превышает давление извне, выделяют большие количества газа, переходя даже в газовое состояние (кипение). Кроме того мы видим, что

[1] B e h r e n d-B e r g. Chemische Geologie, Stuttgart (Enke), 1927.

эта точка кипения и соответствующий химический состав кипящей массы зависят от давления извне, действующего на массу. В зависимости от глубины, на которой магма затвердевает, из нее выкипают совершенно различные эксгаляции. Магма, выделяющая вблизи поверхности земли колоссальные количества газа, может на более значительной глубине сохранить в себе все легко улетучивающиеся составные части, так как давление извне превышает внутреннее давление даже при его максимальном моменте.

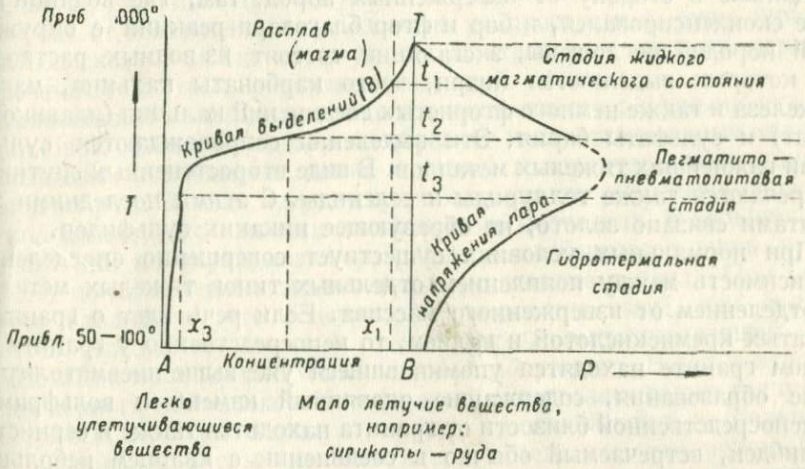


Рис. 16. Диаграмма температурных концентраций с приведенными диаграммами температуры-давления для объяснения максимального напряжения пара во время застывания горной породы (по Ниггли).

Таким образом вполне понятна зависимость между остаточной магмой (так называемой пневматектической), богатой содержанием бора и галоидами, из которой выкристаллизуются пегматиты, с одной стороны, и пневматолитической эксгаляцией газов, с другой стороны.

При пневматолической эксгаляции газов до известной степени концентрируются различные важные с практической точки зрения элементы, оправдывающие их добычу. Сила растворения магмы для тяжелых металлов с возрастающим содержанием кремнекислоты уменьшается. Благодаря этому, как доказал Ньюхауз (Newhouse) [1] содержание тяжелых металлов вытесняется в остаточные растворы и эксгаляции газов. Олово и вольфрам находятся почти исключительно в месторождениях, возникших благодаря пневматолитическим процессам. Гранитные интрузии известны в самых различных местах земного шара. Окружающие эти интрузии породы, а часто и наружные части самого гранита, затвердевшие ранее, пронизаны трещинами, покрытыми осевшей на них окисью олова, вольфрамовокислым железом, марганцем и различными силикатами. Нередко трещины сами по себе слишком узки и нерентабельны. Вмещающая же порода превращается благодаря эксгаляциям, как было указано на стр. 56, в грейзен,

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

проникнутый оловянной рудой. Почти всегда олово и вольфрам сопровождаются свободной кремнекислотой и силикатами, содержащими почти регулярно наряду с кремнекислотой фтор или бор. Очень часто встречаются также и силикаты лития, благодаря чему пневматолитические образования у гранитов представляют собой также важные источники для практической добычи лития. Чрезвычайное разнообразие пневматолических рудных залежей и многочисленные переходы, существующие между отдельными типами, были подробно описаны Циссарцем (Cissarz) [1].

Дальше в сторону от изверженных пород, там, где водяной пар, уже сконденсировался, и бор и фтор благодаря реакции с окружающей породой поглощены, эксгаляции состоят из водных растворов, из которых выделяются кварц, часто карбонаты кальция, магния и железа и также немного фтористых соединений кальция (плавиковый шпат) и сульфаты бария. Эти выделения сопровождаются сульфидами важнейших тяжелых металлов. В виде второстепенных спутников встречаются также теллуриды и селениды. С этими последними элементами связано золото, не образующее никаких сульфидов.

При нормальных условиях существует совершенно определенная зависимость между появлением отдельных типов тяжелых металлов и отделением от изверженного массива. Если речь идет о гранитах, богатых кремнекислотой и калием, то непосредственно у гранита и в самом граните находятся упоминавшиеся уже выше пневматолитические образования, содержащие оловянный камень и вольфрамит. В непосредственной близости от гранита находится также и сернистый молибден, встречаемый обычно в соединении с кварцем небольшой примесью полевого шпата, без большого участия бор- и фторсодержащих минералов. Далее, вблизи гранитного контакта, обычно там, где имеются залежи этого редкого металла, встречается также висмут. Уран часто встречается вместе с висмутом, однако в «ряде зонального распространения» (*zonae distribution*, американской специальной литературы) он доходит до жил, образованных при значительно более высокой температуре. Он находится в заполнении трещин, содержащих наряду с кварцем много полевого шпата, благодаря чему эти выполнения стоят очень близко к пегматитам, которые однако ввиду недостаточного содержания бора и фтора не сопровождаются пневматолитическими образованиями.

Далее в сторону от гранита находятся медные руды и главным образом обычный медный колчедан $CuFeS_2$. В переходной зоне между областью окиси олова и сульфидами встречается попутно также сульфооловяннокислая медь, так называемый оловянный колчедан. Кроме того здесь самостоятельно в виде сульфогерманокислых соединений встречается редкий германий, скрытый обычно в минимальных количествах в оловянном камне (ср. упомянутые на стр. 43 заметки Гольдшмидта). В некоторых областях серный колчедан, содержащий олово, представляет собой важную руду этой переходной зоны.

Еще далее в сторону от изверженных массивов находятся месторождения, содержащие только медные руды или медные руды с цин-

[1] A. Cissarz, Übergangslagerstätten innerhalb der intrusiv-magmatischen Abfolge. N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 56 A., S. 99.

ковой обманкой и часто со свинцовым блеском. В этой зоне часто встречаются разновидности, богатые серебром. Сопровождающим нерудным минералом, так называемым жильным минералом, является обычно кварц, однако здесь часто встречаются и карбонаты. Эта зона представляет собой зону чисто гидротермально образованных месторождений при еще высокой температуре. Очень часто при этом же выполнении трещин в верхних горизонтах находятся свинцовые руды, содержащие незначительное количество цинка, а на более значительных глубинах (от 400—600 *м*) цинковые руды. Совершенно в стороне от изверженных пород очень распространены руды сурьмяного блеска, а также и ртутные. В отдельных случаях нередко встречаются местные видоизменения этой схемы.

Мышьяковый колчедан встречается часто вместе с медными рудами и цинковой обманкой, однако он образует и самостоятельные кварцемышьяковые колчеданные жилы и является характерным спутником цинковых руд. Залежи кварце-серноколчеданных руд имеют такое же расположение, как и залежи мышьякового колчедана. В большинстве случаев они не оправдывают разработку и добываются лишь в том случае, когда содержат значительные количества золота. При этом можно наблюдать, что содержание золота тем выше, чем больше имеется признаков высокой температуры, господствовавшей при образовании жил серного и мышьякового колчедана. Богатые золотом жилы серного колчедана в Калифорнии, содержащие также теллуристое золото, содержат наряду с кварцем и полевой шпат (в большинстве случаев натриевый полевой шпат), вследствие чего можно провести параллель между ними и богатыми калиевым полевым шпатом пегматитовыми месторождениями. Залежи мышьякового колчедана, содержащего золото, в Южной Америке, особенно вблизи Пассагема в Бразилии, связаны со значительной турмалинизацией окружающих пород, т. е. с пневматолитическими явлениями.

В юго-западной Африке с более основными изверженными породами связаны залежи медных руд, содержащие, как и в залежах габбро-пегматитов, титановые минералы. Вместе с титаном там встречается также и ванадий, образующий здесь важный источник для мировой продукции ванадия. Таким образом можно установить следующий гидротермальный ряд металлов:

W Au

Sn Bi As Cu Zn Pb Sb Hg

Mo U Ag

Благородные металлы встречаются с другими металла лишь в незначительных количествах. Золото часто встречается с мышьяком и медью, а серебро — с медью и свинцом. Само собой понятно, что области распространения отдельных металлов в вышеприведенном ряду лежат друг за другом не строго ограниченно, широко перекрывая друг друга.

Изменение окружающих пород под влиянием рудногидротермальных процессов, а также и содержание в них металла зависят от температуры, а тем самым и от удаления их от вызывающего этот процесс изверженного массива.

Топазитизация и турмалинизация представляют собой типичные пневматолитические образования, близко лежащие к изверженным породам, а образованные при высокой температуре гидротермальные залежи связаны обычно с сильным новообразованием слюды. Обычно происходит серицитизация, новообразование гидросиликатов K,Al. Если серицит возникает из полевого шпата, то этот процесс представляет собой только гидротизацию с незначительным извлечением кремнекислоты. Однако при залежах медных руд, образованных при высокой температуре, мы можем указать также и на превращение кварца в серицит, т. е. на привнос калия и алюминия. Более редкое явление представляет собой возникновение биотита (K-Mg-Al-силикаты), ограниченного только залежами, образованными при высокой температуре. Биотитизация происходит часто вместе и как следствие турмалинизации. Естественно, что характер изменения окружающих пород зависит не только от температуры, но главным образом от химического состава термальных растворов. Серицитизация обусловлена в большинстве случаев привносом щелочей, т. е. щелочными растворами. Кислые растворы обусловливают обычно извлечение щелочей, причем щелочноалюминиевые силикаты (полевой шпат) превращаются в алюминиевые гидросиликаты (каолин). Еще более сильное чем при каолинизации действие кислот, сказывается при процессе алунитизации—образовании сульфата алюминия с извлечением щелочей и кремнекислоты. Сульфидная пропилитизация представляет собой действие, ярко выраженных основных растворов, содержащих повидимому H_2S и сульфиды щелочей. Она состоит в том, что окись железа и силикаты железа после удаления кремнекислоты превращаются в сернистое железо.

Серицитизация происходит в незначительном количестве при образовании гидротермальных месторождений в области господства низких температур. Приток кремнекислоты происходит с особой интенсивностью при высоких температурах. В случае если она распространяется на известняк, она обычно образует и химические соединения, в виде кальциевых силикатов. При низкой температуре происходит лишь окремнение, т. е. пропитывание породы мелкокристаллическим кварцем. Кроме того окремнение имеет место и в месторождениях, образованных при сравнительно низких температурах, когда кремнекислота не только не привносится, а напротив происходит отщепление последней из силикатов. Извлеченная из силикатов кремнекислота при каонилизации и серицитизации часто снова выпадает уже внутри измененной породы. При алунитизации частым явлением бывает одновременное окремнение породы.

Если изверженный массив остывает, затвердевая в своих наружных частях, то естественно, что в окружающей породе происходит также соответственное охлаждение. При этом на одних и тех же местах трещин, где прежде образовались минералы пневматолитического или термального происхождения, могут образовываться теперь, если эксгаляция не прекратилась, и минералы более низкой температурной зоны. Образование этих минералов было возможно раньше лишь в зонах, более удаленных от изверженных пород. Различные зоны минеральных образований являют собой как бы части вытяжной зрительной трубы, надвинутых друг в друга (telescoping, как это называет

специальная американская литература). Например жилы оловянных и медных руд пронизаны после своего образования тонкими трещинами, на которых осели свинцовый блеск и цинковая обманка более молодого возраста. Редок, но очень интересен обратный случай, когда в жилах с минералами низких температур неожиданно встречаются более молодые образования минералов, возникших при высокой температуре, постепенно вновь сменяющиеся минералами, образованными при низкой температуре. Это явление может быть объяснено конечно лишь поступлением с глубин новых изверженных магм и новообразованием эксгаляций посредством так называемой Rejuvenation [1].

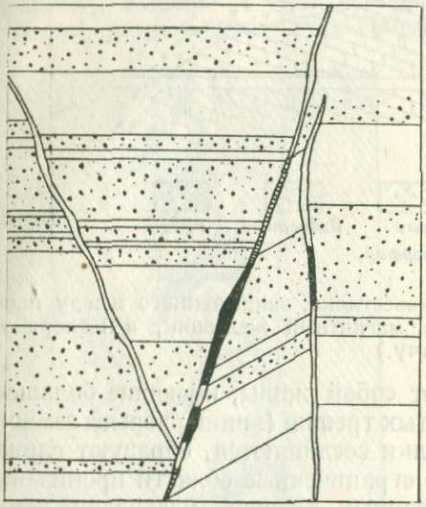


Рис. 17. Оруденение сбросовых трещин (Sharnberry mine, Teesdale) на Tamry; Introduction to the Study of Ore Deposits).

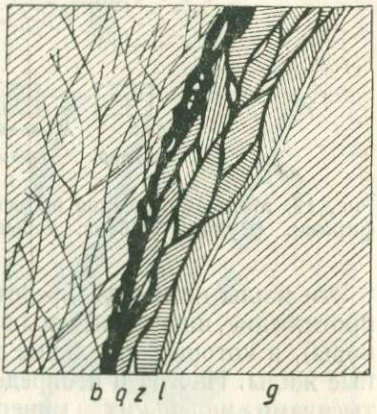


Рис. 18. Сложная рудная жила. *b* — свинцовый блеск, *q* — кварц, *z* — глыбы разрушенного гнейса, *l* — отсрочка рудной жилы, *g* — серый гнейс.

В вышесказанном мы исходили в большинстве случаев из предположения, что термальные растворы осаждают в простых открытых трещинах горной породы свое минеральное содержание, т. е., как говорят, происходит процесс образования простых рудных жил (рис. 17). Этот вид осаждения является если не самым распространенным, то во всяком случае наиболее наглядным. Трещины горных пород, дающие выход эксгаляциям изверженных пород, представляют собой обычно не столь простые трещинообразные пустоты, они являются часто широкими зонами, совершенно пронизанными маленькими трещинами.

В таких случаях речь идет о сложных (комбинированных) жилах: вместо одной жилы в 1—3 *м*, заполняемой рудой, пустой породой и быть может несколькими раздробленными обломками окружающей породы, находят участки в 20, часто в 30 *м* ширины, заполненные совершенно разрушенной и более или менее разложившейся окружающей породой, между обломками которой тянутся многочисленные

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

неправильные маленькие рудные трещины («прожилки»). Такие сложные жилы очень часто ограничены с одной стороны (обычно в лежачем боку) резко очерченным зальбандом, с другой стороны (по большей части в висячем боку) переходят через все уменьшающиеся трещины в твердую породу (рис. 18).

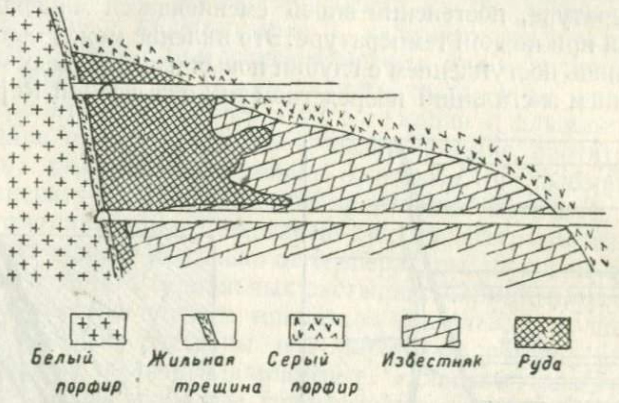


Рис. 19. Метасоматическое вытеснение известняка, заключенного между порфирами. (Рудник Ибекс, добывающий магнитный железняк, в Колорадо, по Гатчу.)

Эти жилы не всегда представляют собой жилы, имеющие большое протяжение, иногда системы вытянутых трещин (линии разрыва земной коры), в которых отдельные прожилки соединяются, образуют сложные жилы. Иногда и неопределенно ограниченные области пронизаны тысячами маленьких минерализованных трещин, благодаря чему в так называемых штокверках вся порода добывается в виде сырой руды, из которой затем полезные минералы отделяются рудоразборкой или же другими способами. Если растворы имеют доступ к проницаемым пористым породам, то эти последние могут совершенно быть пронизаны выделениями руды в форме маленьких скоплений, гнездышек или мелких кристалликов (Porphyry-ores). Такие массы породы обычно легко поддаются механическому обогащению и даже очень небольшое среднее содержание руды, содержащееся в горной породе, вполне оправдывает ее разработку. В Соединенных Штатах медные порфировые руды разрабатываются до содержания в них $1^1/_2\%$ меди, а в самое последнее время и меньше.

Не всегда необходимо, чтобы термальные растворы находили себе в породе равномерные или неравномерные п у с т о т ы, в которых они могли бы осаждать свое минеральное содержание. Очень часто растворы создают сами себе это пространство, в котором они осаждают содержание раствора. При обсуждении вопросов изменения вмещающих пород мы учитывали растворяющую и разрушающую силу растворов, содержащих рудные соединения. Это изменение окружающих пород указывает нам на то, что выделение из раствора даже в открытых трещинах происходит не так просто, как выкристаллизация в склянке химика, и что растворы вступают со стенками резервуара в интенсивную реакцию. Одни вещества осаждаются, а другие вместо них поступают в раствор. В особо богатых сульфидами

залежах руды сульфиды выделяются, а кальций, магний и щелочи идут в раствор. Термальные источники, выступающие на поверхность земли в качестве безразлично щелочных или кислых ключей, отлагают в недрах земли богатые рудные массы. Удалось обнаружить в многочисленных термальных источниках следы тяжелых металлов—остатки глубоких отложений. Особенно часто находили в них содержание ртути, так как ртуть является одним из последних тяжелых металлов, выделяющихся из эксгаляций изверженных пород в наибольшем отдалении от очага извержений. Тяжелые металлы (понятно за исключением везде встречающегося железа) были например найдены в минеральных источниках Steamboat Springs [1], в Калифорнии и источниках Пломбиер [2] во Франции.

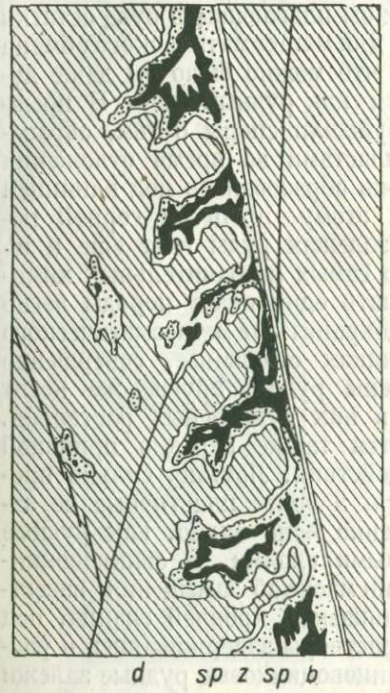


Рис. 20. Залежь руды в доломите рядом с рудной жилой. Блейберг в Кернтене. *d*—доломит *z*—цинковая обмотка, *b*—свинцовый блеск, *sp*—доломитовый шпат. Прибл. 1 : 20.



Рис. 21. Залежь руды Блейберга в Кернтене. *k*—известняк, *b*—свинцовый блеск, *s*—тяжелый шпат.

Очень часто реакция между термальным раствором и породой происходит таким образом, что из рудного раствора выпадает и может выпасть лишь столько, сколько поступает из породы в раствор. При этом происходит обмен молекул, благодаря чему в руде часто сохраняются мельчайшие структуры материнской породы. Особенно часто

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

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

вытесняются рудой известняки, чрезвычайно легко растворяющиеся в термальной воде. При этом окаменелости, как например кораллы, могут полностью превратиться в руду. Эти процессы вытеснения одного минерала или породы вновь образованным минералом называются метасоматозом. Явление это чрезвычайно распространено в природе. В легко растворимых горных породах, особенно в известняках, выполнения трещин лишь редко ограничены первоначальными стенами трещин. Окруженная неровными плоскостями руда метасоматически проникает в породу во все или же иногда в одну какую-нибудь сторону (рис. 20). Если горная порода сильно пронизана трещинами, то часто можно наблюдать сеткообразное распределение руд, обусловленное равномерной трещиноватостью породы (рис. 21). При интенсивном метасоматическом действии остаются лишь отдельные, обычно округлые, как бы плавающие в руде остатки породы, и в результате весь пригодный для метасоматического обмена пласт целиком замещается рудой, так что можно было бы даже думать, что он первоначально образовался как рудный слой. В прежнее время подобные случаи часто возбуждали споры о том, образовалась ли руда между осадочными пластами во время отложения «сингенетически», или же рудная залежь образовалась под влиянием позднейшего замещения поддающейся этому процессу горной породы «эпигенетически». О некоторых залежах руды идет еще и по настоящее время спор. Часто довольно самых незначительных химических различий для того, чтобы сделать один пласт породы легко доступным метасоматозу, а другой предохранить от метасоматического замещения. Так например в известняках отдельные, совершенно определенные слои полностью замещены рудой, другие же носят только следы когда-то проникавших в них рудоносных растворов. Механические свойства пород являются также нередко причиной распределения метасоматического воздействия. Ломкие, сильно пронизанные трещинами, слои замещаются, а более пластичные не замещаются. В других случаях совершенно ясно видно, как рудные растворы задерживаются непроницаемыми слоями. В свинцовоцинковых рудных залежах Лаурион в Греции масштаб замещения известняка достигает максимума под непроницаемой кровлей сланца, под которой поднимающиеся по трещинам растворы задерживались и распространялись в стороны (рис. 22). Свинцовоцинковые рудные залежи верхней Силезии тянутся поверх непроницаемого суглинистого слоя. Здесь металлосодержащие растворы смешались с потоком грунтовой воды, пропитывающей подстилающую толщу известняков.

Сравнительно холодные и отдалившиеся на значительное расстояние от изверженной магмы термальные растворы называются апомагматическими, а горячие, химически значительно более активные, находящиеся еще вблизи магмы—перимагматическими. Апомагматические растворы могут в большинстве случаев вытеснить лишь известняк, а перимагматические производят метасоматическое действие и в силикатных породах, как например в глинистых песчаниках и сланцах [1]. В последних направление течения конечно направлено

[1] V. M. Goldschmidt. Über die metasomatischen Prozesse in Silikatgesteinen. Naturwiss. H. 7, 1922.

почти параллельно наслоениям. Руды и прочие термальные минеральные образования принимают поэтому почти всегда в сланцах форму отдельных узких, то прекращающихся, то снова ответвляющихся прожилок и «линз». Таким образом возникли многие залежи серного колчедана. Конечно сильнее всего действуют пневматолитические растворы, выступающие непосредственно из изверженных масс. Они встречаются часто не только в трещинах, но ими пропитывается вся окружающая порода. В этом случае имеет место комбинированное действие температуры изверженных пород так называемый термический контактный метаморфизм с химическим действием водных выделений—контактный метасоматоз, совокупное проявление которых нередко результируется в виде грандиозного, «контактового метаморфизма с привносом материала».

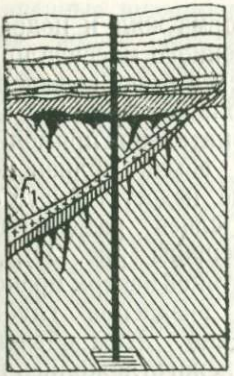


Рис. 22. Залежи свинцово-цинковых руд в известняке под непроницаемым слюдяным сланцем и под жилой фельзита. Гилярионов, шахта Лаурион. Прибл. 1 : 1250.

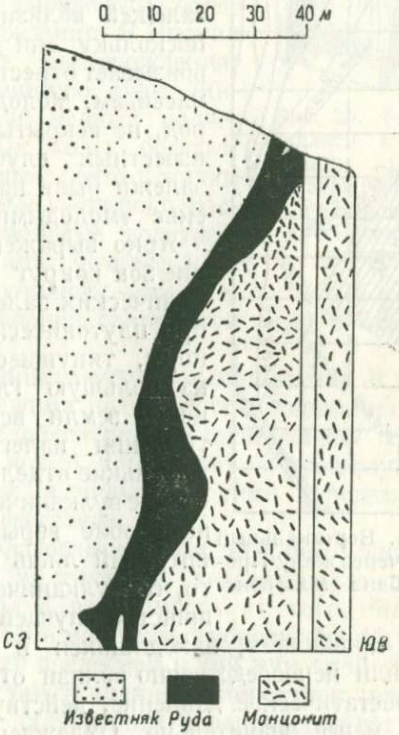


Рис. 23. Контактная медная залежь (Descubridora, Mexico).

Рудные образования и иные концентрации полезных элементов весьма распространены в таких «контактовых полостях» изверженных пород. Вследствие привноса кремнекислоты, залегающие в окружающих сланцах известковые линзы превращаются в силикат кальция. Одновременно с этим или обычно несколько позже они совершенно пронизываются рудой. Такие «контактовые залежи» в большинстве случаев относятся к наиболее богатым рудным скоплениям.

Изменения в штоках изверженных пород, расположенных вблизи земной поверхности

Особыми свойствами обладают магматогенные месторождения, происшедшие в результате эксгаляций близких к поверхности штоков изверженных пород. Они относятся не к «плутоническим», застывшим на большой глубине гранитным, сиенитовым, габбровым или норитовым массивам, но к эруптивным штокам изверженных пород липарита, трахита, андезита, базальта и т. п. В большинстве случаев такие образования имеют место только в более или менее молодых эруптивных изверженных породах, а вулканические штоки более древних периодов за небольшим исключением уже смыты эрозией. Наоборот, образование залежей вблизи масс глубинных горных пород, поскольку они известны у поверхности земли, обязывает отнести их к с т а р ы м плутоническим массивам. Молодые же массивы глубинных пород, не вскрытые эрозией, залегают в еще неизвестных глубинах Поэтому плутонические залежи были названы «древними», а вулканические «молодыми».

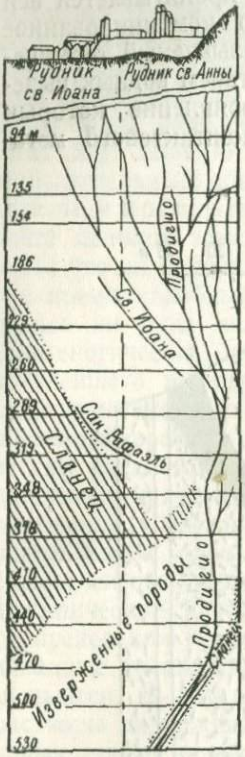


Рис. 24. Вертикальный разрез через жилу Продижио близ Мазарона.

Ярко выраженная форма жил и подразделение зон вокруг изверженного массива при вулканических залежах менее резко выявлены чем при плутонических. Большие трещины земной коры, тянущиеся сравнительно прямолинейно на большую глубину, обычно вблизи поверхности земли вследствие недостаточного сопротивления налегающих слоев разделяются на маленькие отдельные трещины (рис. 24). Вытеснение вулканических штоков наверх происходит наподобие взрывов, а внедрение глубинных интрузий лишь постепенно. Этим объясняется то, что вулканические залежи отложились в большинстве случаев во многих маленьких трещинах и прожилках, находящихся в самой застывшей изверженной массе или непосредственно вблизи от нее.

Гидростатическое давление, действующее в этом случае на эксгаляции, менее значительно. Охлаждение происходит скорей. Благодаря этому пневматолитические влияния становятся более редкими. Совместное распространение минералов различных глубинных стадий (telescoping) не представляет собой больше исключения, а является почти правилом. Внутри вулканических изверженных пород, лежащих вблизи поверхности земли, также не происходит равномерной диференциации. При наиболее благоприятных условиях происходит неравномерное образование шлир, даже если эксгаляции этих пород нерезко диференцированы на отдельные фазы. Поэтому прежде всего сурьма встречается вместе с более перимагматическими рудами, и Sb_2S_3 распространен не только в виде сурьмяного блеска, но и в со-

единении с медью, свинцом, цинком и главным образом с серебром в виде сульфосолей. Мышьяковые сульфосоли встречаются также часто. Быстрое охлаждение ведет к образованию мелких кристаллов. Кремнекислота в этом случае особенно часто выделяется в виде мелкозернистого роговика или волокнистого халцедона, окружая руды в форме пылевидных зернышек или кристаллических скелетов (рис. 25). Из полевых шпатов перимагматического происхождения налицо имеется лишь адуляр и маленькие кристаллы альбита. Водяной пар, обычно уходящий в апогматические области, поступает в соединение с молекулой полевого шпата, образуя цеолиты.



Рис. 25. Встречающаяся в форме тонких залежей богатая руда в Лебонч-Донок. Разрез незначительно увеличен.

Таким образом вулканические залежи образуют вполне определенную группу минералов, в которой можно встретить ясно выраженные образования плутонического происхождения. В Японии нам известны неовулканические месторождения, содержащие халцедоновую оловянную руду. Жилам, содержащим мышьяковый и медный колчедан, соответствуют энергитовые жилы, богатым серебром, свинцом и содержащим золото жилам мышьякового колчедана и сурьмы—широко распространенные вулканические «молодые золотосеребряные жилы». Месторождениям медного колчедана в области основных глубинных пород соответствуют цеолитовые месторождения самородной меди в основных массах лавы и т. д.

Само собой понятно, что разница между вулканическими и плутоническими магматогенными залежами не являются принципиальной. Подобно тому, как существуют переходные ступени между глубинными и излившимися породами, могут существовать и промежуточные ступени между плутоническими и вулканическими породами, что и было неоднократно доказано фактами.

Выше мы уже объяснили образование концентраций элементов магматическими процессами, и многократно указывали на то, что образующиеся залежи различны в зависимости от того, была ли основная магма щелочной породой или известковощелочной, т. е. в зависимости от принадлежности последней к той или иной области изверженных пород. Род интрузии, а именно промежуток времени, в котором произошло во время охлаждения пространственное отделение остаточной магмы, т. е. тектоника большого масштаба интрузивной области,—играет также существенную роль. Месторождения, примыкающие к богатым калием изверженным породам Италии, так называемой средиземноморской области, конечно отличаются от месторождений, примыкающих к богатым натрием щелочным породам северо-западной Европы, так называемой атлантической группе горных пород. Эти последние в свою очередь отличаются в известных чертах от залежей в свите тихоокеанских известковощелочных пород южноамериканских Анд. Залежи старых варисцийских гранитных штоков в Гарце и в Рудных горах (Erzgebirge) отличаются от залежей более молодых интрузий в Альпах и т. д.

Таким образом соответственно зонам горных пород и горообразующим эпохам мы получаем определенные различные друг от друга зоны месторождений и эпох образования залежей. Делонэ был первым, установившим для рудных залежей «металлогенетические» зоны и «металлогенетические эпохи». В последнее время Ниггли резко отметил связь между зонами горных пород и зонами месторождений, указывая неоднократно на то, что для характеристики зоны распространения горной породы необходимо иметь ясное представление и о связанных с ней магматогенных минеральных залежах [1]. В том же направлении ведутся исследования А. Ферсмана [2] в интересной в отношении щелочных пород местности Кольского полуострова и исследования Вегмана [3] в области распределения и природы Альпийских и Скандинавских месторождений. В данном случае мы имеем дело с совершенно новым и много обещающим направлением в деле исследования залежей полезных ископаемых.

2. Процессы концентрации элементов при выветривании

Первоначальный состав силикатной оболочки есть состав магматических продуктов затвердения. Отложения осадков могут возникнуть лишь благодаря разрушению магматических пород и вторичного накопления продуктов их разрушения. Поэтому представляется логичным разобрать сначала процессы выветривания, а затем седиментацию. При этом, естественно, мы должны будем рассмотреть попутно и выветривание осадков, т. е. процесс вторичного разрушения накопленных продуктов выветривания.

Выветривание в широком смысле этого слова представляет собой химическую и механическую реакцию на границе между литосферой, с одной стороны, и атмосферой и гидросферой, с другой. Выветривание связано всегда с разрыхлением. Механическая связь горной породы нарушается благодаря неравномерному нагреванию и связанному с этим растрескиванию. Последнее происходит благодаря разрывающей силе замерзающей в породах воды. Нарушение связи происходит также благодаря обтачивающему действию подвижных и нагруженных частицами горной породы масс воды (реки, глетчеры, прибой). Наконец этот процесс происходит в меньшей мере благодаря стачивающему действию сильных движений воздуха, несущего с собою песок и пыль (пыльная буря, песчаные вихри на дюнах и т. п.). Растворение растворимых в воде солей вызывает полное нарушение связи кристаллов. Кроме этого с выветриванием связаны почти без исключения все перегруппировки внутри молекул, т. е. химические процессы.

---

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

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

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

Гидролиз. Гидролиз представляет собой процесс, наиболее распространенный при выветривании и в особенности при выветривании силикатов. Во многих случаях гидролиз происходит вполне самостоятельно, образуя гидросиликаты, гидроокиси и т. п. Наиболее простой случай, имеющий место и на большой глубине, поскольку вообще вода имеет доступ к породам, представляет серпентизация, т. е. превращение ортосиликата магния в гидросиликат магния—серпентин.

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

Гидролиз зависит от электролитической диссоциации воды, которая в свою очередь зависит от давления и температуры. В весьма ценной таблице Ф. Беренд [1] дает следующие цифры:

Температура	$C_H \cdot 10^7$	Температура	$C_H \cdot 10^7$
0	0,37	70	4,61
10	0,56	80	0,92
18	0,58	90	7,30
25	1,10	100	6,9 Различные
30	1,74	156	14,9 наблюдатели
40	1,98	218	21,5
50	2,96	306	13,0
60	3,55	(C_H—концентрация H-ионов в воде)	

Зависимость гидролиза от температуры указывает нам на большую зависимость выветривания от климата. В полярных областях химическое выветривание почти не имеет место. Там происходит почти исключительно лишь механический распад, в тропических же областях, напротив выветривание будет чрезвычайно сильно действовать. Зависимость гидролиза от давления не имеет существенного значения. На границе атмосферы и литосферы господствует везде одинаковое давление ± 1 *atm*. На высоких горах мы находим полярный климат, а значит и очень незначительный гидролиз. Значительно более высокое давление на границе литосферы имеет место лишь в глубинах океана. Происходящие здесь химические процессы нам неизвестны. К. Гуммель [2] высказал по этому поводу предположения и ввел для подводного распада пород термин «гальмиролиз» (Halmyrolyse). Однако повидимому сфера действия гальмиролиза не очень велика, так как в океанских глубинах, как известно, благодаря притоку полярной холодной воды господствует очень низкая температура и кроме того большая часть морского дна покрыта илистыми осадками. Эти шламовые осадки уже во время погружения принимают химическое равновесие с окружающей их средой. Поэтому после их осаждения дальнейшая химическая реакция с морской водой более невозможна.

Гидролиз проявляется не только в образовании гидратов, но способствует также коренному изменению условий растворения. Сили-

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

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

каты благодаря выделению ионов OH и H разлагаются в основания и кислоты, отдельные части которых растворимы в совершенно различной степени. При этом возникает не только дисперсно ионные растворы (ионизированные растворы), но и дисперсно молекулярные, а очень часто дисперсии молекулярных комплексов, т. е. коллоидные растворы. Эти коллоидные растворы дают в зависимости от их электрического заряда друг с другом совершенно различные реакции. Эти реакции в высшей степени зависят от ионов, имеющихся в одинаковом растворе, так как электролиты, как известно, обладают коагулирующими свойствами в коллоидных растворах. Точно так же и поглощение защитных коллоидов при случае может действовать таким образом, что одни и те же вещества в зависимости от физических условий, от состава и состояния составных частей раствора могут совершенно различно реагировать по отношению друг к другу.

Особенно интересными, однако и очень сложными являются отношения и взаимные реакции коллоидов $Al(OH)_3$ и H_2SiO_3. Характер выветривания силикатов в различных климатических зонах зависит в существенном от реакции этих коллоидов и от реакции коллоидных гидратов окиси железа. Щелочи и щелочно земельные металлы при выветривании вступают в реакцию не с коллоидами, а с дисперсными молекулярными даже электролитическими, т. е. дисперсно ионными растворами.

Окисление. Наиболее сильным химическим средством при выветривании является наряду с водой кислород воздуха или вода в тесном соприкосновении с воздухом. Окисление всех способных окисляться веществ при почти каждом виде выветривания само собой понятно. Оно еще усиливается незначительным, но особенно активным содержанием озона в воздухе (2—3 *мг* в 100 $см^3$) и перекисью водорода, содержащейся в почти каждой свежей воде. При выветривании силикатных пород сфера действия окисления не очень значительна. Соединения SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, из которых составляются более чем на 90% изверженные породы, не способны к дальнейшему окислению. Однако как правило всякое количество закиси железа окисляется без остатка. Поэтому все горные породы, окрашенные силикатом окиси железа в зеленоватый цвет или окись—закисью железа в черный цвет, принимают при выветривании ржаво-красную или ржаво-коричневую окраску. Из этого следует, что повидимому в области выветривания имеется такое количество органических веществ, что весь имеющийся кислород оказывается связанным. Если этот случай имеет место, то в неорганической части продукта выветривания возможны даже восстановительные процессы.

Для возникновения месторождений полезных ископаемых при выветривании окисление сульфидов имеет совершенно особое значение. Сначала при соприкосновении с атмосферой все сульфиды превращаются в сульфаты. Однако различная степень растворимости и распадения этих сульфатов обусловливает различное поведение различных металлов, обусловливая тем самым сортировку последних при выветривании. Сернистое железо превращается сначала в растворимый сульфат закиси железа, быстро однако переходит в легко разлагающийся сульфат окиси железа. Как только налицо имеется какое-либо вещество, связывающее серную кислоту (в большинстве

случаев углекислая известь в виде пустой породы известкового шпата или известковая порода, окружающая месторождения сернистых соединений), то выпадает гидрат окиси железа. Поэтому сульфидные *месторождения в большинстве случаев, ввиду того что сульфид же*леза почти всегда имеется в изобыточном количестве, покрыты мощной зоной ржаво-коричневыми гидратами окиси железа, которые образуют так называемую «железную шляпу». В ней скопляются трудно растворимые соли различных металлов. Свинец в форме сульфата (англезит) и карбоната (церуссит), а при наличии сурьмы в форме антимоната (надорит). В засушливых областях, где ощущается недостаток в воде, цинк в случае наличия CO_2, концентрируется особенно в известковых породах в форме карбоната (смитсонит), серебро—в форме хлорида, медь в форме карбоната (малахит и азурит), а *иногда и в форме ванадата (моттрамит).* Уран сохраняется там, где он имеет возможность образовать фосфаты и арсенаты (урановая слюдка). Золото, содержащееся в серном колчедане, скрыто в пористых массах окиси железа в виде мелко распыленного самородного золота.

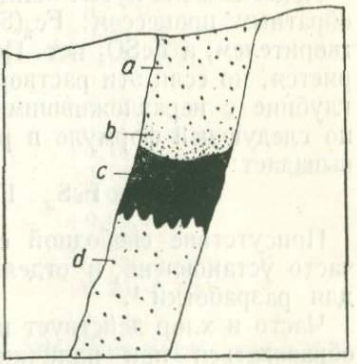


Рис. 26. Зона окисления и цементации, *a* — бедная, *b* — богатая окисная руда, *c* — цементирующая руда, *d*—первичная руда.

В большинстве случаев зона окисления немногим богаче полезными элементами, чем неразложившаяся глубинная, так называемая первичная зона. Здесь хотя и нет большого количества малоценного материала, главным образом карбонатной жильной породы, но зато и много руды переходит в растворы и тем самым пропадает. Между зоной окисления и первичной зоной образуется еще особая зона, в которой сульфаты, образовавшиеся в зоне окисления, вступают в реакцию с разложившимися сульфидами первичной зоны, причем часто при этом происходит чрезвычайная концентрация тяжелых металлов. Эта зона называется зоной цементации (рис. 26), так как в ней происходят совершенно такие же химические процессы, какие мы наблюдаем при выпадении меди из раствора благодаря металлическому железу. При этом место металлического железа чаще всего занимает малоценное сернистое железо, встречающееся всегда в большом количестве во всех почти сульфидных месторождениях.

Сернистое железо переходит в раствор, вместо которого выпадают уже значительно 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*)

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

Благодаря сульфату закиси железа серебро при одновременном образовании сульфата окиси выпадает и в металлической форме:

$$Ag_2SO_4\ 2FeSO_4 = 2AgFe_2(SO_4)_3$$

Подобным же путем концентрируется и золото, однако совершенно обратным процессом: $Fe_2(SO_4)_3$ является для золота хорошим растворителем, а $FeSO_4$ нет. Поэтому в верхних участках золото растворяется, но если эти растворы сульфата окиси железа встречаются на глубине с неразложившимися сульфидами, то они превращаются по следующей формуле в раствор сульфата закиси железа и золото выпадает:

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

Присутствие свободной серы в цементирующей зоне может быть часто установлено, в отдельных случаях даже в количестве, годном для разработки [1].

Часто и хлор действует в качестве растворителя золота. Он может образоваться при наличии очень часто встречающейся перекиси марганца и очень распространенного хлористого натрия. Слои с карбонатами, содержащими марганец и с серным колчеданом, содержащим золото, встречаются очень часто. Из содержащегося в окисленной зоне марганца всегда образуется MnO_2 по следующей формуле:

$$CaCO_2 + MnCO_3 + H_2O + O = CaH_2(CO_3)_2 + MnO_2$$

Хлористое золото, перешедшее в раствор, снова выпадает на глубине от еще неразложившегося карбоната.

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

Освобождающийся при этом O служит для окисления сопровождающих сульфидов. Зона цементации представляет собой еще широкое поле [2] для исследования химических процессов, так как в большинстве случаев в процессе участвуют весьма различные составные части. Например часто образуются также сульфосоли.

Из этих сульфосолей имеются совершенно определенные ряды, так например Ag_2S (серебряный блеск), $5\ Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (стефанит), $3\ Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (красная серебряная руда), $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (миаргирит), Sb_2S_3 (сурьмяный блеск) или PbS (свинцовый блеск), $5\ PbS \cdot 2Sb_2S_3$ (буланжерит), $2\ PbS \cdot S \cdot Sb_2S_3$ (намезонит), $PbS \cdot Sb_2S_3$ (цинкенит), Sb_2S_3(сурьмяный блеск).

О. Вейгель (O. Weigel) нашел, что в одном и том же месторождении встречаются всегда лишь два смежных минерала этого ряда. Это явление связано с уменьшающейся при увеличении Sb_2S_3 электролитной силы солей сульфосурьмяной кислоты, допускающей всегда лишь определенную концентрацию остаточного раствора в зависимости от имеющегося налицо избытка электроположительных сульфидов Готтшалк и Бюлер (Gottschalk a. Buehler) [3] нашли следующие

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

[2] См. также и H. Schneiderhöhn, Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. Fortschr. der Mineralogie usw. S. 67, 1924.

[3] Gottschalk a. Buehler. Oxydation of Sulphides. Econ. Geol. 1911 a. 1912.

ряды последовательности для электролитной силы наиболее распространенных сульфидов в соприкосновении с металлической медью в дестиллированной воде:

Марказит	+0,37 V
Серебряный блеск	+0,27 V
Медный колчедан	+0,48—0,30 V
Энаргит	+0,18—0,23 V
Молибденовый блеск	+0,20 V
Серный колчедан	+0,18 V
Медный колчедан	+0,17 V
Свинцовый блеск	+0,15 V
Медный блеск	+0,14 V
Красная железная руда	+0,08—0,26 V
Красная медная руда	+0,05 V
Металлическая медь	+0,00 V
Сурмяный блеск	+0,17—0,60 V
Цинковая обманка	+0,20—0,40 V

Эта последовательность имеет большое значение и для процессов окисления. Если два минерала находятся в соприкосновении во влажном состоянии, то разность напряжений способствует тому, что минерал, находящийся выше, остается неокисленным (так как он окружается водородом), а находящийся ниже, окисляется значительно быстрей (так как он окружен кислородом). Таким образом в соприкосновении с марказитом все сульфиды согласно опыту окисляются значительно скорее, чем в соприкосновении с серным колчеданом. Однако серный колчедан ускоряет все же окисление свинцового блеска, медного блеска, сурьмяного блеска и цинковой обманки.

Процессы в зоне цементации представляют собой в промышленном отношении особенно большое значение, так как они в геологические периоды времени могут сконцентрировать большое количество металла. Как известно, все сколько-нибудь возвышающиеся над уровнем моря части материка постепенно разрушаются. Если в какой-либо гористой местности имеется сульфидное месторождение в виде крутопадающего тела, то сверху образуется железная шляпа, а под ней зона цементации. Однако если весь горный хребет постепенно разрушается, то разрушается и зона железной шляпы. Кислород приходит в соприкосновение с зоной цементации. Он встречает здесь например уже сильно обогащенные золотом, серебром или медью сульфиды. Эти последние он превращает в сульфаты, однако сульфаты благородных металлов снова осаждаются во вновь возникшей теперь шляпе. Благородные металлы переходят теперь в первичную зону, превратившуюся теперь в зону цементации. Этот процесс продолжается, и в результате все содержание золота, серебра или меди, распределенное раньше на сотни метров по вертикали в месторождении, может сконцентрироваться в нескольких метрах над первичным месторождением в зоне цементации, в то время как на глубине благородные металлы в данном месторождении будут почти отсутствовать. В золотых залежах засушливых областей были сделаны в этом направлении очень неприятные открытия. С. Ф. Эммонс (S. F. Emmons)[1]

[1] S. F. Emmons. Secondary Enrichment of Ore Deposits. Amer. Inst. Min. Engg, Washington. 1900.

в конце прошлого столетия доказал впервые, что разочарования, переживаемые при разработке благородных металлов по мере продвижения в глубину, должны быть отнесены к легко объяснимой закономерности.

Медь обладает свойством не осаждаться в кислых сульфатных растворах путем обмена с сульфидами. Однако она может легко образовать карбонаты и богатые сульфиды, как только свободная серная кислота, связанная с сульфатным раствором, будет нейтрализована. Этим объясняется то, что мы у выхода сернистых медных залежей, содержащих в первичной зоне много Fe_2S в виде серного колчедана, находим не только ясно выраженную цементацией концентрацию, но и что в окрестностях часто на расстоянии нескольких сот метров все горные породы, разлагающиеся под влиянием серной кислоты, как бы пропитаны медными рудами. Поэтому первичные медные залежи часто окружены выцветами вторичных медных продуктов. Вследствие этого иногда затруднительно обнаружить падающее в глубину настоящее месторождение. Хороший пример подобного общего заполнения медных залежей вторичными «производными», т. е. залежами, образованными нисходящими растворами при выветривании представляет собой окрестность больших жилообразных месторождений меди Етуаль дю Конго в Катанге.

Действие углекислоты. Углекислота, содержащаяся в атмосфере, имеет чрезвычайно большое значение при химических процессах выветривания, а именно при выветривании силикатной части литосферы. Она действует однако не в чисто газообразном состоянии, а в растворенной форме, в каковой она встречается в большом количестве в атмосферных осадках. Дождевая вода всегда насыщена CO_2 соответственно своей температуре. Поглощенный дождевой водой воздух содержит в 100 раз больше CO_2, нежели свободная атмосфера. Однако наличие концентрации ионов H и HCO_3 в любой момент очень незначительно, благодаря чему углекислота является в этом смысле весьма слабой кислотой. Однако, согласно Беренду, отработанные ионы постоянно образуются вновь из состава CO_2, вследствие чего все последовательные количества CO_2 постепенно химическим путем приходят в действие. Освобожденные благодаря гидролизу ионы щелочей и щелочных земель соединяются почти без остатка с CO_2 и лишь сильная диссоциация этих растворов и закон действия масс оставляют еще наряду с этим некоторое количество силикатов ионизированных щелочей или щелочных земель. Таким образом благодаря углекислоте происходит почти полное извлечение оснований из гидролизированных алюмосиликатов. Мы предполагаем здесь, что содержащие алюминий силикаты должны лишь в самой незначительной части рассматриваться в качестве двойных солей Al и других каких-нибудь оснований, большая часть которых представляет собой соли различных алюмокремнекислот. Эту теорию впервые, как известно, установил Вернадский [1]. Если по новейшим воззрениям и нельзя говорить о молекулах кристаллизованных веществ, то тем не менее Al-Si-O-решетка алюмосиликатов с каолиновым ядром как будто

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

образует определенный основной скелет, в который попеременно входят другие окиси.

Чрезвычайное повышение степени растворимости кальция, магния и железа (образование двууглекислых солей), обусловливаемое незначительным содержанием углекислоты в воде, может считаться аксиомой. На стр. 73 мы уже упоминали, что некоторые тяжелые металлы в зоне окисления некоторых сульфидных месторождений иногда признавались нерастворимыми карбонатами (малахит, медная лазурь, белая свинцовая руда, галмей [$ZnCO_3$].

Действие солнечных лучей. Действие солнечных лучей на выветривание имеет также большое значение. На растрескивание камней при большом нагревании уже было указано как на чистое механическое действие. Очень большое значение имеет осушающая сила солнечного тепла. Она может производить дегидратизацию только что образованных водосодержащих соединений в порах породы. Однако солнечное тепло действует главным образом испарением влажности, насыщенной солями, чем обусловливается «выцветание» солей и разрыхление верхних частей породы силой растущих кристаллов. Мы теперь знаем, что чрезвычайно странные микроструктуры на поверхности выветривающихся песчаников—отверстия в виде пчелиных сот и сеткообразные пленки—вызваны преимущественно тем, что возникшие при выветривании соли выцветают в пористых частях, освобождая отдельные песчинки из их соединения.

Наиболее интересным действием солнечного света на процесс выветривания является связанная с ним возможность органической жизни, которая в свою очередь производит механическое воздействие на горные породы ввиде разрыхления и химическое — путем образования органических кислот. Как известно концы корней выделяют очень сильные кислоты, для того чтобы привести непосредственно окружающие их продукты питания в растворимое состояние. Но в значительно большем масштабе действуют образующиеся при гниении растительных остатков гумусовые кислоты, представляющие собой весьма деятельные и важные в геологическом отношении растворители, особенно железа и марганца.

Гумусовые вещества обладают весьма различной природой, но в подавляющем большинстве своем они коллоидны и обладают свойством коагулироваться очень слабо под влиянием одновалентных ионов, т. е. щелочей, и сильно, если на них воздействуют двухвалентные ионы, т. е. кальций и двухвалентное железо.

Гумусовые вещества обладают наряду с этим и значительными восстанавливающими свойствами и препятствуют вследствие этого выпадению железа в форме полуторных окисей из двууглекислой закиси железа, т. е. удерживают железо в растворенном состоянии (отсюда беление под гумусовыми покровами). Действуют они также и в качестве очень сильных «защитных коллоидов» для глинозема и раствора кремнекислоты.

Другим свойством органической жизни, на которое особенно указывает Вернадский, является чрезвычайно мелкое распределение многих элементов в организмах. Оно, правда, сначала противодействует концентрации этих элемеетов, но может однако оказывать очень большое влияние на миграцию и превращение их, так

Как с атомным распределением связана сильная активизация элементов. В качестве примера таких мелко распределенных в организме и благодаря этому приобретших сильную активность элементов следует, согласно Вернадскому [1], привести следующие найденные по настоящее время в субстанции микроорганизмов элементы.

В количестве	от 1%	и более	O H C N Ca
	0,1%	»	S P Si K
	0,01%	»	Mg Fe Na Cl Al Zn
	0,001%	»	Cu Br J Mn
и в еще меньших количествах			As B F Pb Ti V Ag Au

Действие иногда встречающихся кислот. Встречающиеся иногда сильные кислоты могут проявлять сильное местное действие. Из таковых должны быть прежде всего названы серная кислота, образующаяся при окислении серного колчедана FeS_2. Ввиду того что крошечные зернышки серного колчедана встречаются почти во всех изверженных и осадочных породах, то и следы этих кислот могут быть обнаружены почти во всех продуктах выветривания. Ведь и древнейшие способы производства серной кислоты, т. е. квасцов и купоросного масла базировались на выветривании пород, содержащих большое количество серного колчедана так называемых квасцовых сланцев.

Ионы хлора встречаются везде, так как в очень многих породах имеется незначительное содержание хлора. Во всяком случае весь освобождающийся хлор соединяется тотчас же с натрием и калием, но ввиду того, что эти соли чрезвычайно диссоциированы в постоянно разжиженных растворах, то для наличия способных реагировать ионов хлора имеется достаточно возможности.

Как известно, азотная кислота возникает в незначительных количествах из азота и кислорода при электрической разрядке в атмосфере; однако мы находим ее также в вулканических эксгаляциях. Она воспринимается дождевой водой и приходит в соприкосновение с разложившимися породами. Образующиеся нитраты однако мало проявляются, так как они тотчас же поглощаются растениями в качестве питательного вещества. Ее высокая растворимость и скорость диффузии не способствуют образованию даже незначительных местных концентраций. Нитраты могут концентрироваться только в областях, лишенных растительности и чрезвычайно бедных водой.

Фосфорная кислота играет в сфере процессов выветривания более пассивную роль. Разлагающе она действует на горные породы лишь в местах более значительных скоплений, в особенности на границе нижней поверхности залежей гуано.

Превращения при процессах выветривания

Выветривание само по себе не может концентрировать элементы. Оно лишь способствует этому, разрыхляя в различной степени свя-

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

занные горные породы и отдельные составные части, делая их в различной мере пригодными к переносу. Благодаря этому какой-либо элемент сможет сконцентрироваться в быстро перенесенной, а другой в медленно или совсем не перенесенной части выветренной породы.

Процессы концентрации при механическом переносе

Для отделения продуктов распада горных пород силой воды или ветра главное значение, как и при искусственном обогащении, имеют величина зерна и удельный вес. Большие куски остаются на месте, маленькие сносятся водой, тяжелые зерна двигаются медленнее, чем более легкие.

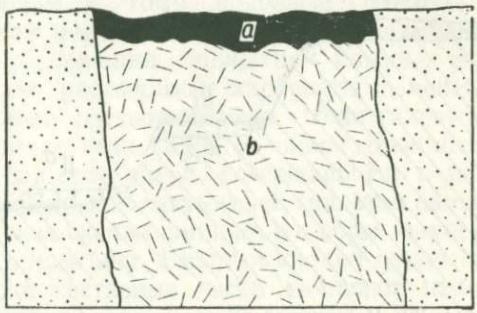


Рис. 27. Железняки *a* покрывают выход серпентинового штока *b* (Куба) по Гатчу.

Если например песчано-глинистая порода содержит в себе множество раковин и раковых скорлуп или кости и зубы отмерших позвоночных животных, то тогда при распаде песок и глина сносятся, а твердые части остаются на месте, образуя так называемую костяную брекчию, которая часто может использоваться как ценное месторождение фосфатов (кости состоят преимущественно из фосфорнокислой извести). В глинистых осадках могут часто образовываться также желваки железных руд, которые распадаясь, концентрируются в виде глиняных настилок («Lesedecke»), смешиваясь в большинстве случаев с остатками раковин и т. п. Так возникли например залежи железняка северного форланда Гарца, имеющие для будущности Германии чрезвычайно большое значение.

Если в мягкой породе появляется кварцевая жила, то при выветривании рудная жила распадается на большие обломки, а порода в мелкий песок и ил. Тогда кварцевая жила выступает на поверхности в виде скалы. У ее подножья скопляются кварцевые обломки, содержащие руду, в то время как ил далеко уносится реками. Таким образом возникают глыбообразные отвалы из содержащих руду пород. Такие массы нагромоздившихся обломков называются элювиальными россыпями. Так как их связь с породой уже уничтожена, то они легко поддаются разработке, часто бывает даже так, что из рудного жильного месторождения легче поддается разработке элювиальная россыпь, а не оставшаяся целой жила в еще крепкой породе (рис. 27).

Если в снесенном водой материале содержатся зернышки минерала с более тяжелым удельным весом, главным образом руды, то, естественно, эти последние сносятся водой медленнее, чем большие количества легкого материала. Если в одном месте потока легкий материал, как например распавшийся в песок гранит, движется

в 10 раз быстрее, чем зернышки свинцовой руды, находящиеся в песке, то переносимый материал будет содержать на дне реки в десять раз больше свинцовой руды, чем гранитная порода, первоначально содержавшая последнюю. Быть может в таком случае стоило бы выбрать экскаваторами речной песок и добыть при помощи обогатительной машины свинцовую руду. Песчаные массы, поддающиеся промывке и содержащие ценный продукт с большим удельным весом (свинцовая руда, *золото, платина, магнетит* и т. п.), называются, как известно, россыпями.

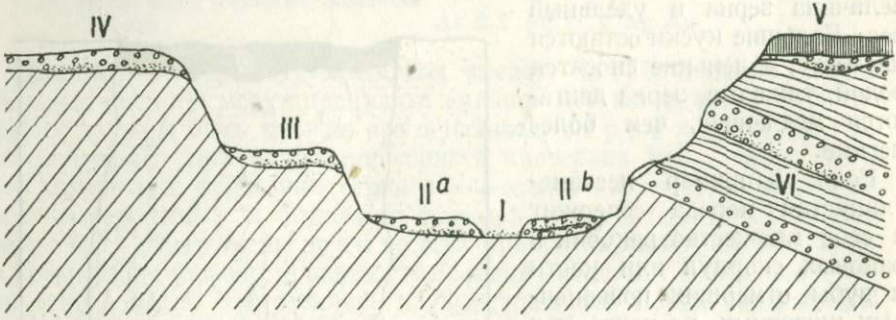


Рис. 28. Различные виды россыпи (идеальный разрез долины). *I*—подвижная россыпь, *II*—аллювиальная россыпь, *a*) на скальной постели *b*) на сложной плотине, *III*—ледниковая террасообразная россыпь, *IV*—россыпь на плоскогории, *V*—*россыпь на плоскогории под бахальтовым покровом*, *VI*—ископаемая россыпь.

Такие богатые речные пески, находящиеся в движении, можно назвать «подвижными россыпями» [1]. Однако река в своей долине часто изменяет свое русло. При наводнениях старые речные русла заносятся большими количествами песка, содержащими лишь немного руды. Поверх песка из образовавшейся после наводнения стоячей воды осаждаются глина и наносный грунт, и наконец над наносным грунтом вырастает еще торфяной слой, содержащий полосообразно на глубине непосредственно над коренной породой (над *постелью*) пески, богатые рудой. Если река размывает долину глубже, то на склонах остаются остатки старого речного дна в виде террас, покрытых гальками, а в гальках террас снова находят россыпи. Даже обширные плоскогорья горных массивов часто содержат в своем валунном покрове залежи россыпей третичного периода (рис. 28).

Морской прибой может также благодаря различной силе движений легких и тяжелых зерен образовать так называемые морские россыпи, которые по мере продвижения рифов прибоя вглубь материка могут распространяться на обширные подводные площади. Кроме того были найдены породы в форме затвердевших осадков, происшедших из песков прежних россыпей. В качестве таких «ископаемых россыпей» должны повидимому согласно новейшим исследованиям рассматриваться величайшие месторождения золота,—конгломераты Витватерштранда.

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

Если горная порода состоит из растворимых и нерастворимых составных частей, то, естественно, первые выщелачиваются на поверхности дождевой водой, последние же остаются на месте в виде осадка. Известняк растворим в воде, содержащей углекислоту. Поэтому известняк с незначительным содержанием глины и железа, встречаемый почти везде, покрывается пленкой из глинистого осадка, богатой железом. Пленка эта задерживает воду и препятствует дальнейшему растворению извести или сильно замедляет его. Нечто подобное происходит тогда, когда выветривание, вызывающее гидролитические окисляющие, карбонатообразующие и тому подобные процессы, разлагает составные части горной породы на вещества с различной степенью растворимости. При разложении силикатной породы, содержащей кварц, легко возникают растворимые карбонаты щелочей, сравнительно легко коллоидально растворяющееся гели гидратов окиси железа, почти нерастворимое гели гидратов окиси алюминия и совершенно нерастворенным остается кварц, содержащийся в породе в первичном состоянии. Наибольшая часть гелей гидратов окиси алюминия образуется в момент разложения силикатов с образованием кремнекислоты и нерастворимого каолина. Кварц и каолин остаются в виде осадка. Все остальные же составные части начинают перемещаться в растворенном состоянии.

Путь, проделываемый трудно растворимыми веществами, невелик, они скоро снова выпадают благодаря действию более легко растворимых элементов и таким образом снова выкристаллизовываются уже внутри суглинистого и песчаного осадка. При этом вещества в большинстве случаев выделяются не в виде мелкой россыпи, а скопляются вокруг уже образовавшихся первыми зародышей кристаллов в виде желвакообразных «конкреций». Желваки боксита, железняка и марганцевых руд в суглинистых осадках представляют собой важный тип месторождений. Фосфорная кислота охотно вступает в реакцию с известью и покрывает еще неразложенные части этой породы у границы суглинистого осадка фосфорной коркой (фосфат извести).

Если рассматривать вообще все то, что недалеко отходит от материнской породы, как остаток, выпавший из раствора, то обмен в растворе имеет чрезвычайно важное концентрирующее значение.

Коллоидально растворенная кремнекислота продолжает в большинстве случаев перемещаться до моментов осаждения при окремнении органических веществ или других осадках, поддающихся этому процессу. Нередко наблюдаются также местные окремнения остатков глины.

Различные виды выветривания

Изучение различных видов выветривания способствует повидимому пониманию влияния климатических условий на выветривание. Если исходить из силикатной породы среднего состава, то нетрудно убедиться в том, что виды выветривания главным образом определяются содержанием окиси железа и взаимным воздействием гидролитически освобожденных радикалов SiO_2 и Al_2O_3 друг на друга. Уже давно известно, что в наших климатических широтах полевые

шпаты и другие силикаты алюминия распадаются таким образом, что щелочи и часть кремневой кислоты растворяются, а гидросиликат алюминия (каолин) остается, в то время как в тропических областях щелочи и щелочные земли, а также все или почти все радикалы кремневой кислоты отщепляются, а в остатке по преимуществу получается гидрат окиси алюминия. Как известно, почвы, состоящие из гидрата окиси алюминия, в большинстве своем богатые железом, принято называть латеритами. Поэтому говорят о латеритовом или каолиновом выветривании. Гаррассовитц [1] называет первый вид выветривания аллитичным, а второй сиаллитичным выветриванием. Получающиеся из них продукты латерит, диаспоровые и бокситовые залежи называются аллитами, глины же, суглинки и каолины—сиаллитами (эти термины представляют собой производные от Al и (Si+Al). Несомненно, что деление этих двух форм не вполне совершенно. Существуют многочисленные зоны выветривания, в которых в аллиты переходит лишь известная часть материала. Гаррассовитц полагает даже, что сиаллитичное выветривание представляет собой первую ступень к аллитичному выветриванию.

До сих пор еще не исследован вопрос о том, каким образом протекает процесс выветривания, в результате которого происходят отличные друг от друга латеритизирование и каолинизирование. Так как только некоторые силикаты, правда, большинство их и в особенности полевые шпаты, дают каолин, то прежде полагали, что в них уже содержится молекула каолина в виде молекул алюмокремнекислоты. Поэтому при более слабом каолиновом выветривании растворяются только основания. При латеритовом же выветривании разрушается каолиновое ядро. По всей вероятности однако во всех случаях молекула силиката алюминия гидролитическим путем разлагается на свои составные части, и $Al_2O_3+SiO_2$ снова соединяются, образуя каолин (Шварц [2] полагает, что это происходит в кислой среде), или соединение это может произойти лишь частично, и в этом случае $Al(OH)_3$ остается несвязанная. В пользу этого утверждения говорит то, что в сиаллитных продуктах выветривания каолин содержится в виде образовавшихся, очевидно в воде, маленьких кристалликов. Обстоятельство, подчеркнутое Гаррассовитцем, что гидрат окиси алюминия может блуждать и образовывать конкреции, также очень говорит за то, что происходит полное растворение всех частей силиката алюминия.

Каолиновое выветривание в большинстве случаев не ведет к образованию каолина, пригодного для керамики, т. е. к образованию фарфоровой глины. Фарфоровая глина должна быть прежде всего свободна от содержания железа. В большинстве же случаев окиси железа остаются в продукте выветривания. Если этот продукт слегка перенесен, благодаря чему мельчайшие составные части его сконцентрированы, то речь идет о глине. Если же глина окрашена окисью железа в желтый цвет и загрязнена песком, то это будет суглинок. В засушливом климате при отсутствии ус-

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

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

ловий для латеритизаций возникает краснозем. Для образования каолина необходимо выветривание «извлекающее железо». Этот вид выветривания имеет место в том случае, когда растворы выветривания имеют сильно кислую реакцию. Обычно эта кислая реакция обусловлена излиянием в почве гумусовых кислот. Поэтому каолинизация распространяется по поясам лишь там, где в течение длительных геологических периодов времени развивалась пышная растительность. Слои, залегающие под буроугольными пластами, сильно каолинизированы. Однако и там, где бурый уголь и не возникал, первоначальная поверхность земли этого периода носит следы пышной болотной растительности, что является причиной извлекающего железо каолинового выветривания. Обесцвечивание горных пород под свежими торфяными болотами должно быть отнесено к той же причине. Однако собственно каолинизации здесь не происходит, так как торфяные болота наших широт развивают наряду с гумусовыми кислотами слишком мало свободной углекислоты. Хотя мы здесь и наблюдаем извлечение железа, но интенсивность выветривания недостаточна.

Весьма характерно, что каолинизация наступает также и там, где по другим причинам горные породы увлажняются сильно кислыми водами: каолинизирующими свойствами могут обладать как вулканические испарения SO_2, кислые гидротермальные растворы, так и кислые растворы выветривания, выделяющиеся из железной шляпы сульфидных рудных месторождений. У значительного числа рудных месторождений часто нелегко бывает отличить восходящую каолинизацию, происходящую вследствие действия термальных вод от нисходящей каолинизации, обусловленной действием растворов окисляющей зоны.

Железо, растворяющееся в узком смысле этого слова при каолинизации, обычно уходит недалеко, а выделяется вновь вблизи. Таким путем могут возникнуть концентрации железа, имеющие немаловажное хозяйственное значение. В маленьком масштабе мы встречаемся с воспроизведением процессов удаления железа в одном случае и накопления железа в другом при распространенном в наших широтах почвообразовании при так называемом образовании ортштейна под слоем каолина. В разрезах наших почв часто можно наблюдать под гумусовым слоем поразительно сильно обесцвеченную зону, в которой все железо, растворенное гумусовой кислотой, удалено просачивающимися в глубину водами. Там, где гумусовые вещества встречаются с водами более глубоких областей, содержащими кислород или известь (на глубине около 0,4—0,5 *м*), содержащееся в них железо выпадает и окислы железа нередко обращают эту зону в настолько плотную корку мощностью от 10—20 *см*, состоящую из окиси железа и частиц почвы, что корни растений не могут проникать в глубину. Аналогичным образованием является корковый железняк тропических засушливых областей. Здесь железные растворы (каковыми в таких областях являются не гумусовые, а карбонатовые растворы) под действием капиллярности поднимаются кверху, там высыхают и кислород воздуха вызывает выпадение окиси железа, образующей также плотную зацементированную железняком корку, расположенную непосредственно у поверхности.

Мы упоминали уже о том, что при растворении засоренных известняков из остаточных продуктов образуется богатый железом, ярко-красный суглинок, называемый Terra rossa. В тех случаях, когда в залежи Terra rossa проникают кислые растворы, они собирают большую часть содержащегося в ней железа в виде маленьких конкреций (образование так называемых бобовых руд) или же они растворяют железо, нейтрализуясь однако при встрече с известью, выделяя при этом толстые корки и желваки гидратов окиси железа на известняке или в трещинах, пронизывающих его (так называемые карстовые железные руды).

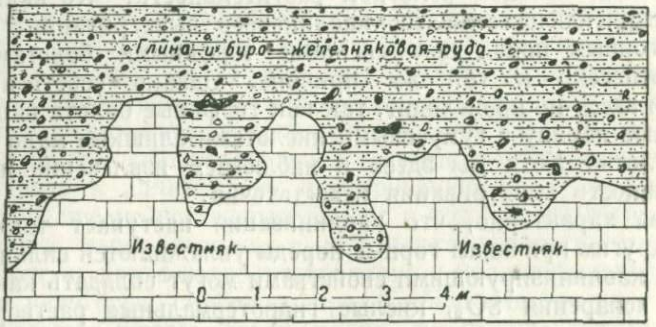


Рис. 29. Железные руды зоны выветривания известняка.

Содержание марганца в продуктах выветривания подчиняется тем же законам, что и содержание железа. Можно было бы полагать, что там, где в областях выветренных пород имеется наряду с железом значительное содержание марганца, могли бы выделяться лишь содержащие марганец железные руды. Однако это не так. При выпадении происходит пространственное разделение Mn и Fe, так как Mn выпадает из раствора раньше, чем Fe. Таким путем возникают особые месторождения марганцевых руд типа карстовых железных руд, или руды, в которых Fe и Mn имеется в одинаковом количестве.

Интересные случаи концентрации элементов благодаря выветриванию происходят особенно там, где подвергаются выветриванию ультраосновные железомагнезиальные силикаты. В большинстве случаев они благодаря глубинной гидратизации превращены уже заранее в серпентин. При серпентинизации концентрация элементов не происходит, процесс этот однако протекает особенно интенсивно при выветривании серпентина у поверхности земли. В тропическом климате при богатой растительности у поверхности земли и вблизи от нее может иметь место сильное выделение железа. В этих случаях идет образование легко разрабатываемых железных руд, распространяющихся на весь район выхода серпентинной породы. На острове Куба такие руды вырабатываются в большом количестве.

В наших широтах большая часть железа обычно уходит, прежде чем она снова выпадет. Углекислый магний, являющийся в таких породах в количественном отношении наиболее важным продуктом распада вследствие менее интенсивного переноса раствора, накапливается в трещинах серпентина. Образуются белые магнезитовые жилы.

Такие же жилы могут впрочем возникать и там, где по трещинам серпентина поднимаются богатые углекислотой термальные растворы. Так как одновременно с этим растворяется коллоидальная кремнекислота, то к сожалению магнезит слишком часто окремневает, однако в большинстве случаев кремнекислота остается в верхних частях зоны выветривания уже в виде выделений халцедона, магнезит же отлагается лишь глубже в трещинах едва распавшегося серпентина. Значительная часть железа еще до ухода выпадет в верхней, богатой халцедоном зоне в виде бедного водой яркокрасного гидрата окиси железа. Вызывается это высокой концентрацией водных растворов выветривания.



Рас. 30. Фосфаты на поверхности известняка наряду с выветренным шальштейном (тип залежи в Ланской области).

Таким образом сверху над серпентином образуется зона «красного выветривания», состоящая из халцедона и опала с яркокрасной пылью окиси железа, а ниже возникает зона «белого выветривания», состоящая из слоя отбеленного серпентина, пронизанного целиком большими магнезитовыми прожилками.

Особый интерес это серпентинное выветривание представляет в том случае, когда в прежней силикатной породе наряду с железом и магнием было связано в форме силиката небольшое количество никеля, что бывает только в том случае, если из-за недостатка серы не происходит выделения сульфидов в виде содержащего никель магнитного колчедана. При серпентинизации никель переходит в гидросиликат никеля, оставаясь еще скрытым в гидросиликате магния. В зоне белого выветривания он начинает передвигаться и в благоприятных местах до такой степени пропитывает собой серпентин, что последний может добываться как никелевая руда. В зоне красного выветривания силикат никеля выделяется везде в трещинах и трещинках, часто смешанный с гидросиликатом магния в состоянии геля, или целиком пропитывает чешуйчато тальковые продукты разложившегося серпентина (шухардитовые руды).

Само собой понятно, что при выветривании серпентина, содержащего магматические выделения хромистого железа, гнезда хромистого железняка концентрируются в виде элювиальных россыпей, в виде нагромождений обломков хромистого железняка.

В породах, богатых микроскопическими выделениями фосфорнокислой извести (кристаллики апатита в виде случайных кусочков), фосфорная кислота повидимому переходит в раствор в виде кислых солей (суперфосфат) и снова выпадает там, где эти растворы приходят в соприкосновение с граничащим известняком или с заключенными в трещинах сильно распавшихся, но содержащих еще известь горными породами. Наиболее важные, но к сожалению не обладающие экономическим значением залежи фосфата в Германии, тянущиеся от Линбурга на Лане, возникли в результате подобных реакций растворов выветривания богатых апатитом диабазов и шальштейна с известняком (рис. 30).

3. Процессы при седиментации

Механическое осаждение

Наиболее существенный принцип обогащения элементов при механическом осаждении был уже указан при описании механической транспортировки в главе о выветривании. Он заключается в разделении материала по величине зерна и по удельному весу. После того как вследствие выветривания произошло глубокое разложение горных пород на отдельные составляющие, может начаться осаждение этих элементов в различных местах. Например весьма важна степень выветривания для полного отделения кварца от гидросиликата алюминия—глины. При выветривании в ледниковых областях наиболее деятельным фактором является холод, при выветривании в засушливых тропических зонах — жара. И тот и другой фактор приводят по преимуществу к механическому распаду. Кварц и полевой шпат распадаясь образуют примерно одинаковые по величине зерна, не могущие быть разделенными при седиментации. Ни ледниковые пески, ни аркозовые песчаники (песчаники, содержащие полевой шпат) красного лежня не могут быть использованы в качестве сырья для получения SiO_2 или силиката глинозема. Подобно этому все осадочные образования, принесенные из областей выветривания, получающих железо, не могут быть использованы именно вследствие содержания в них железа. Но чрезвычайно ценными являются осадочные образования, происходящие из областей выветривания, связанного с удалением железа при каолинизации (см. стр. 83), каковыми являлись например обширные поверхности суши в период третичных формаций. При этом роде выветривания весь силикат алюминия переводится без остатка в мелкочешуйчатый каолин, при одновременном удалении всего железа. Содержащийся в породе кварц полностью сохраняется, так как под толстым покровом растительного слоя невозможны никакие механические воздействия, ведущие к его разрушению. Если впоследствии какой-либо речной поток, протекающий по третичным болотистым равнинам, вымывает часть выветренной массы, увлекая ее за собой, то тонкие чешуйки каолина уносятся значительно дальше в моря или озера, чем кварц, не содержащий в себе каких-либо неразложенных силикатных остатков. Вследствие этого в одном месте осаждаются чрезвычайно ценные для стекольной промышленности, практически совершенно свободные от железа и алюминия, кварцевые пески, так называемые стекольные пески, а в другом месте— чрезвычайно тонкая без примеси каких-либо посторонних зерен глина.

Отложение руд с высоким удельным весом целыми слоями, как последствие механической седиментации, представляет собой большую редкость. С этим явлением можно встретиться лишь при осаждении конкреций бурого железняка, вымытых из более древнего осадочного образования. Чаще же отдельные слои могут быть просто настолько богаты какой-либо тяжелой составной частью, что эта часть может с материальной пользой искусственно вымываться из включающих слои пород. Особенно вблизи береговой полосы могут возникать так называемые «морские россыпи», так как здесь прибой

обусловливает вымывание легкого материала из осадочных образований и таким образом производит дополнительное обогащение. В качестве примера могут быть приведены моноцитовые пески, без исключения представляющие собой такие береговые пески, а также золотосодержащие конгломераты Витватерсранда, которые ныне рассматриваются как морские россыпи (ср. стр. 80).

Распыленные в механических осадочных образованиях материалы могут соединяться в конкреции в следствие обмена. Глыбы железных, марганцевых и фосфатных руд в породах, происшедших путем механической седиментации представляют собой довольно частые и хозяйственно важные образования. В большинстве случаев эти глыбы возникают при так называемом диагенезе.

Выпадение из морских и озерных вод

Как известно, растворенные в воде материалы не пребывают вечно в этом состоянии, а рано или поздно, и во всяком случае не позже полного испарения воды, снова выделяются из нее. Первыми всегда выпадают карбонаты, особенно углекислая известь. Вода морей находится в состоянии постоянного обмена углекислоты с атмосферой. Море представляет собой регулятор содержания углекислоты в воздухе. При падении температуры море поглощает CO_2, при повышении оно отдает CO_2 атмосфере. Этот процесс, кстати сказать, является исключительно важным для органической жизни на земле. При понижении содержания углекислоты в морской воде до пределов, при которых известь в растворе не может удерживаться в виде двууглекислых солей, углекислая известь выделяется как тончайший, медленно погружающийся на дно ил, затвердевающий там вследствие обмена растворов и собирательной кристаллизации в виде маленьких, прочно связанных друг с другом кристалликов, образующих вскоре плотный известняк.

В большинстве случаев однако этот неорганический процесс выделения извести не доходит до своего конца. Тысячи самых различных видов и классов животных, а также множество видов растительности использовывали в своих интересах склонность воды к выделению извести для того, чтобы окружить себя защитными покровами из углекислой извести. Поэтому в тех морях или озерах, в которых содержание извести достаточно велико, распространение этих животных приобретает огромные размеры, не допускающие процесс неорганического выделения извести до конца. Раковины, улитки и амониты в деле выделения извести количественно играют лишь второстепенную роль; важнейшими органическими выделителями извести из пресных вод являются харацеи, а из морских вод кораллы и большинство микроскопических известковых водорослей. Даже совершенно неорганизованные моллюски выделяют изящные раковины (фораминиферовые раковины) или отдельные миниатюрные лепестки извести (конколиты) (рис. 31). На то, что наряду с этим существует чистое неорганическое выделение извести, указывают нам состоящие из тонкослойных корок пресноводные известковые отложения многих небольших озер и бассейнов, богатых известью источников (известковые туфы).

Следует упомянуть еще об одном особом виде выделения извести, с которым можно встретиться и при других выделениях из растворов, поскольку этот вид является важным для образования известковых месторождений. Это так называемое образование оолитов. При осаждении извести в виде мелких корок чисто неорганическим путем или как результат деятельности мельчайших живых существ все маленькие посторонние тела, всплывающие в воде вследствие происходящего в ней движения, окружают себя тончайшим известковым покровом. На этом покрове осаждается новый известковый слой, и этот процесс концентрического коркообразования продолжается таким образом до тех пор, пока вес ставшего более тяжелым зерна не вынуждает последнее погрузиться на дно, где оно погребается в известковом шламме или срастается с другими ранее погрузившимися шариками, образуя прочную породу. Угловатые формы зерен, вокруг которых сначала образуются известковые корки, все более и более сглаживаются, так что в конечном результате на дно погружаются зернышки, обладающие почти идеальной шаровой формой, почти одинаковых размеров, так как момент опускания на дно, дальнейший рост их веса и объема не регулируются прибоем.

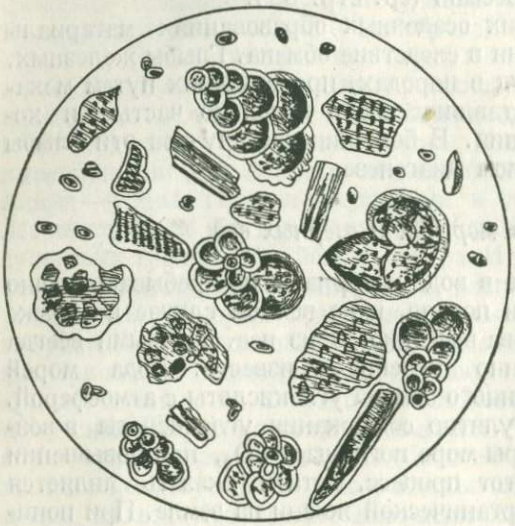


Рис. 31. Фораминиферы и кокколиты в мелу. Увел. 300×.

Можно легко смешать с оолитовыми породами сферолитовые породы, представляющие собой совершенно иное образование. Эти породы образуются вследствие того, что в опустившемся на дно иле происходит радиальное затвердение, исходящее из многочисленных очагов кристаллизации, подвигающейся поступательно вплоть до соприкосновения между собой отдельных шарообразных конкреций, препятствующего дальнейшему росту этих конкреций. Сферолитовые, как и оолитовые породы состоят из нагромождения маленьких крепких, сросшихся друг с другом шариков. Однако сферолиты радиально лучеобразны без заметного концентрического напластования, оолиты же имеют тонко концентрическое строение и могут принимать радиально лучистое строение лишь при последующей перекристаллизации [1].

Первоначальное выделение карбонатов при неорганической извести и при органогенном выпадении состоит всегда из $CaCO_3$. Содер-

[1] Kumm. Zur Klassifikation und Terminologie der Sphäri e. Abh. d. Geol. Ges. S. I, 1926.

жащийся в растворе Mg остается в нем в виде $MgSO_4$ и $MgCl_2$, пока имеется достаточно растворяющей среды. Но если вследствие интенсивного испарения происходит обогащение «содержания солей», то концентрация Mg-ионов усиливается настолько, что начинает образовываться $MgCO_3$, и тогда вместо чистого известняка образуется доломитовый известняк или чистый доломит[1]. Склонность Mg к образованию карбонатов при значительной концентрации солей даже настолько велика, что выделенная органически в виде чистого $CaCO_3$ известь подвергается последующей доломитизации. Особенно распространены доломитизированные коралловые известняки, образующие мощные горы —Доломиты южного Тироля [2].

Почти всегда в углекислую известь в виде изоморфной примеси входит немого (а в доломиты — большое количество) углекислого железа. При выветривании образовавшегося таким образом доломитового известняка это незначительное содержание может концентрироваться в большом количестве в виде гидрата окиси железа, как это уже упоминалось на стр. 84.

В озерах засушливых областей, т. е. в соляных озерах пустынь, может иногда вследствие местных условий содержаться так много CO_2 и так мало Ca и Mg, что после безостаточного выделения двух последних элементов образуется еще Na_2CO_3 в виде естественной соды или троны. Выделения озера Бигсода в Неваде [3] содержит 79,71% $Na_2CO_3+NaHCO_3$ и 16,19% кристаллической воды. Таким образом 95,90% остатка от испарения составляет карбонат натрия.

Если морская вода вследствие испарения концентрируется до такой степени, что даже легко растворимые в воде соли выделяются, то в первую очередь всегда выпадает сульфат кальция, и таким образом, если в озерах отсутствует влияние каких-либо особых обстоятельств, выделяется весь содержащийся в них кальций. Вследствие высокого напряжения остаточного раствора углекислая известь, как это нам теперь известно, в большинстве случаев выпадает в безводном состоянии, т. е. в виде минерала ангидрита. Хотя граница между выкристаллизацией водосодержащего гипса и безводного ангидрита в чистом растворе сульфата извести лежит, по ван-Гоффу [4], при 63,5°, она снижается все же в растворах, насыщенных $CaSO_4$ наряду с NaCl до 35°, а в растворах, насыщенных $MgCl_2$, даже до 25°. Но как скоро вода получает доступ к ангидритным породам, ангидрит жадно поглощает воду и у выходов ангидрита образуется «гипсовая шляпа», причем гипс вследствие значительной его растворимости далеко распространяется путем растворного обмена, заполняя пустоты, образовавшиеся вследствие выщелачивания отложений поваренной соли и калийных солей. Поэтому гипсовая шляпа играет в ангидрит содержащих месторождениях солей роль вполне аналогичную той,

[1] Philippi. Über Dolomitbildung und chemische Abscheidung von Kalk N. Jahrb f. Min. Festbd. S. 397, 1907.

[2] K. Hummel. Über die Dolomitisierung der mitteltriadischen Kalke in Südtirol. Mon.-Ber. d. Geol. Ges. S. 287, 1928.

[3] Allen. Rept U. S. Geol. Explor. 40-th Par., vol. 2, N 784, 1877, to the Clarke. Data of Geochemistry.

[4] J. W. Van Hoff u. P. Farup. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXIII Sitz. Ber. Ak. d. Wiss. Berlin. S. 1000, 1903.

какую играет шляпа окиси железа в содержащих железо сульфидных месторождениях.

Американские исследования показали [1], что образование гипса из ангидрита прекращается уже при сравнительно незначительных давлениях, и что гипс при 20—40 *ат* уже более непостоянен. Поэтому под давлением более 200 *м* налегающих толщ гипсовая шляпа прекращается, уступая место первичным залежам ангидрита.

В областях распространения горных пород, очень богатых магнием, главным образом серпентинов, озера обладают часто настолько высоким содержанием Mg, что при их высыхании выделяется $MgSO_4$. Эти воды представляют собой часто применяющиеся в медицине естественные горькие воды.

Собственно соляные залежи охватывают собой сульфаты и хлориды металлов Na, K и Mg. Если отрезанный перешейком от моря бассейн или большое озеро высыхает, ввиду того что в нем при сухом, жарком климате испарение превышает не только осаждение, но и приток свежей воды из рек (поскольку таковые вообще имеются налицо), то, как то было уже отмечено, сначала выделяется ангидрит, а затем уже начинается выкристаллизация NaCl, представляющего собой главное содержание раствора всех озерных вод.

Каждый приток свежей воды обусловливает повторное непродолжительное выделение ангидрита, и если такие притоки повторяются через регулярные интервалы, например при половодьи или во время ежегодного дождливого периода, то выделения соли будут пронизаны совершенно равномерными «годичными кольцами» ангидрита, обычно слоями в 1 *см* толщиной. Если в результате длительного выделения хлористого натрия происходит увеличение содержания K и Mg, то начинается выделение двойных солей с большим содержанием $MgSO_4$ и с незначительным содержанием K_2SO_4, к которому прибавлены также все остатки Ca в виде $CaSO_4$, имеющиеся еще в растворе согласно закону действия масс. Таким образом возникает полигалит. Благодаря периодическим колебаниям концентрации эти соли должны осаждаться также «годичными кольцами», причем однако слои полигалита соответствуют теперь периодам сильнейшей концентрации. Когда кальций исчерпан, $MgSO_4$ выделяется в виде кизерита, частично также годичными кольцами, а часто в тесном смешении с кристаллами NaCl в виде соляной породы, называемой вследствие вязкости кизеритовой твердой солью. В стадии выделения кизерита сжатый соляной раствор уже гигроскопичен и выделение продолжается лишь в случае наличия в области чрезвычайной засухи и чрезвычайно высокой температуры атмосферы. При нормальных условиях главная масса калийных и магнезиальных солей остается в растворе, что имеет место повидимому часто в течение длительного периода, пока остаточный раствор снова не найдет стока к морю или пока вследствие перемены климата в дождливый период он не выщелачивается на месте.

Случай выделения калийномагнезиальных солей имел лишь несколько раз место среди многих сотен случаев, в которых в течение

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

ситории земли произошли в различных местах процессы выделения соли. В большом же масштабе это явление было зафиксировано лишь один раз в период образования цехштейна в нынешней северной Германии. Поэтому во всем свете только в данном месте имеются действительно значительные месторождения калийных солей, другие же залежи таковых (Верхний Эльзас, Сурия, а в настоящее время и в Соликамске в СССР [1] являются по сравнению с последними лишь ничтожными.

При выделении калийномагнезиальных солей сначала выделяется карналит $KMgCl_3$, а позднее иногда каинит $KClMgSO_4$. Однако каинит возникает обычно благодаря превращениям сильвина и кизерита. Чистый хлористый калий, сильвин KCl, возникает обычно из карналита путем позднейшего превращения. Наоборот, смесь сильвина с каменной солью может повидимому образовать первичную сильвинитовую твердую соль, однако из твердой соли может в обратном порядке образоваться и карналит. Геотермические превращения перекристаллизованных на более значительной глубине залежей калийных солей представляют собой частично чрезвычайно запутанные и доселе в деталях неисследованные процессы [2]. Остаток чистого или почти чистого $MgCl_2$ не выделяется также при наиболее высокой температуре воздуха и при чрезвычайной концентрации. Его судьба также неизвестна как и судьба остаточного раствора калийномагнезиальных солей во многих соляных месторождениях, не граничащих сверху с калийными солями.

Большая мощность, которой достигают многие соляные залежи, казалось бы являлась необъяснимой, если предполагать простое высыхание изолированного морского бассейна. При первоначальном содержании соли в морской воде в 3,3% соляная залежь в 200 *м* мощности (которых имеется много) должна была бы образоваться от высыхания морского бассейна глубиной в 6 000 *м*. Поэтому Оксениус (Ochsenius)[3] выставил свою так называемую теорию насыпей, которая показывает, что мощные соляные залежи могут образоваться лишь в том случае, если бассейн, в котором идет выделение, имеет у края мелководное, или лишь временно существующее соединение со свободным морем и если возникающая от испарения потеря воды постоянно или периодически снова пополняется притоком свежего соляного раствора через это соединение. Большой соляной бассейн Карабугаз у восточного берега Каспийского моря показывает нам, что такие условия могут действительно иметь место. Иногда также бывает, что соединение между морем и соляным бассейном происходит под землей благодаря потокам грунтовых вод, как это показывают нам интересные условия у Ассалзее [4] в Еритреи. Однако Е. Фульда[5] справедливо указывает на то, что во многих случаях в таких предпосылках нет надобности. Когда вода изолированного моря испаряется,

[1] Автором в данном случае не учтены более поздние данные о Соликамске, согласно которым он становится по своим запасам близко к Стассфурдским.

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

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

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

[5] E. Fulda. Die Entstehung der deutschen Zechsteinsalze. Abh. d. Geol-Ges. S. 1. 1923.

то рассол все больше и больше оттягивается в самые глубокие части бассейна, где в глубоких понижениях у дна соляного бассейна и выделяется тогда вся соль, распределенная до этого по всему бассейну. Значит в вышеприведенном примере, если предположить что отдельные углубления дна какого либо мелкого соляного озера достигают 200 *м* глубины, и что эти углубления занимают приблизительно $^1/_{30}$ часть всей площади озера, то в них может образоваться отложение солей, обладающее мощностью в 200 *м*. Причем отложение солей может итти и без того, чтобы в данном случае нужно было бы предполагать еще дополнительный (извне) приток материала. Помимо этого выяснено, что сверхмощные соляные залежи в 2 000 и более *м*, наличие которых установлено бурением на соль, являются результатом не первичного выпадения из растворов, а произошли вследствие сложения складок менее мощных соляных пластов в «соляные штоки». Об этом при разборе соляных залежей будем говорить дополнительно.

При выделениях соли в озерах, которые, подобно Мертвому морю, питаются реками, могут конечно произойти значительные отклонения от нормы, обусловливаемые испарением морской воды. Здесь, в зависимости от содержания солей в растворах, поступающих из рек, можно ожидать значительно более высокого содержания калия, соли кальция могут играть преимущественную роль и т. п.

Мертвое море содержит больше Mg-ионов, чем ионов Na и K (15,18% и 11,22% содержания раствора), а озеро Эльтон даже 17,55% Mg против 11,7% Na+K. Многие озера содержат значительно больше сульфатов, чем хлоридов, так например озера Алтая содержат лишь 20,02% Cl против 43,63% SO_4, а озеро Ларами содержит даже в среднем лишь 4,88% Cl против 62,34% SO_4. Озеро Хихенкенаб является гипсовым озером с содержанием 58,64% SO_4 и 13,49% Ca при лишь 8,14% Cl и 12,42% Na+K. Лаахское озеро содержит всего 9,90% Ca и 50,97% CO_3 и лишь 4,99% Cl, 2,97% SO_4, 27,05% Na+K (пример из Кларка: Data of geochemistry).

Кремнекислота и силикат в виде выделений из осадков встречаются редко. Значительное большинство кремневых осадков накоплено механическим переносом. Содержащаяся в термальных источниках кремнекислота выделяется снова в виде кремнекислоты уже непосредственно у выхода источника. При этом кремнекислота выделяется сначала в виде опала, скоро превращающегося однако в халцедон. Тем не менее незначительное количество кремнекислоты остается по всей вероятности растворенным в коллоидальной форме в речной воде, поступая в таком состоянии в озера и в море. Там она осаждается микроорганизмами, образующими для себя из SiO_2 нежную раковину или скелет (кремнистые водоросли и радиолярии, кремневые губки). Мы не знаем еще, имеются ли в море осадки неорганической кремнекислоты. Известны осадки SiO_2, носящие ничтожные следы кремневых организмов, но остается неизвестным, не были ли уничтожены эти остатки организмов различными последующими процессами.

Выделение кремнекислоты в достойном внимания количестве известно только в виде отложений силикатов железа. Они находятся всегда в тесной и интересной связи с довольно часто встречаемыми образованиями окиси железа, окиси закиси железа и гидрата окиси железа. Об этих важных в промышленном отношении осадках желез-

ных руд будет говориться более подробно в специальном отделе о железе. Осадки окиси железа могут образоваться из растворов карбоната железа, из коллоидных растворов гумусовых растворов железа, коллоидных растворов силиката железа и быть может также из коллоидных растворов гидрата окиси железа, несмотря на то, что коллоидные растворы $Fe(OH)_3$ всегда очень быстро снова выпадают в виде хлопьев. Из осадков окисей известны только выделения окисей марганца, Mn которых в растворенном состоянии всегда встречаются в виде двууглекислых солей марганца. При местных превращениях, происходящих внутри залежей, повидимому и коллоидные растворы гидрата окиси марганца играют известную роль. Осадочные сульфидные выделения представляют собой широко распространенное явление. Сплошные сульфидные массы возникают таким путем лишь в очень редких случаях. В достаточном для промышленных целей количестве известны например только образования в Маггене на Ленне. Согласно новейшим исследованиям очень сложные сульфидные месторождения Раммелеберга близ Гозлара повидимому также осадочного происхождения.

Чрезвычайно распространенное явление представляет собой осадочное выделение сульфидов одновременно с механической седиментацией, благодаря чему возникают глинистые, всегда богатые органическими веществами отложения, пронизанные сульфидами в распыленном состоянии или в форме маленьких кристалликов или желвачков. Такие породы называются квасцовым сланцем.

В верхних слоях воды, например в Черном море, происходит очень оживленная органическая жизнедеятельность животных. Трупы этих животных, главным образом микроорганизмов, постоянно погружаются на дно. Уже на своем пути благодаря склонности к окислению они извлекают из воды весь растворенный в ней кислород. Ввиду того что вода Черного моря никогда на глубине не обновляется, так как сток через Босфор очень мелок, то уже на глубине, начиная от 190—240 *м*, вода совершенно не содержит кислорода и обладает благодаря высокому содержанию полуразложившихся органических веществ сильно восстанавливающей способностью. Сернистые бактерии, развитые без доступа воздуха, накапливают в себе серу в форме микроскопических, даже почти субмикроскопических шариков, и на дно осаждается вязкий черный ил с содержанием S и пропитанный H_2S. Вследствие этого все содержащиеся в воде или освобождающиеся вследствие гидролиза из силикатов осадка ионы тяжелых металлов выпадают тотчас же в виде сульфидов и находятся в иле в тонко распыленном состоянии. В большинстве случаев выпавший тяжелый металл состоит на 99,9% из железа, однако если при особых обстоятельствах налицо имеется более значительное количество других тяжелых металлов, то могут возникнуть и квасцовообразные сланцы с совершенно иным содержанием металла.

Знаменитый мансфельдский медный сланец [1] по богатому содержанию меди представляет собой величайшее месторождение Средней Европы.

---

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

Если имеется недостаточное количество тяжелых металлов, то в отложениях, обладающих восстанавливающей способностью благодаря чрезмерному содержанию органических веществ, могут образоваться залежи из чистой серы.

Очень часто можно наблюдать, что окаменелости в богатых ископаемыми битуминозных пластах почти всегда превращаются в серный колчедан или по крайней мере покрыты пленкой серного колчедана. Из этого видно, насколько легко органические вещества способствуют при их разложении образованию сульфидов.

Там, где в ангидритных залежах встречается нефть, нередко свободная сера и карбонат кальция произошли из сульфата кальция.

Большой интерес представляют собой наблюдения В. Кегеля [1] над месторождениями железной руды Ризенбурга в области реки Лан. Здесь в восстанавливающих глубинах одного морского бассейна сначала образовался серный колчедан. Железо содержалось в растворенном виде, а после расхода всего H_2S над серным колчеданом выделился железный шпат ($FeCO_3$). Позднее после слабого притока кислорода началось выделение железа Fe_3O_4 при одновременном удалении CO_2, и наконец образовалась обычно распространенная в области реки Лан железная руда Fe_2O_3 (красный железняк). Последовательность FeS_2, $FeCO_3$, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 представляет собой таким образом совершенно естественный ряд возрастающего содержания кислорода в морской воде.

Только один сульфат, сульфат бария, противостоит всем восстанавливающим превращениям. Там, где встречается барий, он поглощает последние остатки кислорода и образует сульфат сероводорода. Поэтому осадочные концентрации бария особенно распространены в битуминозных пластах. Баритовые желваки глубин Черного моря общеизвестны. Осадочная залежь серного колчедана Меггена сопровождается баритовой залежью, которая согласно В. Е. Шмидту [2] характерным образом занимает собой как раз наружные еще имеющие доступ кислорода части прежнего бассейна седиментации.

Если эксгаляции борной кислоты или вулканогенные образования содержащих бор минералов имели место в вулканических областях в более молодые геологические периоды, то в озерах соседних засушливых областей накапливается борат кальция. В отложениях озер он осаждается в виде распыленной соли, соединяясь впоследствии в желваки. Добывание таких желваков борнокислой соли в рыхлых отложениях озер является в настоящее время наиболе важным источником добычи этого элемента (Пандермит в Малой Азии, Колемани и улексит в Соединенных Штатах). Впрочем незначительное содержание борной кислоты морского бассейна, из которого образовались северо-германские калийные соли, выделилось также в форме желваков боранита (Borazitknollen) в верхних кизеритовых частях каменной соли.

Содержание фосфорной кислоты потребляется в большинстве случаев микроорганизмами и осаждается затем в виде костей, рако-

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

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

вин или панцырей. Однако часто P_2O_5 осаждается также и в механических отложениях в распыленном состоянии, накапливаясь тогда в конкрециях известкового фосфата, в широко распространенных желваках фосфорита. Подобным же образом ведет себя и ванадиевая кислота. В то время однако как фосфорная кислота предпочитает морские соли, ванадиевая кислота концентрируется особенно в ярко-красных песчаниках континентальных засушливых областей. Возникающие при концентрации ванадиевые минералы образуют здесь также не желваки, но корки на поверхности пластов или на содержащихся в породе, превращенных в уголь, древесных остатках или известковых желваках. Одновременно с этим концентрируется некоторое количество урана.

Если в горной породе имелись тяжелые металлы, распад которых дает материал для образования красного песчаника, то в песчанике задерживается медь, осаждающаяся затем подобным же путем в виде карбоната и реже в виде сульфита.

Происхождение органических отложений

Органические соединения в гидросфере и на поверхности литосферы стремятся разложиться после смерти на свои первоначальные соединения CO_2, N, H_2O. Это разложение происходит в большинстве случаев путем превращения в многочисленные промежуточные соединения. Этот вторичный распад связан между тем с беспрепятственным доступом кислорода воздуха, так как развитие органических веществ является прежде всего восстановительным процессом (энергия жизни приобретается во всяком случае окислением этих веществ в процессе жизнедеятельности; более подробные данные по этому вопросу см. в главе об углероде). Если окисление живой материи после ее смерти прерывается вследствие прекращения доступа воздуха, то в этой среде протекают процессы, ограниченные воздействием друг на друга тех элементов, которые содержатся в материале. Кислород, азот и водород в соединении с одной частью углерода дают газообразные и жидкие соединения, постепенно удаляющиеся обычно лишь по истечении длительного геологического периода времени или при особых случайных возможностях. Последний конечный продукт представляет собой всегда остаток 90—100% углерода, антрацита или графита. Промежуточные продукты, поскольку они возникли из лигнина, целлюлозы или других подобных продуктов, мы называем углем, поскольку же они возникли из жиров, нефти или горного воска битумом. Описание химических процессов «углеобразования» и «битуминизации» выходит за рамки данной книги. Кроме того этот вопрос относится к органической химии, но не к химической геологии, а детали этих чрезвычайно запутанных процессов во многих отношениях еще мало известны. Следует лишь упомянуть, что в зависимости от обусловливающей растительности и степени процесса углеобразования существуют угли с самым различным содержанием смолы. Более значительные битуминозные скопления должны быть отнесены к животному происхождению, если даже белковые вещества организмов животных, от которых они произошли, превращаются при разложении последних в воскообразные вещества. Морские животные,

богатые жиром и ворванью, могут дать значительные количества битума. Но и среди отдельных морских водорослей существуют такие, которые накапливают в своем организме капельки нефти. Эти водоросли разрастаются в известные времена года в колоссальных количествах и имеют конечно большое значение для возникновения битуминозных пород [1]. Возможность удаления битуминозного вещества из угольных пластов и образования самостоятельных месторождений битума или даже месторождений нефти исключена, а также исключен и переход уже образованных угольных веществ в углеводород. Гидратизация и разжижение угля являются искусственными процессами, не встречающимися в природе.

Геологическими предпосылками для возникновения угольных пластов без сомнения являются влажный и теплый климат, достаточное наличие девственной, не выщелоченной почвы и достаточное количество более или менее стоячей воды. По новейшей геологической теории В. Готана [2], для образования угольных пластов не требуется предварительного образования болот по типу наших торфяных болот и сфагнов. Постоянное поступление свежих частиц почвы происходит наиболее интенсивно у подножья больших, находящихся в стадии образования, или у подножья только что образовавшихся гор. Происходит это потому, что в таких горах разрушение почвы текучими водами принимает колоссальные размеры. Поэтому угольные пласты образуются преимущественно в периоды, следующие непосредственно за большими горообразованиями и тянутся у наружного края этих гор в нагроможденном у морского берега иле и в валунных массах или же они образуются в больших бассейнах, в которых громадное количество всевозможного материала сносится с гор. Как сам угольный бассейн, так и отдельные пласты в так называемых паралических областях значительно равномернее и устойчивее. В так называемых лимических бассейнах, в понижениях между горами условия залегания и сами пласты значительно неравномернее. Отдельные пласты выклиниваются, соединяются временно в более мощные главные пласты, чтобы затем вскоре вновь разделиться, или же они внезапно отделяются крупными валунами.

Средняя Европа дает нам грандиозные примеры паралитического и лимнического углеобразования. У северного склона прежних варийских «гор каменноугольных Альп», начиная от южной Англии, через Бельгию, вдоль нижнего Рейна и Рурской области тянется богатый каменноугольный район. Район этот проявляется снова в Верхней Силезии. В Заарбрюккене, Цвикка́у и Вальденбурге среди древних гор залегают небольшие угольные бассейны, отличающиеся неравномерным напластованием.

Следует еще упомянуть, что согласно новым исследованиям, процесс углеобразования, соответствующий богемским и южнобаварским блестящим бурым углям, временно прерывается. Каменный уголь и затем антрацит образуются только тогда, когда к фактору времени прибавляется еще горообразующее давление или давление огромных

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

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

налегающих толщ горных пород. Уголь Московского бассейна, не испытавши подобного огромного давления колоссальных налегающих масс, и по настоящее время представляет собой бурый уголь, несмотря на то, что он того же возраста, что и каменный уголь Верхней Силезии.

Геологические условия для образования битумов далеко не так точно исследованы, как для возникновения углей. Конечно все значительные отложения битуминозных слоев морского происхождения. Битуминозные образования пресноводных озер имеют всегда ограниченное протяжение, однако они могут достигнуть, как например залежи битуминозных сланцев Месселя близ Дармштадта, значительной мощности и большой чистоты битума. До сих пор неизвестно, какие моря являются наиболее благоприятными для образования богатых битуминозных слоев. Песчаные отложения в общем образуются слишком скоро, ввиду чего битум чрезмерно загрязнен механическими осадками. Обычно мелкослоистая глина составляет неорганическую составную часть богатых битумом сланцев. Наиболее благоприятными для образования битуминозных отложений являются слабые глинистые осаждения или только осадки низших микроорганизмов с кремнистыми скелетами, дающих битум (инфузорная земля и радиоларитовые породы). Глубокие моря для этого непригодны, так как остатки животных организмов очень медленно погружаются, слишком сильно разлагаются, не достигнув еще дна, особенно в тех случаях, когда бассейн глубокого моря не изолирован, благодаря чему в нем имеются глубинные течения. Наиболее благоприятные условия являют сравнительно глубокие большие бухты с благоприятным для органической жизни содержанием соли и с незначительными механическими илистыми осадками, в которых, по возможности, благодаря течению или продолжительным морским ветрам концентрируются органические существа. Обнаруженные Бекингом(Becking) (стр. 95) условия в бухте Копалис будут иметь вероятно примерно то же значение для вопроса возникновения битумов, как и изучение сфагнов Флориды для вопроса углеобразования, имевшее место 50 лет назад.

Разрабатывающиеся в настоящее время нефтяные месторождения в геологическом отношении строго отличаются от битуминозных слоев. Только так называемые «нефтяные сланцы» являются битуминозными осадочными породами, из которых искусственной перегонкой можно добыть нефть. Нефтяные месторождения представляют собой всегда слои, обладающие большой пористостью, в которых благодаря тому может накапливаться жидкий битум, который не обязательно должен образовываться именно в этих самых слоях. В большинстве случаев эти слои представляют собой рыхлый песчаник—«нефтяные пески», из которых нефть при вскрытии буровой скважиной часто (под действием собственного давления газов) выбрасывается с большой силой. По всей вероятности в большинстве случаев нефть поступает в эти пески из соседних глинисто битуминозных слоев или из битуминозных радиоларитов. Однако уже Гуммель [1] указывал на то, что из мелкоглинистых осадков битум обычно не удаляется. С другой стороны,

[1] K. Hummel. Befindet sich das Erdöl in Ölsanden stets auf sekundärer Lagerstätte? Zentralbl. f. Min. S. 16, 1925, B.

совершенно бесспорно, что нефть в пористых слоях поднимается всегда наверх, так как капельки нефти легче, чем вода, наполняющая поры слоев, благодаря чему они постоянно стремятся подняться. Если песчаный слой выходит с равномерно крутым падением на поверхность, то нефть, находящаяся в нем, продвигается все дальше и выступает наконец на поверхности в виде естественного нефтяного источника. Затем она сносится реками или вскоре загвердевает на воздухе в черный асфальт, часто покрывающий в виде вязкой корки все растения, находящиеся у естественного выхода нефтеносного источника, или же осаждается в соседних озерах в виде толстого слоя (например асфальтовые месторождения Тринидада). Если нефтеносный песок залегает наклонно под непроницаемым слоем, или образует выпуклую наружу складку, антиклиналь, то нефть задерживается под непроницаемой налегающей глиной и накапливаясь вытесняет воду настолько, что

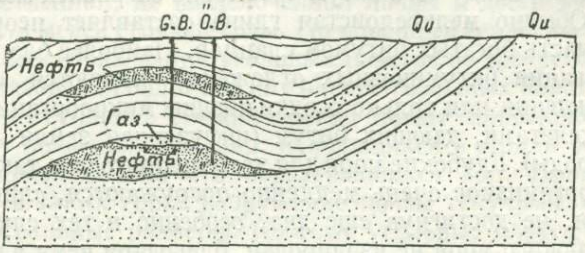


Рис. 32. Скопление нефти в антиклиналях (точками обозначен проницаемый песок, штрихами—непроницаемая глина). *G. B.*—газовая буровая скважина; *Ö. B.*—нефтяная буровая скважина; *Qu*—естеств. нефтяной источник.

все поры нефтеносного песка заполняются нефтью (рис. 32). Если такая нефтяная антиклиналь вскрывается с поверхности буровой скважиной, то сначала вследствие собственного давления газов, а затем при помощи откачивания она опорожняется, и вода, поднимаясь вслед за нефтью, достигает буровой скважины и заполняет ее. Вода, поднимающаяся из таких «обводненных» нефтяных скважин, обычно содержит много соли. Она вероятно относится еще к тому морю, в котором жили образовавшие битум микроорганизмы, и выщелочила различные растворимые соли из органической материи при ее распаде. Последнее подтверждается чрезвычайно высоким содержаним иода.

Б. Распространение отдельных элементов

Предварительные замечания

Техническая классификация элементов

Классификация элементов может быть произведена самым различным путем. В учебниках по химии для целей теоретического химического исследования совершенно справедливо исходят из различных возможностей образования окислов. Геохимическое подразделение, установленное В. Гольдшмидтом и Вашингтоном (ср. стр. 21), из которых первый разделил элементы на атмофильные, литофильные, халкофильные и сидерофильные, а второй—на металлогенетические и петрогенетические, являются чрезвычайно ценным для наблюдений над месторождениями. Однако такое разделение совершенно непригодно для расчленения элементов уже потому, что эти понятия являются относительными. Вышесказанное еще в большей мере относится к шести классам, установленным Вернадским [1]: газовые (Gaz nobles), нейтральные (Elements neutres), цикличные (El. cycliques) рассеянные (El. dispersés), радиактивные (El. fortement radioactifs), рудные (El. des terres rares).

При разборе залежей элементов технически пригодных для эксплоатации (т. е. месторождений), нельзя оставить без внимания виды применения элементов. Обязательным условием, остающимся всегда в силе, является простое включение распределяемых элементов в периодическую систему.

Мы хотим положить в основу подразделения обозначения, общепринятые в технике: «легкие металлы», «благордные металлы», и железо и металлы, употребляемые при его выплавке (железные металлы). Те металлы, которые не употребляются даже в качестве «облагораживающих сталь примесей», мы условимся называть «нежелезными металлами» (цветные металлы).

Наряду с понятиями «легкие металлы», «железные металлы» и «нежелезные металлы» принимаются во внимание в более узком смысле еще благородные газы, редкие земли, окиси металлов редких земель, радиоактивные металлы и «неметаллы» в узком смысле этого слова.

В периодической системе эти 8 групп могут быть легко между собой разграничены, если вернуться к форме построения впервые примененной Менделеевым и принятой в настоящее время также Ферсманом. При этом разумеется мы будем производить замены и вправо и влево, и несмотря на то, что благодаря этому в двух верхних горизонтальных рядах произойдет разрыв. Благодаря тому, что трип-

[1] W. Vernadsky. *La Géochimie, Paris 1924.*

леты находятся посредине, все элементы тяжелых металлов попадают в середину таблицы в одно общее поле, а благородные металлы также попадают вместе.



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

Все гидридные элементы, как-то Sc (редкие земли в теснейшем соединении с Al), Co, Ni, равны халкофилам железных металлов. As, употребляемое как металл Sb для закалки свинца, образующий подобно ему сульфосоли, и «металлический неметалл» Te, занимают совершенно особое характерное положение.

I. Легкие металлы

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

1. Литий

По своему геохимическому местоположению элемент литий абсолютно литофилен и в пределах литосферы относится к элементам верхней салической оболочки горных пород. Безусловно в железном ядре и в окислосульфидной зоне он совершенно отсутствует, в эклогитовой же зоне и в химически близко стоящей к ней зоне Sima он по всей вероятности имеется лишь в самых незначительных количествах.

При геохимическом разделении литий почти полностью входит в остаточную кристаллизацию. Диаметр атома лития незначителен, благодаря чему он не может входить в кристаллическую решетку калийных и натриевых полевых шпатов в качестве заместителя этих легких металлов. Радиусы ионов для Na и K равняются 0,95 и в известных случаях 1,33. Поглощение ионов Li (радиус 0,60) со значительно меньшим радиусом чувствительно нарушало бы таким образом кристаллическую решетку полевых шпатов. Поэтому литий, имеющий столь же мало возможности войти в первичную кристаллизацию, близко стоящую к Sima, как и в главную кристаллизацию, остается в магме вплоть до остаточной кристаллизации. Здесь он встречается вместе со значительно обогащенными фтором, хлором и фосфорной кислотой.

Количество свободной углекислоты в остаточной магме достаточно только для образования метасиликатов. При этом Li вместе с K и Na

предпочитают алюмокремнекислоты. Все естественные силикаты лития являются алюмосиликатами. Сподумен представляет собой Li Al (SiO_3), петалитовая соль более высокой ступени окремнения (поликремнекислота) LiAl $(Si_2O_5)_2$. Соответственно происхождению встречаются содержащие фтор силикаты (литиевая слюда) $F_2(LiK)_2Al_2Si_3O_9$, а также фосфаты (замечательно, что это фосфаты фтора). Последние представляют собой двойные соли лития и алюминия (амблигонит $Li(Al \cdot F)PO_4$). При выветривании литий соединяется по всей вероятности с весьма распространенным хлором в легко растворимый хлорид. Повидимому литий, несмотря на свой много меньший радиус атома может войти в значительно более простую кристаллическую решетку хлористого натрия. А в связи с тем, что содержание Na превышает приблизительно в 50 раз содержание Li, то последний не может быть обнаружен. В зоне выветривания литий скрыт в каменной соли. Следы фосфорного лития в виде следов имеются в костях позвоночных животных [1]. В недиференцированной магме Li, вследствие своих незначительных количеств не может быть обнаружен. Лишь в пределах пегматитовой остаточной кристаллизации он временно появляется.

Как известно Li содержится в чрезвычайно незначительных количествах во многих целебных источниках. Такие источники, часто горячие, представляют собой полностью или частично продукты конденсации магматических эксгаляций. Между тем возможно также, что значительная растворимость хлорида лития и связанная с этим высокая ионизация этих солей обусловливает относительно более сильное выделение следов Li из породы, через которую протекает нагретая вода. В таком случае обогащение Li в некоторых минеральных водах представляло бы собой местную концентрацию в определенно ограниченной сфере выветривания. Для гейзеров Илоустонского Парка и Невады мы можем предположить магматическую концентрацию. Гейзер Old Faithfull наряду с 26, 42% Na содержит в растворе 0,40% Li т. е. соотношение Li : Na как 1 : 66; таким образом Li сконцентрировано в нем в 8-кратном размере против нормальной величины. Горячий источник Steamboat Sprins содержит 30,35% Na, 0,27% Li, т. е. соотношение 1 : 112, или 5-кратную концентрацию. Богатый солью кипящий источник в Висбадене, в котором литий мог быть выщелочен еще раньше из окружающих пород, содержит 36,18% Na и 0,22% Li. Соотношение 1 : 164—3-х кратная концентрация. Несомненно содержание лития в Королевском источнике курорта Елстер представляет собой продукт выщелачивания. Этот источник берет свое начало в районе выходов кислого гранита, богатого пегматитами каменноугольного возраста. Содержание CO_2 основано однако, если он ювенилен на вулканических явлениях третичного периода. В содержании солей раствора Королевского источника мы имеем наряду с 32,51% Na 0,23% Li, что представляет собой соотношение 1 : 141 или 4-кратную концентрацию, которая может быть однако объяснена первичной пегматитовой концентрацией в выщелоченной породе.

Оба наиболее важные месторождения в мире находятся в Соединенных Штатах, из которых одно в Южной Дакоте (в южном Blac Hills), а другое в Калифорнии (Pala Alta в районе Сан-Диего).

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

Месторождение с разрабатываемым рудником Etta (называемый также по холму, на котором он находится Etta Knob) было недавно очень подробно описано Шварцем [1]. Это месторождение представляет собой круглый пегматитовый канал, пронизывающий поперек богатые гранитом слюдяные сланцы и рассматриваемый как апофиза соседнего гранитного массива Harney Peak. Гранит этого массива уже сам по себе чрезвычайно сходен с пегматитами, благодаря чему исходящие от него остаточные магмы должны быть особенно богаты весьма летучими составными частями. Месторождение первоначально разрабатывалось благодаря наличию незначительного количества оловянных руд наряду с минералами лития. Кроме того в нем встречаются вольфрамит, берил, немного золота и ниоботанталовые минералы. Богатство весьма летучими соединениями обусловливает, как это всегда имеет место в пегматитах, крупнокристаллическое строение. Это крупнокристаллическое строение достигает своего наивысшего размера во встречающихся здесь кристаллах алюмосиликата лития, сподумен. Были найдены массивные колонкообразные кристаллы сподумена толщиной от 1—2 *м* длиной в 21 *м* и весом в 37 000 *кг*. Наряду со сподуменом встречается также амблигонит, образующий вблизи Кейстона кристаллические, подобные полевому шпату, массы в виде линз, весом в 900. Кроме того в округе находятся также в значительных количествах литиево-железный минерал, трифилин и лепидолит (рис. 33).



Рис. 33. Разрез через месторождения лития Этта Кноб, по Шварцу; кристаллы сподумена.

Близ Pala Alta в Калифорнии месторождения образуют в сланце пегматитовые линзы. И здесь сподумен, в особенности амблигонит, являются важнейшим минералом. В некоторых рудниках сподумен встречается в виде разновидности его «кунцита», имеющего аметистовую окраску и употребляемого в виде драгоценного камня. Спутниками здесь являются литиевая слюда (лепидолит) и литиевофосфорное железо (трифилин и содержащий марганец литофиллит). Характерным является месторождение розово-красного литиевого турмалина, т. е. залежи минерала, содержащего бор.

[1] G. M. Schwarz. Geology of the Etta Spodumen Mine. Econ. Geol., p. 646, 1925.

Наряду с обоими американскими месторождениями известную роль играет также месторождение, амблигонита Caceres в Испании подробно описанное Дёрпингхаузом (Dörpinghaus) [1]. Амблигонит заполняет здесь жилообразные трещины в граните. Его образование относится к древнейшей фазе пневматолитического заполнения трещин. Позднейшими отложениями минералов, вытеснившими отчасти амблигонит, являются оловянный камень, кварц и богатые алюминием гидросиликаты (пирофиллит $HAl(SiO_3)_2$ и мусковит $H_2KAl_3Si_3O_{12}$).

Разработка месторождения мелкослоистой литиевой слюды в контактном известняке Rozena в Моравии велась периодически и в небольшом масштабе. Во всех других месторождениях минералы лития добывались попутно в качестве побочного продукта (в месторождении Caceres добыча олова в большинстве случаев также превышала добычу лития). Пегматитовая жила, разрабатывавшаяся близ Utö недалеко от Стокгольма, содержала петалит и в небольшом количестве лепидолит. Разрабатывалась она главным образом во время войны. Кроме того ряд жил оловянной руды давал периодически литий, причем обычно такие жилы благодаря содержанию полевого шпата стояли особенно близко к пегматитам. Богатые полевым шпатом жилы оловянных руд Циннвальда в Верхнем Ерцгебирге содержат в большом количестве богатую железом разновидность литиевой слюды (цинвальдит), встречающуюся также в залежах оловянной руды в Гейере. Она попутно сортируется и продается в качестве сырья для получения лития. То же самое относится и к амблигониту, содержащемуся в жилах оловянных руд Монтебра во Французском центральном плато в Северной Каролине, а также к амблигониту, имеющемуся в Коолгардии в Западной Австралии. В 80-х годах прошедшего столетия некоторые оловянновольфрамовые залежи в штате Массачузетте давали сподумен в количествах, достаточных для продажи.

Некоторое значение для будущего быть может имеет месторождение лепидолита, сподумена и петалита у водопада в Манитобе. Ежегодно добываемое количество минералов лития очень незначительно, и трудно установимо, так как по этому вопросу статистики не ведется. Соединенные штаты давали в 1922 и 1923 гг. 2 000 и 2 100. Испания в течение нескольких лет дала амблигонита в количестве от 20 до 30 *m*. Чехо-Словакия дала за 1927 г. 47 *m* руды лития (литиевой слюды). Едва ли можно предположить, что продукция, за исключением Северной Америки, превысит 100 *m*, ввиду чего в настоящее время мы можем исходить из количества примерно в 2 000—2 200 *m*.

Цена очень непостоянна, так как предложения и спрос сильно колеблются. Амблигонит с 8—9% LiO_2 достиг в 1926 г. стоимости в 200—250 марок за 1 *m*. Силикаты лития примерно стоят 100—125 марок 1 *m*. Количественно важнейшим применением солей лития является все еще изготовление фейерверков с красным светом. Благодаря большой растворимости мочекислого лития, его соли, особенно соли органических кислот (цитрат и тартрат), охотно применяются в медицине. Поэтому соли лития и минеральные воды, содержащие литий, представляют собой хорошее средство для выделения мочевых кислот

[1] Dörpinghaus. Das Amblygonit-Zinnerzvorkommen von Caceres in Spanien. Arch. f. Lag.-Forsch. Heft 16.

в теле, т. е. средство против подагры. В последнее время литий применяется в стекольной промышленности, а именно для изготовления известных молочных стекол, а также для изготовления легких «аккумуляторов Эдисон» и в качестве паяльной соли для пайки алюминия.

2. Натрий

Натрий, составляя 2,63% веса всех элементов, слагающих землю, занимают шестое место среди наиболее распространенных элементов, входящих в состав нашей планеты. В отношении степени распространенности лишь 0, Si, Al, Fe и Ca превышают последний. Широкое распространение его связано с вхождением в его состав известкового натриевого полевого шпата. Плагиоклазы, как мы это видели на стр. 12, являются самыми распространенными минералами в земной коре (40,2%) и превосходят больше чем вдвое следующий по широте распространения элемент ортоклаз. Таким образом натрий в первичном состоянии связан до $^{9}/_{10}$ своей массы в полевых шпатах, из чего следует, что в силикатной оболочке он является элементом главной кристаллизации.

Однако границы, в которых встречаются соединения натрия, довольно обширны. Известковонатриевые полевые шпаты входят также в основные силикатные породы, причем особенно характерно то, что это сопровождается снижением содержания натрия при уменьшающемся содержании кремнекислоты. Таким образом натрий не совсем чужд оболочке Sima и даже эклогитовой зоне. В то время, как плагиоклаз в кислых породах, гранитах и диоритах представляет собой в большинстве случаев олигоклаз в изоморфной смеси с содержанием натриевого полевого шпата свыше $^{3}/_{4}$ и лишь $^{1}/_{4}$ известкового шпата, в основных породах (базальтах и т. п.) мы находим обычно лабрадор с содержанием известкового полевого шпата (анортит) свыше 50%. В окислосульфидной зоне, а тем более в железной зоне Na совершенно не встречается.

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

В минералах гидротермальных и пневматолитических образований натрий не играет существенной роли. Содержание его в растворах может быть отчасти обнаружено, однако осаждается он лишь в очень редких случаях. Хлористонатриевые корки часто образуются у выхода вулканических фумарол, а известные горячие источники, дающие руду, повели к превращению окружающей породы в парагонит (натриевый силикат алюминия), [1] это превращение по положению вещей могло возникнуть лишь благодаря притоку натрия, а высоко пневматолитовый минерал криолит представляет собой фтори-

[1] Killig. Über eine Umwandlung von Phyllit in ein dichtes Paragonitgestein. Zentralbl. f. Min. S. 203, 1913.

стые соединения натрия и алюминия. Этот минерал встречается очень редко и в достойном внимания количестве находится лишь на острове Диско в восточной части Гренландии (более подробные данные об этом интересном месторождении см. в гл. «Алюминий»).

При выветривании силикаты гидролитически расщепляются, причем сначала образуется растворимый гидросиликат натрия ($NaHSiO_3$). Этот последний однако под влиянием содержащейся во всякой дождевой воде углекислоты превращается тотчас же в Na_2CO_3. В этом соединении он может пройти значительный путь и выделиться в засушливых областях. В таком случае он образует выделения естественной соды (Na_2CO_3) *или троны* ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3$), *как например в содовых* озерах северной Африки. Однако если благодаря одновременному выветриванию серного колчедана в растворе имеются ионы серной кислоты, то образуется сульфат натрия, который может быть выделен также только в материковых соленых озерах засушливых областей в виде глауберовой соли, глауберита или тенардита. Главная часть горьких солей, содержащихся в озерах, состоит из $MgSO_4$ и Na_2SO_4.

Так как в растворе содержится Cl, то всегда тотчас же образуется максимальное количество NaCl. Поэтому реки, а главным образом морская вода, содержат натрий только в форме NaCl, а благодаря высыханию частей моря и более значительных озер в виде соединений натрия образуется всегда лишь каменная соль. В озерах, выделяющих трону и глауберову соль, содержится всегда в более значительных количествах также хлористый натрий. Весь натрий, однажды связанный с хлором, остается в течение всех геологических периодов в виде хлористого натрия. Даже в том случае, если залежи каменной соли приходят в соприкосновение с расплавленными массами лавы, разложения больше не происходит, а имеет место лишь сублимация NaCl.

Легкая растворимость хлористого натрия также обусловливает то, что всегда лишь очень незначительная часть имеющегося в земле NaCl содержится, так сказать, в случайно твердом состоянии, главная же масса хлористого натрия находится в виде раствора в морской воде.

При данных обстоятельствах совершенно несомненно, что содержание *солей в океане медленно и постепенно увеличивается*. В связи с этим пытались из нынешнего содержания соли вычислить возраст океана, т. е. промежуток времени, протекший от периода конденсации водяного пара в когда-то еще раскаленной атмосфере до настоящего времени. Однако количество соли, поступающее ежегодно в океан из всех рек, естественно, может быть установлено с трудом и то лишь приблизительно. Кроме того мы еще не знаем, была ли первая прорвавшаяся вода и первоначальная атмосфера свободны от хлористого натрия или нет. Однако нельзя привести сколько-нибудь убедительного обоснования тому, что она должна была обязательно содержать его. На основании содержания поваренной соли и принимая во внимание циклический натрий, т. е. натрий, попавший в реки не путем выветривания, а путем вторичного растворения залежей каменной соли более старого возраста, и из содержания соли в соляной пыли, перенесенной на материк ветром, максимальный возраст океана был определен в 175 млн. лет.

Период времени, который может еще протечь до того, как океан станет вполне насыщенным раствором хлористого натрия, т. е. иными

словами будущность океана, неизмеримо велика. До настоящего времени содержание соли в океане достигло в среднем 3,5%, в то время как вода может, как известно, растворить 35,5% NaCl.

Другие смелые пересчеты, базирующиеся на предположении постепенного увеличения содержания соли в океане, представляют собой объяснения физиологических растворов поваренной соли, как океанского солевого раствора, оставшегося от более древних геологических времен. Как известно, почти все живые существа, обладающие водянистой телесной жидкостью, имеют в этой жидкости содержание соли лишь в 0,6—0,9%, и поэтому предположили, что эта концентрация соответствует состоянию морской воды в период, когда образовались соответственно организованные микроорганизмы. Таким образом жизненный процесс был когда-то основан на этом содержании поваренной соли и остался благодаря наследованию в течение всего времени геологической формации.

Для технического добывания натрия и всех его соединений в настоящее время разрабатывается только каменная соль. Однако раньше и даже еще и теперь в некоторых странах непосредственно из естественных месторождений добывается как сода, так и глауберова соль. Поэтому ниже будет сказано несколько слов об естественных месторождениях соды и глауберовой соли[1]. «Натриевые соляные озера» более распространены, чем это обыкновенно думают. Едва ли существует страна с более или менее сухим климатом, в которой попутно не могла быть добыта сода или глауберова соль. Уже в Венгрии, в области Тейсс (Theiss), имеются содовые почвы, из которых в больших прудах добывается карбонат натрия. Распространены также выделения соды в стоячих водах в южной Сибири, Кулундинской степи и в Манчжурии. Также и в Персии, Армении и Малой Азии сода добывается в небольшом масштабе во многих местах. Наиболее значительные содовые озера мы находим однако в Северной Африке, а потому название натрон (а значит и натрий) происходит от добычи соды в Египетском озере Wadi Natrun.

Озера содержат одновременно все карбонаты и хлориды, и возможность получения из них чистого карбоната основана на различных кривых насыщения обеих солей. Как известно, хлористый натрий обладает растворимостью в воде, мало зависящей от температуры. Во время летней жары происходит сильное испарение, благодаря чему летом выделяется много поваренной соли. Напротив того, сода несмотря на возрастающую вследствие испарения концентрацию остается растворенной. Но зимой, когда вода остывает, большая часть карбоната натрия выделяется. Растворимость $NaCO_3$ в воде при низких температурах настолько мала, что из подогретого содового раствора можно получить соль путем подливания холодной воды, несмотря на получающееся при этом разжижение. Этот случай имеет место в содовых озерах во время периодов зимних дождей. Приток свежей воды растворяет одновременно выделившуюся летом поваренную соль, благодаря чему на дне озера выделяется увеличивающийся из года в год слой соды, смешанный естественно с поваренной солью, над которым

[1] Более подробные данные см. Dammer u. Tietze: Die nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze und Kohlen. 2. Aufl. Stuttgart (F. Enke) 1927 u. 1928.

летом снова образуется корка каменной соли. В мексиканских содовых озерах этот процесс вызывается искусственным путем. Воду подогревают на солнце, давая тем самым возможность выделиться из нее каменной соли и охлаждая затем ее в больших резервуарах в тени для получения соды.

В засушливых областях западных Соединенных штатов имеется также много натриевых озер. Однако здесь они эксплоатируются лишь в том случае, если содержат наряду с этим другие ценные, вещества, именно борнокислую соль, как то здесь часто имеет место.

О сульфате можно сказать почти то же, что о карбонате. И этот элемент выделяется при охлаждении. На берегу Большого соленого озера и других североамериканских озер в прохладные времена года прибоем выбрасывается глауберова соль в форме мелких, величиной с горошину, зерен, покрывающих берег толстым слоем, который может разрабатываться. С повышением температуры воздуха, а с ней и температуры воды глауберова соль тотчас же снова растворяется.

На практике добывание естественного карбоната натрия и сульфата не играет никакой роли. Искусственный карбонат больших содовых фабрик настолько дешев (42—45 марок 1 *m*), что добыча его оправдывается обычно лишь там, где стоимость фрахта сильно удорожает доставку искусственной соды. Однако в таких отдаленных областях обычно и потребность очень незначительна.

Все натровые озера северо-восточной Африки, главным образом озеро Магади (Magadisee), запас естественной соды которого оценивается в 107 млн., позволяют доводить ежегодно вывоз соды до 1 300 *m*. Близко родственным глауберовой соли веществом является минерал глауберит, представляющий собой двойную соль Na и Ca ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$). Он труднее растворим, вследствие чего там, где он однажды был выделен, он может в климатических благоприятных местностях сохраниться на протяжении геологических эпох в виде настоящей соляной залежи. Так например в засушливых областях внутри Испании, близ Аранжуэца, в миоценовой формации находится глауберитовое месторождение, ежегодно дающее до 10 000 *m* сырья.

Месторождения каменной соли [1]

Месторождения каменной соли очень распространены; уже с древних времен соль играла важную роль как вкусовое вещество. Южные и бедные дождями побережья получали еще издавна большую часть своей соли из морских испарительных бассейнов. Соленые озера, находящиеся внутри материка, естественно эксплоатируются наподобие испарительных бассейнов на побережье: южно-африканские озера, Соленое озеро Ута, соленые озера Туркестана, оз. Ван в Армении соленые озера в окрестностях Астрахани (Баскунчак, Эльтон и т. д.). В северных странах, особенно в Германии, соль с давних пор добывалась из источников, содержавших соль (соленые источники). Множество местных названий с Hall, Sulz (Sulzbach) или Sod указывают нам на возраст этой промышленности. Большинство соленых источни-

[1] Ср. по этому вопросу F ü r e r, Salzbergbau u. Salinenkunde, 1900; B u s c h m a n n, Das Salz, 1909; F u l d a in D a m m e r u. T i e t z e. l. c.

ков получают, как это мы теперь знаем, содержащиеся в них соли из больших залежей каменной соли, залегающих на большой глубине. В Средней Европе каменная соль добывалась горной промышленностью до начала прошлого столетия лишь в северо-восточных Альпах (Зальцбург и Зальцкамергут) путем получения концентрированного раствора в искусственно созданных в соли пустотах, заполнявшихся водой. Такой способ применялся в связи с тем, что соль альпийских месторождений в большинстве случаев чрезвычайно сильно загрязнена глиной, местами же эти залежи состоят целиком из глины, в которую включены плотными массами куски соли величиной в лесной орех (так называемые Газелгебирге). Возможно, что только благодаря такому содержанию глины альпийские соляные залежи сохранились несмотря на сильные горообразовательные перемещения. Если вода где-либо получает доступ к соли, то она растворяет вблизи лежащие части соляного месторождения, но остающаяся глина образует вскоре водонепроницаемую изоляцию, которая препятствует дальнейшему разрушению соляной залежи. Совершенно аналогичные соляные залежи того же горизонта (сбросовые пласты альпийского триаса) разрабатываются в Швейцарии близ Беса (Вех).

Сплошные соляные залежи встречаются в самых различных формациях. Древнейшие месторождения соли находятся на северо-востоке Соединенных штатов и относятся к верхнему силуру. В Центральной Европе соляные залежи этого возраста невозможны вследствие того, что грандиозные варисцийские горообразовательные процессы нарушили залегание пород вплоть до отложений каменноугольного возраста, подвергнув их сильному давлению и перемещению (складки, сдвиги и т. д.). При таких движениях каждая имеющаяся соляная залежь соприкоснется с глубокими потоками грунтовых вод, вследствие чего она естественно в течение короткого геологического периода времени будет выщелочена. Поэтому древнепалеозойские соляные залежи известны в Европе лишь в прибалтийских государствах, где несколько бедных соленых источников выбиваются из горизонтально залегающих девонских отложений (быть может и верхний силур) [1].

Древнейшие и вместе с тем наиболее значительные месторождения каменной соли Средней Европы принадлежат к цехштейну. Они образовались в период первого морского затопления, покрывшего Среднюю Европу после поднятия и последующего разрушения каменноугольных Альп. В то время через всю северо-западную Германию от Гольланда до Эрфурта, от Касселя до Берлина простирался обширный мелкий морской бассейн, к которому присоединялись три меньших бассейна, лежавших северней Кельна, в области верхнего течения Верры и Фульды и близ Бромберга. Соль отложилась здесь толщей в несколько сот метров в виде нескольких, расположенных друг над другом залежей, причем в несколько приемов происходило выделение калийных солей (более подробные данные о последовательности напластования см. в гл. о калии). Примерно к тому же возрасту относятся и месторождения соли у западного склона Урала близ Соликамска.

---

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

После окончания периода образования цехштейна климат Средней Европы оставался теплым и по преимуществу сухим. Море продолжало омывать в мелких бассейнах то погружавшийся, то снова поднимавшийся материк, благодаря чему вплоть до периода, соответствующего верхней юре, снова и снова представлялась возможность образования соляных залежей.

В верхнем пестром песчанике (Röt) соль выделилась примерно в тех же областях, что и в цехштейне. Затем мы находим в юго-западной Германии растянутое образование каменной соли в ракушечном известняке. Эта залежь тянулась от Эрфурта до местности Базеля. Старая соляная копь Гейлбронна является наиболее известным центром разработки этого соляного месторождения. Кроме того мы находим выделения соли в среднем кейпере, представляющем собой главный соляной горизонт северной Франции и южной Англии. В последнюю очередь соль образовалась в мюндерских мергелях в верхней части юрской формации. Затем Центральная Европа в нижний меловой период превратилась снова в большей своей части в материк и следующее морское затопление, относящееся к верхней меловому периоду, принесло открытую свежую морскую воду, которая могла осадить большие песчаные слои, но не соль. Только в третичный период представилась снова возможность к образованию соли, однако больше в отдельных внутренних морях, наподобие нынешнего Каспийского моря, чем в лагунах у берега океана. Важнейшим солеобразовательным временем третичного периода являлся последний большой период—миоцен. В течение этого времени образовались большие залежи соли, главным образом в Восточной Европе. Знаменитые старые соляные копи Величка близ Кракова и разрабатывавшиеся еще римлянами соляные копи близ Прахова в Румынии относятся также к этому периоду. В верхнерейнской долине также образовались тогда соляные залежи с выделением и калийных солей. То же можно сказать о соляных залежах у подножья южного склона Пиреней (Кардона, Суриа), образование которых относится еще к более древним образованиям третичного периода, к эоцену. Соляные залежи более молодой миоценовой формации распространены также в южной части СССР и в Туркестане.

По характеру своего возникновения соль естественно образует всегда сильно растянутые залежи в морских пластах. Однако резко бросаются в глаза многие соляные месторождения, так называемые соляные штоки. Эти штоки представляют собой сравнительно небольшие соляные тела в несколько сот метров длины и ширины, которые подобно массам изверженных пород прорезают крутыми вертикальными стенами пласты более молодого возраста. Можно установить, что слои соляных штоков вытянуты круто вверх и что в этих слоях можно установить ту же последовательность напластования, что и в залежах горизонтального залегания. В соляном штоке слои обычно сильно смяты в складки (рис. 34).

Более твердые пласты, например слои ангидрита, разорваны на глыбы, а менее твердые вытеснены вверх между обломками.

Эти явления могут быть объяснены тем обстоятельством, что кристаллы соли способны к столь легкому молекулярному превращению, что они в отношении колоссальных сил горообразовательного давления

ведут себя почти как жидкость, однако жидкость со столь значительным внутренним трением, что движение становится заметным лишь на протяжении геологических периодов времени. Эта подвижность каменной соли обусловлена способностью молекулярного обмена. Следы жидкости, содержащиеся в соли в форме микроскопических включений, действуют под высоким давлением растворяюще, под более же низким давлением, т. е. в местах, где господствует меньшее давление, выделяют снова соль, благодаря чему соль должна уклоняться от максимума давления, направляясь к минимуму последнего. Хлористый натрий соответственно своей простой формуле обладает также очень простой кристаллической решеткой, обнаруживающей много последовательных рядов поверхностей с чрезвычайно низкой степенью связности, параллельно которым могут сдвигаться части решетки. Благодаря этому свойству соляное тело легко поддается одностороннему давлению. Однако все же, как показал Мильх, можно, уменьшив силу сцепления подогреванием куска соли, не только изогнуть стержни каменной соли, но буквально даже связать их в узел.

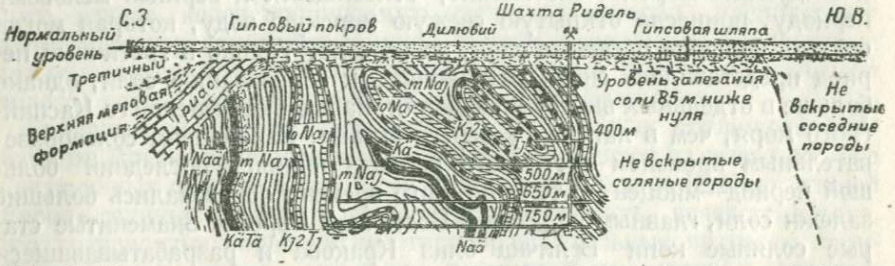


Рис. 34. Разрез через шахту калиевого рудника. «Ридель» (по Фульда): *Naä*—древняя каменная соль, *Kä*—древняя калиевая залежь, *Tä*—серая соляная глина, *A*—главный ангидрит, *mNaj*—средняя молодая каменная соль, *Kj2*—калийные пласты, «Ридель», *Tj*—красная соляная глина. *oNaj*—верхняя молодая каменная соль.

Таким образом «подвижность» каменной соли много больше, чем окружающих осадков, и подобно тому, как через трещины между большими глыбами песчаника может выдавиться влажный глиняный слой, так и пласт каменной соли может выдавиться в рыхлых местах налегающих пород, т. е. примерно в местах скрещения трещин.

Обусловленно ли движение соли вверх в отдельных «штоках» только тяжестью налегающих пластов (выталкивательная сила) или горообразовательным, тангенциальным давлением,—это является до сих пор спорным вопросом. Во всяком случае совершенно ясно, что там, где в области соляных залежей господствует тангенциальное давление, последние должны принимать совершенно особую форму, подобно наполненному водой резиновому резервуару, который, будучи сдавлен руками, выпячивается местами между пальцами. Таким образом возникают те своеобразные для соляных штоков Румынии, однако характерные также и для других областей, «изогнутые кривые», в которых М. Краус (M. Kraus) [1] видит закономерную форму логарифмических спиралей (рис. 35).

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

Соляные штоки Румынии представляют собой еще более отчетливые заполнения трещин. Соляные же штоки северной Германии, в которых соль цехштейна должна собственно залегать на глубине 1 000 и более *м*, в отдельных местах подходят непосредственно к поверхности земли. Совершенно круглые вертикальные штоки, внедряющиеся в пласты более молодого возраста [1] и возвышающиеся даже над

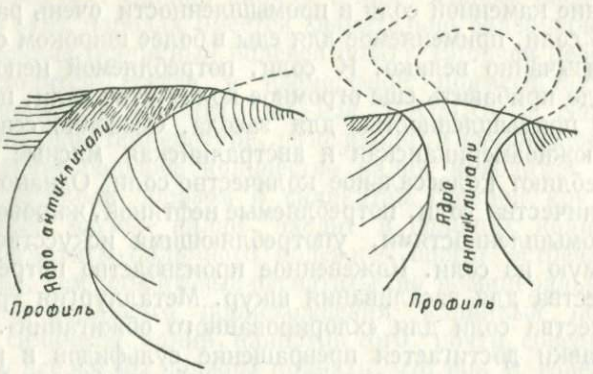


Рис. 35. Пронизывание пород солью в виде изогнутых кривых.

поверхностью в виде плоских холмов, можно найти в прибрежной области Мексиканского залива, а особенно в Южном Техасе и Луизиане, в Прикаспии. Это так называемые «соляные купола», приобретшие большое значение благодаря тому, что кроме соли и богатого серой гипса в них содержится также и нефть. Каменная соль очень легко растворяется в воде. Самая незначительная проницаемость окружающих пород и всякая возможность хотя и медленного движения воды обусловливает выщелачивание соли. Поэтому соляные штоки только

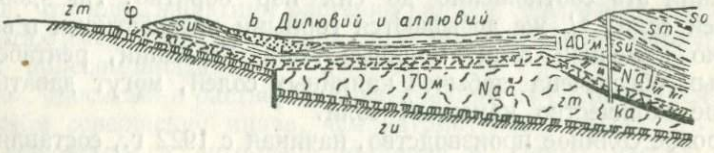


Рис. 36. Уровень залегания соли (по Фульда).

b—третичный		*Naj*—молодая каменная соль
so—верхний	пестрый	*ka*—каливая залежь
sm—средний	песчаник	*Naä*—старая каменная соль
su—нижний		*zm*—средний цехштейн
φ—гипс (справа в глубине ангидрита)		*ze*—нижний »

там достигают поверхности земли, где господствует совершенно сухой климат (этот случай имеет место у соляного штока Кардона) или же где накопление совершается очень быстро. В богатой дождями низменной северной Германии соляные штоки достигают в большинстве случаев лишь уровня моря. Сверху на этом уровне они как бы горизонтально срезаны. Образуется как бы горизонтальный соляной уровень (Фульда) (рис. 36) [2]. Выше этого соляного уровня лежат лишь

[1] Lachmann. Studien über den Bau von Salzmassen. Kali. S. 188, 1910.
[2] Fulda. Überblick über die Salzlagerstätten Deutschands. Kali. H. 2, 1925.

нерастворимые и трудно растворимые остатки соли, превращенные в гипс и ангидрит, и обломки обрушившихся при выщелачивании перекрывающих пород. Гипсовая шляпа, вполне соответствующая железной шляпе сульфидных месторождений, выдается иногда над поверхностью. Гипсовые горы Люнебурга и Шпремберга представляют собой такие гипсовые шляпы, выпучивающиеся из глубины соляных штоков.

Применение каменной соли в промышленности очень разнообразно. Количество соли, применяемое для еды в более широком смысле этого слова, чрезвычайно велико. К соли, потребляемой непосредственно в пищу, надо прибавить еще огромное количество соли, потребляемое консервной промышленностью для засола. Особенно северное рыболовство и южноамериканская и австралийская мясные промышленности потребляют колоссальное количество соли. Однако еще значительнее количества соли, потребляемые нефтяной, жировой и мыловаренной промышленностями, употребляющими искусственную соду, изготовляемую из соли. Кожевенное производство потребляет большие количества для засаливания шкур. Металлургия требует большого количества соли для «хлорированного обжигания». При таком способе плавки достигается превращение сульфидов в растворимые в воде хлориды, которые затем выщелачиваются из руд (такой обработке подвергаются главным образом бедные медные руды). Керамика потребляет много соли для изготовления глазурных средств. В возрастающем количестве соль применяется также для замораживающих смесей и т. п. Натрий применяется в промышленности для самых различных целей.

Как было уже указано, в большинстве стран $^3/_4$ всего количества соли добывается выкристаллизацией последней из раствора—из моря, из озер, из естественных рассолов или из соляных растворов, искусственно образуемых в солесодержащих породах. Только в одной Германии это соотношение до сих пор обратно. Так добывается $^1/_4$ всей соли, $^3/_4$ же добываются горными разработками в виде собственно каменной соли. Соляные копи Германии, рентабельность которых обеспечена добычей калийных солей, могут давать значительное количество каменной соли.

Мировое соляное производство, начиная с 1922 г., составляло ежегодно примерно 21 млн. *т*. Из этого количества 5 млн. приходится на Соединенные штаты, 3 млн. на Германию, по 2 млн. на Англию, Индию и Китай и по 1 млн. на СССР, Францию и Испанию.

В Германии до 41% соли потребляется химической промышленностью, до 27%—прочей промышленностью и до 32% идет на народное питание и скотоводство.

3. Калий

Геохимия калия очень близка к геохимии натрия, отличаясь от нее однако в некоторых принципиальных чертах. Калий, подобно натрию, является ярко выраженным элементом силикатной оболочки и представляет собой в еще большей степени элемент внешних частей салической оболочки литосферы, чем натрий. В основных магмах, в Sima, калий входит в значительно меньших количествах, чем натрий. Бедные кремнекислотой, но все же богатые калием лейцитовые породы играют в петрографии совершенно особую роль. Они несмотря

на свое незначительное содержание кремнекислоты не представляют собой типичных пород оболочки Sima, а являются бедными кремнекислотой разновидностями зоны Sal. В породах оболочки Sima обычно незначительное количество калия содержится в форме калисодержащего алюмосиликата магния биотита. Этот минерал встречается также в гранитах. Однако наряду с ним главным носителем нашего элемента в этих породах имеется значительно более важный минерал калия, ортоклаз (калийный полевой шпат). Впрочем небольшая часть калия находится всегда в изоморфной примеси также в плагиоклазе, в молекуле альбита, так как $KAlSi_3O_3$ и $NaAlSi_3O_8$, особенно при высокой температуре, легко входят в изоморфное замещение[1]. Таким образом большее количество калия находится в первичном состоянии главным образом в силикатах главной кристаллизации. В остаточные магмы калий входит в больших количествах, чем натрий. Пегматиты калийного полевого шпата встречаются значительно чаще, чем альбитовые пегматиты, но в минеральных ассоциациях гидротермального происхождения калийный полевой шпат и вообще силикаты калия, напротив того, почти совершенно отсутствуют. Но все же мы должны принять, что ион K содержится в довольно большом количестве в остаточных растворах, выделяющихся из гранитов и родственных им пород. Однако он не отлагается в трещинах, как это происходит иногда с альбитом, а связан с широкими процессами серицитизации, реже биотитизации окружающих пород.

Род распада силиката калия при выветривании аналогичен распаду натрового полевого шпата, однако распад его еще яснее расчленен на отдельные ступени. При разложении прежде всего образуется каолин. Это объясняется тем, что ортоклаз совершенно не содержит извести плагиоклазов, вследствие чего углекислота растворов выветривания идет без остатка на образование карбоната щелочи. В. Гольдшмидт [2] доказал, что для снабжения растений калием содержание последнего в биотитах имеет гораздо большее значение, чем содержание его в калиевом полевом шпате.

Калий, уносимый в растворах выветривания из распавшихся пород, ведет себя совершенно иначе, чем натрий. Мы видели, что K_2O и Na_2O содержатся в литосфере примерно в равных частях: 2,40% K_2O и 2,63% Na_2O_2. Однако в морской воде, наряду с 3,5% NaCl имеется лишь 0,06% KCl, таким образом калий должен где-то на пути от выветрившейся породы к океану каким-то образом задерживаться. В действительности это происходит вследствие обширной адсорбции в верхних частях коры выветривания, в так называемых «почвах», а также вследствие адсорбции в мелкозернистых (коллоидных) глинистых породах и вследствие поглощения растениями. Глинистые, каолиновые, латеритовые и закрепляющие железо почвы содержат всегда большое количество калия. Калий всегда в значительном количестве поглощается растущими растениями, вследствие чего в сельскохозяйственных областях содержание калия должно всегда искусственно возобновляться. Таким образом большое количество калия,

[1] E. Mäkinen. Über die Alkalifeldspäte. Geol. Fören. Förhand. **39**, 122, 1917.

[2] V. M. Goldschmidt. Hvorfra. faar planterne sit Kali. Tidskrift for Skogbruk Christiania. H. 3, 1922.

освобождающееся при выветривании, находится не в океане, а в сумме всех растущих на границе атмосферы и литосферы или гидросферы живых веществ. Как известно, до конца прошлого столетия зола растений (поташ) представляла собой единственное сырье калия, ввиду чего и поныне еще в странах английского и латинского языков этот элемент называется «Potassium».

Однако ввиду того, что растения содержат очень незначительные количества калия (10—30% в золе, 0,15—5,0% в высушенном живом веществе, 0,15% в древесине бука, 5% в листьях табака), то получение калия из золы растений в настоящее время хозяйственно более не оправдывается. Калий может быть добыт лишь там, где благодаря особым обстоятельствам он сконцентрирован в морской и озерной водах. Попытки получить калий непосредственно из богатых калием силикатных пород путем выщелачивания кислотами, так сказать исскуственным выветриванием, хозяйственно не оправдали себя. Затруднения, связанные с мировой войной вызвали в различных странах попытки добывать калийные соли из легко разлагаемых силикатов калия, а особенно из распадающегося уже при обработке холодной соляной кислотой лейцита $KAl(SiO_3)_2$. Для целей удобрения применима пыль цементных заводов. При этом примерно 100 частей богатых калием мергельных пород дают 1 часть K_2O, от которой в зависимости от рода породы растворима, т. е. непосредственно доступна растениям часто только лишь половина. При выделениях из растворов K и Na разделяются, так как KCl и NaCl, несмотря на то, что оба кристаллизуются в правильной сингонии, не являются строго изоморфными. Причиной того факта, что KCl и NaCl неодновременно выкристаллизовываются в изоморфную смесь, является различность радиусов ионов обоих металлов, равняющаяся у K 1,33Å, у Na лишь 0,98 Å.

Попытки добывать калий путем процессов испарения из озер с более высоким содержанием калия, чем в океане, делались неоднократно. Прежде всего можно указать на добычу калия в качестве побочного продукта из озер Death Valley в северной Америке, эксплоатировавшихся благодаря содержанию в них бора. (В озере Searless в состав солей воды входит до 43% NaCl, 13% KCl, 20% Na_2CO_4, 20% Na_2CO_3 и 4% $Na_2B_4O_7$. Это производство однако было впоследствии прекращено, так как оно не могло конкурировать с ввозом европейских калийных солей. В последнее время снова возник план добычи калия из Мертвого моря в Палестине. Мертвое море содержит 2,4% KCl, т. е. 800-кратную концентрацию ценной соли по сравнению с содержанием ее в водах океана. Повидимому, как это доказал Ст. Ловенгард[1], этот бассейн представляет собой остаточный раствор прежнего послетретичного морского выделения солей. Однако вопрос рентабельности и здесь остается открытым. Конечный рассол морских солеварен содержит также KCl в относительно значительных количествах, однако разделение этих рассолов на магнезиальные и калийные соли не выгодно. Из рассолов калифорнийских солеварен хотят попытаться ежегодно добывать несколько тысяч тонн хлористого

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

калия. Источниками получения калия, в которых данный элемент может быть получен в качестве побочного продукта при уже рентабельной добыче какого-либо иного, являющегося главным продуктом производства, являются, кроме уже упоминавшейся пыли цементных заводов и калия борнокислых натровых озер Северной Америки, следующие способы: получение иода из золы водорослей, содержащей в растворимой своей части наряду с 1% иода 25% K_2O и в нерастворимой части 5,1—5,6% P_2O_5, далее добыча селитры из селитриц в том виде, как она проводится в Бенгалии (подробнее об этом смотри главу «Азот»), применение жмыхов сахарной свеклы. Последний способ, применяющийся почти исключительно для покрытия портребностей свекловичных плантаций в калийном удобрении, является лишь частичным возвратом почве калия, отнятого у нее свекловичными растениями.

Иногда в качестве источника для добычи калия применяли «шерстяной жир» овец. Содержание жира и грязи в сырой шерсти достигает 60—70%, из которых 5,6% K_2O. Обычно из этой смеси жира и грязи добывается только жир («ланолин»). Различные источники добывания калия и способы их промышленного использования очень подробно описаны П. Кришем [1].

Технически наиболее важна эксплоатация чрезвычайно редких солевых осадочных месторождений, образовавшихся в закрытых морских заливах, в которых процесс высушивания дошел до выделения калийных солей. Примерно 15 лет назад такие месторождения были известны лишь в Цехштейне северной Германии. Впоследствии они были открыты также в третичных отложениях, тогда еще немецкого Эльзасса. Благодаря этому до мировой войны Германия сохранила за собой мировую монополию в этом отношении. Вскоре затем калийные соли были обнаружены и в северных испанских соляных месторождениях Кардоны, а в самое последнее время удалось обнаружить наличие калийных солей в районе Соликамска (Урал).

Месторождения калийных солей Германии

Запасы калия, принадлежащие Германии даже после утраты ею Эльзас-Лотарингии, в 10 раз превышают запасы всех до сих пор найденных вне Германии месторождений.[2] Калийные соли были впервые открыты в Германии и их хозяйственно-промышленное значение было впервые выявлено Юстусом Либигом (Justus von Liebig) в 1856 г. При описании месторождений калийной соли упоминался большой бассейн цехштейнового моря, простиравшийся на всю северо-западную Германию. В этом бассейне, поскольку он все снова и снова заливался морем, многократно, местами трижды, осаждались калийные соли вместе с магнезиальными, после того как из морской воды выделялась вся каменная соль. Соляные месторождения в большинстве местностей северной Германии залегают на глубине, превышающей 1000 *м*, вследствие чего они в целом не могут служить предме-

[1] P. Krische. Das Kali, Bd. 1. Stuttgart (F. Enke). S. 290—364. 1923.

[2] Автор не учитывает последних данных о запасах Соликамского месторождения, значительно превышающих запасы германских месторождений.

том разработки в этой местности. Но вследствие указанной на стр. 110 пластичности соли она в нескольких десятках мест поднялась кверху в форме узкоограниченных соляных штоков и увлекла с собой и калийные соли. В этих местах можно добывать чистую соль, и по интенсивней внутренней складчастости соляных штоков можно судить о том, какую картину представляет собой в этих местностях соляное месторождение и наблюдать последовательность слоев калийных и каменных солей.

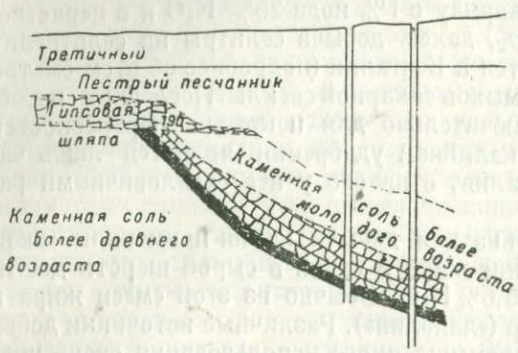


Рис. 37. Разрез месторождения у Бейенрода.

Нам известно, что площадь, занимаемая соляными отложениями, залегающими на доступной нам глубине, расположена вокруг г. Гарца и к югу от Тюрингского леса. Вместе с Е. Фульда мы различаем Южноганноверский округ, в северной части которого, в средней долине Лейно, соль залегает штокообразно, Южногарцкий округ около Блейхероде, округ Унструт-Зале и Гельдрунген, Рослебен и Мансфельдскую мульду, а также округ Магдебург, Халберштадт, где соль, в районе Стасфурта и Шенебека залегает еще в виде плоской и неглубокой залежи. На северо-западе и западе у Виненбурга, а также в Ассе залежь принимает форму вытянутых по длине тел. Тип соляных штоков представляет собой единственную форму залегания соли в западной оконечности Гарца (Североганноверский округ). Здесь известно не менее 18 соляных штоков, а в Северогерманской плоской низменности встречается еще около дюжины отдельных соляных поднятий у Штаде под Гамбургом, у Люнебурга, у Люттэна в Меклембурге, у Зальцведеля и даже под Берлином (Рюдерсдорф и Шперенберг).

У Стасфурта цехштейновое соляное месторождение принимает выпуклую форму и залегает в обширной плоской складке, так что соль поднимается до 100 *м* от поверхности. Вершина этой выпуклости покрыта гипсовой шляпой, а верхний склон соляного ряда и вместе с ним калийные соли выщелочены на уровне вершин. Добыча соли в этом месте ведется уже давно.

После того, как ценность калийных солей была широко осознана, в начале нынешнего столетия началась буквально калийная лихорадка. Тысячи буровых скважин были пройдены вокруг Гарца, причем достигнутые результаты во всех случаях давали следующие четыре главные ступени разреза.

Молодая соль (мощностью свыше 200 *м*).

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

Калийная соль (6—40 *м*).

Старая соль мощностью в несколько сот метров.

Только в Североганноверском округе, как это было определено позднейшими детальными исследованиями, встречались еще более

мелкие отложения калийных солей мощностью в 5—10 *м*, заключенные в молодой соли. Это объясняется тем, что после того как большой цехштейновый бассейн вследствие испарений был уже в значительной мере сужен, происходили еще повторные, но сравнительно небольшие морские затопления, причем каждый раз эти затопления сопровождались предварительными местными выделениями калийных и магнезиальных солей. Более молодые калийные отложения были обнаружены в калийном руднике Ридель, примерно в 128 *м* над главным ангидритом. В калийном руднике Ронненберг было обнаружено и еще одно более молодое отложение калия, залегающее всего в 43 *м* над верхним краем ангидрита. В калийном руднике Мария Глюк, в верхних горизонтах известна кизеритовая зона, представляющая собой начало последнего отложения калийномагнезиальных солей, причем это отложение или не дошло до конца или вскоре снова было выщелочено.

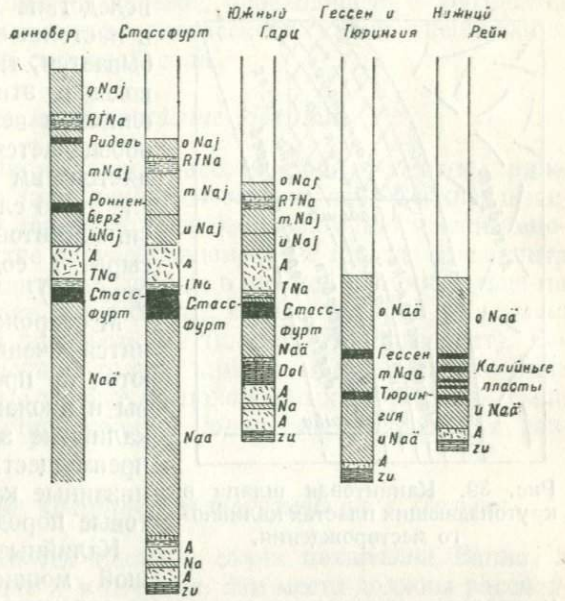


Рис. 38. Нормальный разрез пород соляных месторождений в немецком цехштейне по Фульда. *oNaj*—верхняя более молодая каменная соль, *rTNa*—квасная соляная глина (с ангидритом), *mNaj*—средняя более молодая каменная соль, *uNaj*—нижняя более молодая каменная соль, *A*—ангидрит, *TNa*—серая соляная глина, *Naä*—более старая каменная соль, *Na*—каменная соль в среднем цехштейне, *zu*—нижний цехштейн, *Dol*—главный доломит, пласты каменнкх солей.

В южном отдельно лежащем бассейне цехштейнового моря, все более суживающегося в период выделения соли, более молодая каменная соль залегает толщей в среднем в 5 *м*, главный слой ангидрита с красной соляной глиной—только в 20 *м*. Калийные отложения расположены не непосредственно под ангидритом, а двумя пластами, мощностью в 3 и 4 *м*, залегающими в более старой соли на глубине в 100—160 *м*. Здесь следовательно чередование наводнений и высыханий представляло собой картину, совершенно отличную от той, какую мы наблюдаем в главном бассейне(рис. 38).

То же относится и к нижнерейнскому бассейну. Здесь слой более молодой соли отсутствует полностью, а средние части более старой соли, имеющей в среднем мощность в 200 *м*, содержат многочисленные небольшие пласты карналита и твердой соли. Этот бассейн впрочем простирается на небольшое расстояние по ту сторону голландской границы, так что и эта страна обладает небольшим запасом калийных солей.

По материалу главная калийная залежь состоит по преимуществу из карналита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), отчасти из сильвинита, смеси

сильвина (KCl) с каменной солью или из «твердой соли», представляющей собой смесь сильвина, каменной соли и кизерита. Каинит ($KCl . MgSO_4 . 3H_2O$) встречается только на крыльях складок соляного месторождения вблизи гипсовой шляпы. Оно повидимому произошло вследствие позднейшего изменения и в настоящее время уже нигде не добывается, так как опасность прорыва воды в этих каинитовых участках слишком велика. То что в продаже обозначается именем каинит не является им в минералогическом смысле этого слова и представляет собою сильвинитовое или карналитовое сырье с содержанием 12—15% K_2O (рис. 39).

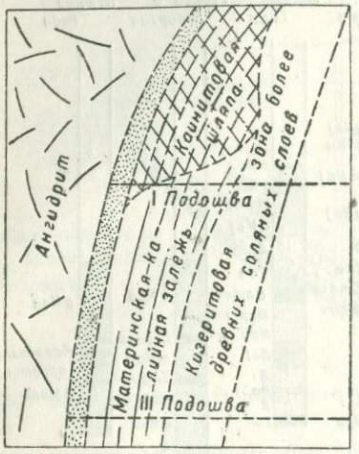


Рис. 39. Каинитовая шляпа в крутопадающих пластах калийного месторождения.

Месторождения твердой соли ценятся очень высоко. Они встречаются по преимуществу в районе Верры и в южном Гарце. Более молодые калийные залежи Ганновера состоят преимущественно из сильвинита (пронизанные каменной солью сильвинитовые породы).

Калийные месторождения большой мощности состоят всегда из карналита, потому что первичное отложение при отсутствии обстоятельств, мешающих этому процессу, ведет всегда к выделению именно этого минерала. Дальнейшее обогащение и превращение в породы содержащие сильвин и каинит, происходят лишь вследствие перемещений соляного бассейна или путем частичного выщелачивания, происходящего много позже образования соляной залежи и ее включений.

Калийное месторождение верхнего Эльзаса

Калийное месторождение верхнего Эльзаса относится к среднему олигоцену, имеет таким образом примерно тот же возраст, что и среднегерманские бурые угли. По количеству запасов Эльзасское калийное месторождение несравнимо с северогерманскими, но самые соли весьма ценны. Они состоят по преимуществу из сильвинитов, не требующих специальной обработки (отделение магнезии от калия) и частично залегают на небольшой глубине. Этим объясняется то, что добыча в Эльзасе по отношению к запасам весьма значительна. Количественное распределение вывоза в северную Америку распределено между Германией и Францией в отношении $^2/_3$ и $^1/_3$. Эльзасская калийная соль распределяется между двумя залежами, включенными в мощном перемежающемся наслоении в соли и глине. Нижняя залежь расположена на юге, примерно на глубине 280 *м* и погружается к северу до 750 *м*. Мощность ее равна 3,5 *м*. Она состоит из сильвинита (каменная соль и сильвин) с 22% чистого калия против 8—12% среднего содержания его в немецких калийных солях. Верхняя залежь зачастую состоит из чистого сильвина и содержание чи-

стого калия в ней достигает в этих случаях 30%. Она расположена в 20 *м* над нижней залежью и имеет всего 1 *м* мощности. В восточной, отделенной провалом, имеющим форму рва, части всего калийного месторождения верхняя залежь отсутствует, вследствие чего ее нет и в небольшом участке калийной залежи, переходящей у Бугингена на территорию Германии. Запасы эльзасского калия оцениваются в размерах в 1,8 млрд. *т* сырцовой соли.

Калийное месторождение Испании

Соляные породы Кардона и Сурии в бассейне Эбро относятся к нижнему олигоцену и значит лишь немногим старше, чем Верхнеэльзасское месторождение. Они содержат на значительном протяжении многочисленные, в большинстве случаев маломощные пласты сильвинита в верхней части и карналитовые породы в нижней. Двумя большими седловинами соль достигает поверхности, выемка которой уже давно здесь ведется открытыми разработками (климат это позволяет). Соляной шток Кардоны содержит только каменную соль. Однако близ Сурии в соляном штоке и в глубже расположенных его отрогах были обнаружены запасы калийной соли в количестве, годном для разработки.

Более незначительные калийные месторождения в Польше

Калийные соли встречаются также в солях цехштейна Вапно, в Иноврацлаве (Гогензальца) и в Шубине. Эти места должны рассмат-

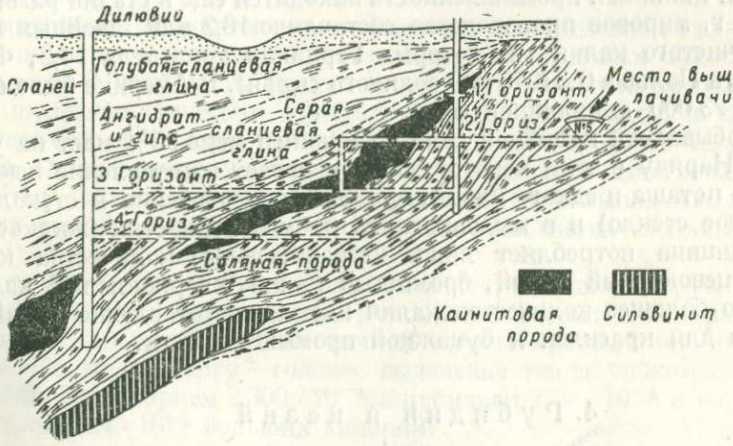


Рис. 40. Разрез через калийное месторождение Калусца (по Шлезингеру).

риваться как отдельный восточный бассейн северогерманского цехштейновского соленого моря, образующий до известной степени мост к месторождениям Соликамска. Калийные соли однако из этого месторождения не добываются, так как соляные копи Иноврацлавы затоплены. В Вапно и Шубине соль и ее включения калия известны только по бурению. Близ Шубина соль залегала на глубине 1 636—2 149 *м*.

Незначительное скопление калия имеет место в миоценовых соляных горах восточногалицийского предгорья Карпат. Серия соляной глины и пластов каменной соли мощностью в 100 *м* содержит 3 горизонта калиевых залежей, в которые калийная соль вдается в виде линзообразных масс то разбухающих, то снова выклинивающихся. Близ Калутца верхняя залежь сильвинита достигает до 4 *м* мощности, средняя залежь местами каинитна и карналитна имеет мощность 6—18 *м*. Нижняя достигает 12 *м* мощности и состоит снова из сильвинита (рис. 40). Разработка их ведется уже в течение многих десятилетий, однако добыча менее значительна, чем добыча одной из более значительных калийных копей Германии.

Мировая продукция калия

Калийное производство достигло своего апогея в 1922 г. Сырой соли добывалось в Германии 13 млн. *т* с средним содержанием чистого калия (K_2O—эквивалент) примерно в 10%, а в Эльзасе 1,3 млн. *т* соляного сырья с 0,2 млн. *т* чистого калия. Добыча Германии после этого немного понизилась, так как добыча калия была ограничена действием запретительного закона. Добыча Эльзаса благодаря открытию новых шахт поднялась в 1925 г. до 1,9 млн. *т* (0,3 млн. чистого калия). Добыча Америки составляла в 1921—1925 годах лишь 23 000—50 000 *т* соляного сырья и не имеет таким образом для мирового хозяйства никакого значения. В 1927 г. Соединенные Штаты были вынуждены импортировать 6-кратное количество своей продукции. В Испании калийная промышленность находится еще в стадии развития. В 1927 г. мировое производство составляло 18,2 млн. двойных центнеров чистого калия, из которых Германия произвела 14,2, Франция 0,7, а Польша 0,3 (270 000 соляного сырья). В Америке было снова добыто 23 000 *т* калийной соли.

Из добываемой калийной соли по крайней мере 95% идет на удобрение. Наряду с этим некоторую роль играет изготовление искусственного поташа и едкого калия, применяемых особенно в стекольной (калийное стекло) и в мыловаренной промышленностях (жидкое мыло). Медицина потребляет лишь незначительные количества калия (марганцевокислый калий, бромистый калий, хлорнокислый калий). Немного большее количество калия идет на изготовление калийных квасцов для красилен и бумажной промышленности.

4. Рубидий и цезий

Оба эти элемента благодаря их тесному химическому родству с калием в природе почти нигде не встречаются. Они «скрыты» в естественных соединениях калия (ср. стр. 44). Соответственно с этим вообще не существует месторождений рубидия и цезия, а рубидий не имеет даже самостоятельного естественного соединения. Из соединений цезия мы знаем лишь один минерал цезия, называемый «поллукс» ($4CsAl(SiO_3)_2 H_2SiO_3$), причем и этот единственный минерал встречается чрезвычайно редко. Он находился лишь как величайшая редкость на острове Эльба и в штате Майна и содержал 30% Cs_2O.

В воде океана рубидий был обнаружен в различных формах как в северных морях (Северное полярное море, Белое море, Балтийское море), так и в южных (Красное море). Содержание рубидия никогда не превышало 0,04% содержания раствора, а соотношение Na:Rb = =90:1 повидимому не колеблется. Следует отметить, что все анализы, обнаруживавшие Rb, выявляли K в количествах, меньших его среднего содержания. Причина этого кроется в том, что лишь при низких содержаниях K присутствие обоих столь близко родственных элементов K и Rb может быть надежно определено и выявлено в отдельности по отношению к каждому.

С другой стороны, Rb и Cs могут быть снова установлены и разделены там, где K, а с ним и Rb и Cs сконцентрированы в значительном количестве. Эти элементы содержатся с стасфуртском карналите, а также в сильвине и лангбейните (по 0,015—0,037 Rb).

Причина того что Rb и Cs всегда скрыты в калийных солях, а не в натриевых, кроется в тесном соотношении радиусов ионов (Na 0,98, а K 1,33, Rb 1,49, Cs 1,65). Более значительная разница между K и Cs объясняет распространение самостоятельного минерала цезия. В северогерманских калийных фабриках добывается, пожалуй, совокупность незначительного количества этих элементов, употребляемых для приготовления реактивов. С точки зрения техники оба элемента до сих пор не имеют цены, так как не существует применения, оправдывающего значительную стоимость их добычи.

Чрезвычайно интересным фактом с точки зрения геохимии является распространение Rb и Cs в минерале лития—лепидолите, содержащем до 0,5% Rb.

Геохимия обоих элементов может быть охарактеризована так: они полностью скрыты в главной кристаллизации в калийных силикатах кислых магм. В остаточной кристаллизации они несколько сосредоточены в пневматолитическом минерале лития—лепидолите, а цезий в качестве большой редкости в самостоятельном минерале цезия—поллуксе. Они полностью соединяются с калием при выветривании, а в богатых калием растворах выветривания и в выпадающих из последних осадках, могут быть обнаружены лишь незначительные их следы.

Следует упомянуть еще о том важном факте, что калий и рубидий, согласно последним исследованиям, являются весьма слабо радиоактивными. Радиоактивность во всяком случае чрезвычайно незначительна. По Кенигсбергу[1] годовое выделение тепла ураном составляет $7900 \cdot 10^{-4}$, торием $2300 \cdot 10^{-4}$, а рубидием $2{,}38 \cdot 10^{-4}$ и калием даже только $1{,}24 \cdot 10^{-4}$ больших калорий.

5. Бериллий

Элемент бериллий (обозначаемый в англо-американской литературе вследствие сладковатого вкуса его солей также Glucinium, Gl) представляет собой элемент, проявляющий редкое постоянство с геохимической точки зрения его происхождения. Его находят только в остаточных магмах и реже в остаточных эксгаляциях силикатных

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

пород, богатых кремнекислотой, т. е. в пегматитах. Это свойство присуще ему, как и обоим соседним с ним элементам, одновалентному литию и трехвалентному бору. Причина этого явления кроется в незначительном атомном объеме, препятствующем вхождению в силикаты магния и кальция в виде изоморфной смеси.

Таким образом бериллий полностью исключен из первичной и главной кристаллизаций. Помимо чрезвычайно редкого бората бериллия гамбергита $Be_2(OH)BO_3$, в природе встречаются силикаты, алюминаты и алюмисиликаты бериллия: хризоберилл $BeAl_2O_4$, фенакит Be_2SiO_4 и берилл $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Все эти минералы бериллия почти не поддаются разложению вследствие выветривания и поэтому сохраняются в нерастворенных остатках горных пород. Частично они являются весьма изысканными драгоценными камнями, нередко встречаемыми в россыпях драгоценных камней (ср. стр. 80). Судьба незначительных следов бериллия, все же переходящих постепенно в раствор, неизвестна. Весьма вероятно, что они скрыты в растворимых магнезиальных солях в виде крохотных примесей.

В качестве мест нахождения этого элемента до сих пор известны лишь различные месторождения, разрабатываемые в целях добычи драгоценных камней. Совершенно прозрачный берилл, окрашенный незначительным содержанием хрома, представляет собой изумруд, один из самых дорого расцениваемых драгоценных камней. Довольно дорого расценивается и бледноголубой прозрачный аквамарин. Фенакит находят на Урале вместе с изумрудом. Из весьма детального описания этого месторождения, данного А. Ферсманом[1] видно, что здесь силикаты бериллия находятся в пегматите, пронизывающем бедный кремневой кислотой серпентин, которому он отдал часть кремнекислоты, вследствие чего сам десилифицирован. Этим вероятно объясняется довольно редкое нахождение ортосиликатов в минеральных парагенезисах, вообще богатых кремнекислотой остаточных магм. Хризоберилл находится в богатых драгоценными камнями пегматитах в Minac Герес в Бразилии, а его разновидность александрит — в россыпях драгоценных камней Цейлона и в россыпях оловянного камня в Тасмании. Египетский изумруд сопровождается турмалином, как и бразильский аквамарин, а изумруд Северной Каролины имеет спутником минерал лития — сподумен.

Исключение из обычного вида распространения представляет собой изумруд Колумбии, интересные месторождения которого описаны недавно Келлнером[2]. Здесь алюмосиликат бериллия находят в узких жилах и в вкрапленностях в сравнительно молодом, принадлежащем меловой формации глинистом сланце вместе с известковым и плавиковым шпатом.

Таким образом мы здесь имеем дело не с пегматитовым и не с пневматолитическим как большинство оловянных руд, а с гидротермальным месторождением. Однако по местным условиям можно с полной достоверностью установить, что и здесь растворы, перенесшие этот бериллий, исходили из гранита.

В последнее время пытаются ввести бериллий в современную за-

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

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

водскую промышленность легких металлов. Металл бериллия обладает многими ценными качествами. Он является одним из самых стойких на воздухе легких металлов. Его удельный вес 1,85 лишь немногим больше удельного веса магнезия (1,75) и намного меньше алюминия (2,56). Пегматиты, содержащие берилл, имеют очень широкое распространение. Минерал включен в нем в виде кристаллов толщиной в человеческую руку и длиной в 2 *м*. Поэтому, если со стороны промышленности легких металлов появится спрос на бериллий, то он сможет быть легко покрыт путем разработки берилл-содержащих пегматитов. Относительное распространение бериллия составляет всего 0,0005%. Нужно принять во внимание, что берилл всегда тесно связан с полевым шпатом и что его удельный вес почти такой же, как и полевого шпата, вследствие чего разделение этих минералов при помощи обогащений трудно осуществимо. Берилл содержит всего 14% BeO, равного 5% металлического бериллия, выделения которого по крайней мере столь же трудно, как и выделение металлического алюминия из бокситов.

6. Магний

Геохимическая роль магния коренным образом отличается от роли щелочей. Хотя Mg является также элементом главной кристаллизации в силикатной оболочке, на что указывает его относительное распространение, составляющее 2,08% известной нам литосферы, но выкристаллизация силикатов магния всегда предшествует выкристаллизации силикатов щелочей и как общее правило происходит всегда почти вместе с силикатами окислов железа, обладающих далеко ведущей изоморфностью с силикатами магния. Радиус ионов Mg равен 0,78, двухвалентного железа 0,83 Å. Магний участвует в довольно значительной степени в первичной кристаллизации в виде аллюмината (шпинель) и в качестве граната (альмандин и пироп). На основании этого можно предполагать присутствие магния в форме шпинели также в окислосульфидной оболочке.

Во время первых фаз главной кристаллизации в первую очередь образуется ортосиликат магния (оливин) с различным, иногда довольно значительным содержанием железа (гортоналит). Кристаллы оливина погружаются в глубину и снова плавятся, вследствие чего образуется скопление магмы более бедной кремнекислотой и богатой магнием и железом. Это обусловливает образование оболочки Si ma. В больших глубинах Si ma вероятно затвердевает сразу, образуя эклогит (ср. стр. 26), или превращается в эклогит уже после затвердения. Части, снова поднимаемые вследствие тектонических передвижений между глыбами зоны Sal, образуют ультраосновные изверженные породы, серпентины, перидотиты и пироксениты.

Так как средний состав больших масс извергаемой магмы содержит больше кремнекислоты, чем нужно для образования ортосиликатов, то вследствие выделения и опускания оливина в магме происходит обогащение кремнекислоты. Это приводит к выделению метасиликатов, встречаемых нами в основных породах в чистом виде, или в смеси с еще неуспевшим опуститься оливином. Метасиликат магния также воспринимает большое количество силиката окисла железа, образуя изо-

морфную смесь, но чаще всего он образует двойную соль с метасиликатом кальция. Образуется диопсид и его многочисленные разновидности, имеющие общее название «авгиты». Вследствие содержания железа авгиты образуют главную массу «окрашенных» составных частей породы. Если содержащиеся в магме легко улетучивающиеся составные части, в особенности водяной пар, не находят выхода, то содержащий железо CaMg метасиликат выкристаллизовывается в виде «роговой обманки», воспринимая при этом всегда небольшую часть Al. В авгитах главной кристаллизации часто можно также установить присутствие алюминия, но преждде всего ими воспринимается вся остаточная TiO_2, не имевшая возможности отделиться от материнской магмы в период первичной кристаллизации.

Выделение сначала ортосиликата магния в виде оливина, а затем метасиликата кальция-магния в виде авгита и роговой обманки продолжается до тех пор, пока химический состав магмы соответствует таковому полевых шпатов (возможно некоторым избытком свободной кремнекислоты). Непосредственно перед этим выделяется остаток магния в виде калийномагнезиального алюмосиликата—биотита, который, как правило, не может быть отделен силой тяжести как и роговая обманка. Породы, содержащие кварц и полевые шпаты, содержат в качестве окрашенной составной части в большинстве случаев только биотит или роговую обманку.

В период кристаллизации полевого шпата и кварца выделения магния не происходит. Поэтому весь остаток магния, имеющийся еще в магме, должен принять участие в остаточной кристаллизации. Силикаты магния находятся лишь изредка в пегматитах, чаще в последних можно встретить фосфаты магния. Магний так же, как и Ca и Fe легче всего соединяется с углекислотой, содержащейся в большом количестве в сильно летучих остатках магмы. Легкая растворимость этих карбонатов обусловливает то обстоятельство, что они собираются в водных растворах лишь после конденсации водяного пара. Привнос магния в окружающие породы во время пневматолитической фазы выноса легко улетучивающихся составных частей встречается довольно редко. Привнос магния при помощи гидротермальных, а в большинстве случаев даже ярко выраженных апомагматических гидротермальных растворов очень распространен. Доломитизацию известняка, а в крайних случаях превращение известняка, переходящего через доломитовую ступень ($CaCO_3 \cdot MCO_3$) в чистый магнезит, мы находим в различных местах. Количество анкеритовых слоев (анкерит $CaCO_3$ (MgFe Mn) CO_3), содержащих и не содержащих руд тяжелых металлов, колоссально.

При выветривании силикатов в большинстве случаев сначала образуется гидросиликат магния, т. е. ортосиликат, оливин, очень быстро переходит в соответствующий гидросиликат (серпентин). Часто при полном охлаждении, когда капиллярная вода может со всех сторон проникнуть в трещины и щели между и в зернах оливина, серпентизация оливиновых пород происходит даже уже на глубине. Таким образом процесс серпентизации родственен процессу выветривания, однако этот процесс не связан с границей литосферы и атмосферы.

Собственно поверхностное выветривание соединяет в большинстве случаев через промежуточную ступень гидросиликатов тотчас же весь

магний с углекислотой, содержащейся в атмосфере, вернее в дождевой воде. Так как чистый $MgCO_3$ довольно трудно растворим, то очень часто в трещинах и щелях выветренных пород происходит вторичное выделение карбоната магния. В верхних частях большинства серпентиновых масс горная порода совершенно пронизана артериями и жилами белого, чрезвычайно мелкокристаллического магнезита, который повидимому выделился в первый момент коллоидально в форме $MgH_2(CO_3)_2$, однако затем тотчас же выкристаллизовался и получил поэтому название гельмагнезита. Он образуется от распада самых верхних частей горных пород, снова временно выделившись в трещинах немного глубже залегающего, еще мало распавшегося серпентина.

Образование гельмагнезита представляет собой лишь временную фазу. Вскоре весь магний растворяется. Уже в озерах засушливых областей обычно доломит мало выделяется и в большинстве случаев в состав солей входит сульфат магния. В усыхающей морской воде после выделения сульфата (кизерит $MgSO_4$) остается значительное содержание $MgCl_2$, который в результате выпадает в карналите в виде двойной соли с калием или же частично остается в растворе в виде гигроскопического естественного конечного рассола магния. По закону действия масс большие количества конечных рассолов с высокой концентрацией ионов магния могут вместе с известняком превратиться в доломит. Доломитизация коралловых рифов в тропических морях является важным и очень распространенным процессом. В настоящее время еще неизвестно, возможна ли кроме доломитизации и доломитоседиментации еще и магнетизация и магнесидиментация. В Манчжурии магнезиты находятся в форме растянутых в длину пластов, которые рассматриваются или как осадочные[1] породы, или как метасоматические превращения пластов известняка.

По техническому значению следует среди месторождений магния различать две группы: одни месторождения служат для добычи элемента и его соединений, другие—для добычи углекислого магния, для получения из него огнеупорного материала, т. е. «месторождения магнезита». Конечно из магнезита можно получить и другие соединения магния и металл магния, что и делается попутно. Однако для этих целей из остаточных рассолов магния калийных фабрик этот элемент можно получить совсем даром. Удаление остаточных рассолов, ввиду ядовитого действия, оказываемого солями магния в более высокой концентрации на животных и растения, представляет собой трудный и дорогой процесс. Таким образом каждая новая возможность получения из остаточных рассолов магния или соединений магния, не только не вызывает расходов по получению сырья, но дает даже некоторую экономию. Поэтому месторождения магния первой группы идентичны с калийными месторождениями, в которых всегда налицо имеется карналит ($KMgCl_3$) или кизеритовая твердая соль ($MgSO_4 \cdot H_2O + NaCl$). Даже если все увеличивающееся в настоящее время применение магнезиальной лигатуры в технике легких металлов еще возросло бы, то и тогда еще долго не было бы недостатка в сырье. Поэтому ниже будут описаны только «месторождения магнезита».

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

Встречаются два рода месторождений магнезита, а именно залежи гельмагнезита и залежи шпатового магнезита.

Гельмагнезиты находятся почти везде там, где серпентиновые массы в областях глубокого выветривания и незначительного сноса достигают поверхности земли, для разработки же они годны лишь в отдельных случаях. Годность к разработке достигается или тем, что магнезит пронизывает породу настолько тесной сетью сильно разветвляющихся трещин, что в промежутках остаются только остатки серпентина и можно добыть всю массу и затем рассортировать ее, или же это достигается концентрацией магнезита в отдельных более значительных по мощности трещинах, благодаря чему можно разрабатывать отдельные магнезитовые трещины как рудные жилы. О залежах второго типа иногда утверждали, что они образованы не содержащей углекислоту дождевой водой, а содержащими углекислоту термальными водами, поднимающимися снизу. Последний род образования конечно возможен, но в общем невероятно, что в таком случае образовались бы магнезитные жилы, не загрязненные сульфидной рудой, окисью железа и т. п. В обоих случаях кварц может пропитать магнезит до непригодного состояния.

Наиболее значительными с хозяйственной точки зрения залежами гельмагнезита в настоящее время являются залежи на острове Euböa, находящиеся в бесчисленных местах выхода серпентина длиной в 18 *км* и шириной от 5 до 7 *км*. В большинстве случаев они представляют собой заполнения трещин, достигающие от 1,3 до 1,7 *м* мощности. Круш[1] в качестве результата большой средней пробы дает 94,46% $MgCO_3$, 4,4%$CaCO_3$, 0,08%F_2O_3, 0,52% SiO_2 и 0,54% H_2O. Однако встречаются и разновидности с 99%$MgCO_3$. Добыча магнезита на Euböa составляла в 1916 г. 223 500 *т*. После военной конъюнктуры она снова незначительно упала. Наиболее важные месторождения находятся близ Мантуди, Лимни и Дафропотамоса.

Значительные месторождения гельмагнезита находятся также в Калифорнии, однако годовая продукция составляет здесь всего 20—25 000 *т* гашеного каустика и 3 000 *т* обожженного магнезита.

Другие месторождения гельмагнезита, недостаточно нами еще оцененные, находятся в Македонии, особенно близ Кайотшали. Здесь магнезит образует мощные жилы в серпентине, в то время как восточнее Кран-Магалы он обладает сетчатым строением, благодаря чему он может добываться открытыми разработками.

Часть месторождения магнезита на Урале относится также к гельмагнезитам. В Германии жилоподобные скопления магнезита в серпентине известны близ Баумгартена и близ Цобтена в Силезии, а сетчатообразно распределенные магнезитовые прожилки незначительной мощности добывались попутно в виде побочного продукта в шахтах никелевых руд Франкенштейна.

Шпатовые магнезиты возникли благодаря превращению известняка при соединении с богатыми магнием гидротермальными остаточными растворами магматического происхождения. Они широко распростра-

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

нены в определенном известковом горизонте северо и юго-восточных Альп. Именно вследствие этой определенности их постоянно относили к осадочным отложениям; однако то обстоятельство, что магнезиты в штокообразных массах встречаются в известняке и что эти магнезитовые штоки постепенно переходят в известняк говорит о метосоматическом их возникновении. Особено интересно то, что в магнезитовых массах часто встречаются сульфидные руды, по преимуществу железа и меди, а также и те же самые блеклые руды (фальэрц), образующие анкеритовые меднорудные жилы близ Миттерберга в Зальцбурге и близ Китцбюхеля в Тироле. Нужно указать на то, что благодаря большой растворимости $CaCO_3$, инфильтрационные воды выщелачивают кальций из содержащего магний известняка и могут относительно обогатить его карбонатом магния. Однако еще не доказано, что таким путем, переходя через доломит, может образоваться магнезит. Наиболее важные месторождения этого рода находятся в восточных Альпах, и главным образом в зоне грауваккоВ, являющейся отложением молодого палеозойского возраста. Наиболее значительные залежи находятся на севере Фейтша в Штейермарке и на юге Радентейна в Кернтене. Магнезиты Фейтша, как и другие залежи северных Альп, образуют большие линзы в палеозойских, сильно измененных давлением, глинистых сланцах, в которых были частично найдены ископаемые, относящиеся по возрасту к карбону. Предполагают, что в этих сланцах прежде определенный горизонт был занят залежью известняка, которая разорвалась при образовании альпийской складчатости на отдельные, подвергшиеся давлению, линзообразные части. Впоследствии поднимающимися растворами этот известняк был доломитизирован и затем магнетизирован. В магнезите еще часто находятся остатки доломита. Напротив того остатки извести здесь в северных Альпах более не обнаруживаются. Поэтому Мор[1] и предполагает, что превращение произошло б е з п р и в н о с а магния путем выщелачивания извести из доломитизированного известняка, и представляет собой таким образом один из многих «процессов, экономящих» пространство», наблюдаемых всегда при метаморфизме горных пород и заключающихся в удалении наиболее легко растворимого материала. Магнезиты очень часто сопровождаются гидросиликатом магния, тальком и алюмогидросиликатом магния румпфитом. При образовании этих минералов привнос магния (из горячих источников или соседнего магнезита) несомненен. Богатая кремнекислотой порода дала тальк, богатая глиной—румпфит. Своеобразными и характерными для североальпийских метаморфических залежей магнезита являются так называемые пинолитные магнезиты. Они представляют собой горные породы, состоящие из тесно сдвинутых плоских кристаллов магнезита, которые по своей величине превышают кристаллы находящиеся в линзах. Между ними (магнезитами) тонкими линиями тянется богатый графитом черный глинистый сланец. Они возникли благодаря выкристаллизации чистого $MgCO_3$ в когда-то загрязненном глинистым углем известковом сланце. Североальпийские магнезиты простираются от Земмеринга через Фейтш и Трибен до Динтена в Зальцбурге.

[1] M o h r. Zur Entstehungsfrage der alpinen Spatmagnesite. Tscherm. Mitt, S. 137, 1925.

Радентейнерские магнезиты находятся в виде неопределенно ограниченных зон в известняке и переходят постепенно через промежуточную ступень доломита в этот известняк.

К востоку магнезитовая зона северных Альп переходит в Карпаты. Близ Лубенца в области Гемер (Gömör) этот минерал разрабатывается открытыми разработками на высоте в 60 *м*; магнезит встречается также и близ Иолсвы, однако добыча в этой области составляет лишь 25—30 000 *m*, в то время как таковая достигала в Австрии в благоприятные года 425 000 *m*.

Временное значение приобретало и месторождение магнезита Kvickjock в Норботтене в Швеции. По Свенониусу[1] это месторождение образует линзы в хлоритовых и анфиболовых сланцах и заключает в себе доломитовые участки. Здесь несомненно имели место образования, подобные Фейтшским, относящиеся хотя к более древнему периоду или более высокой степени метаморфизации.

Шпатовые магнезиты составляют часть встречающихся в СССР месторождений магния. В Златоустовском районе они залегают в доломитовом известняке нижнего девона, а в Свердловском они встречаются в таком громадном количестве, что они могли бы длительное время покрывать мировую потребность. Особенно высоким качеством они отличаются в Уфимском районе.

К шаптовому магнезиту принадлежат величайшие месторождения магнезита Соединенных Штатов, встречающиеся вместе с серпентином в виде мраморообразных масс и особенно распространенные в районе Стивенса в штате Вашингтон. В Канаде магнезит добывается в округе Гренвиль в провинции Квебек.

Магнезит в небольшой части употребляется для производства чистой углекислоты при помощи обжига и главным образом в керамическом производстве. Искусственный мрамор, ксилолит, и магнезитовый цемент изготовляются из обожженного магнезита; в высшей степени огнеупорные кирпичи производятся из пережженного спекшегося магнезита, в котором MgO выкристаллизовалось в микроскопические зернышки периклаза. Спекшийся магнезит тем огнеупорнее, чем чище сырой материал, из которого он изготовлен. Что касается огнеупорного материала в железной промышленности, то предпочтение отдается магнезиту, содержащему железо, встречающемуся в довольно значительных количествах в месторождениях восточных Альп. Наиболее желательным содержанием железа считается 6—7% $FeCO_3$. К свободным от железа гельмагнезитам примешивается иногда даже Fe_2O_3 в форме ржавожелезистых продуктов разложения серпентина. Мировое производство магнезита составляло в 1913 г. 551 000 *m* и упало в 1924 г. до 378 000 *m*. Из этого количества до мировой войны Австро-Венгрия производила $^4/_5$, а после нее примерно половину. Америка добывает в последнее время $^1/_4$, а Греция $^1/_7$ часть мировой продукции.

7. Кальций

Геохимическая роль кальция очень сходна с ролью магния, поскольку кальций также представляет собой одну из важнейших со-

[1] Svenonius., Forskningsresor i Kvikkjokks Fjälltrakter. Sver. Geol. Undersök, Ser. C. N. 146.

ставных частей главной кристаллизации в силикатной оболочке. Кальций обладает большей склонностью к Sima, чем к Sal. Однако он является не столь ярко выраженным основным элементом как магний. В ультраосновных магмах он сильно отступает на задний план. В основных же и средних магмах он распространен, встречаясь как в окрашенных составных частях пород (авгит—роговая обманка), так и в полевом шпате. В последнем случае он связан с анортитовой частью известковонатровых полевых шпатов. Распределение содержания извести в порядковом ряду горных пород от норита и габбро (и их модификаций, образовавшихся при излияниях базальтов и диабазов) и выше диорита до сиенита вполне закономерно. В высоко основных породах полевой шпат очень богат известью; окрашенные составные части в норите представляют собой еще чистые железо-магнезиальные силикаты, а в габбро богатые магнием, однако содержащие известь пироксены. Чем выше становится содержание кремнекислоты, а одновременно с этим содержание щелочей, тем незначительнее становится *содержание извести в полевых шпатах и тем выше содержание извести* в окрашенных составных частях.

В пневматолитических ассоциациях минералов кальций подобно магнию играет второстепенную роль. Встречается он там в виде минерала флюорита (фтористый кальций). В довольно редко встречающемся пневматолитическом минерале датолите мы имеем боросиликат кальция, а в более распространенном аксините — алюмоборосиликат кальция. Кальций снова весьма распространен в ряду минералов гидротермального происхождения.

В форме известкового шпата кальций широко известен, однако при этом никогда точно не известно, получает ли он свой кальций из магматогенных растворов или из окружающей породы.

Крайне замечательно то обстоятельство, что в некоторых метеоритах как редкость встречается сульфид кальция (олдамит). Ввиду этого вполне возможно, что кальций при своей незначительной халькофильности (ср. стр. 21) также содержится в сульфидноокислой оболочке, переходя быть может из этой оболочки даже немного в железное ядро. При выветривании известь всех силикатов превращается тотчас же в растворимую двууглекислую соль кальция. Из этой соли как только парциальное давление углекислоты в растворе настолько уменьшается, что может произойти разложение $CaH_2(CO_3)_2$ в $CaCO_3+H_2CO_3$; очень легко выкристаллизовывается карбонат кальция ($CaCO_3$). Выделение известкового шпата из растворов выветривания мы находим почти в каждом кубическом метре, задетых атмосферными агентами горных пород. Постоянная смена выпадения повторным растворением образует, в зависимости от имеющейся в распоряжении углекислоты, множество явлений в геологии, как-то: образование лессовых конкреций, образование сталактитов, известкового туфа и т. п. В материковых засушливых областях углекислая известь выделяется в высыхающих бассейнах. Это явление известно нам по своего рода выпаривающим «сковородкам», в которых выпадает известь в пустыне Калахари, а в ископаемом состоянии,—по спекающейся извести и пресноводной извести в отложениях пермской эпохи.

Уже с древнейших геологических времен органические существа ввиду легкой растворимости и вторичному выделению углекислой

извести пользовались ею для создания себе защитного панцыря. Позвоночные же животные пользовались для этой же цели фосфорнокислой известью, образующейся из извести поглощенного ими карбоната кальция. Из низших представителей животного царства помимо кораллов, морских ежей и раковин до улиток и до головоногих моллюсков мы находим животных, выделяющих в течение своей жизни значительные количества $CaCO_3$, часто превышающие вес их тела в стократном, а у кораллов в многотысячном размере. Из растений лишь низшие известковые водоросли принимают активное участие в процессе повторного выпадения кальция, содержащегося в растворах выветривания. Растения высшего порядка, образуя целлюлозу и лигнит, получают необходимый им для организма материал, независимо от минерального содержания питательных растворов.

Колоссальное стремление живой материи к заполнению всего пригодного для жизни пространства обусловливает то, что раз возникшая на земле жизнь превратила почти без всякого исключения неорганическое выпадение извести в органическое. Особенно ярко, за редким исключением, оно проявляется в море. Фораминиферовый мел, литотамниевые известняки, коралловые и мшанковые известняки и эхинодермотовые известняки, и всевозможные виды устричных банок во всех формациях представляют собой органические образования. Мы не можем еще решить вопроса, выделился ли в образованных из известкового ила породах (пластинчатый известняк) из нечистых известняков (мергели, глинистые мергели и т. д.) мельчайший известковый ил неорганическим путем, или же он образовался из растертых в мельчайший порошок органических частиц. Это тем более невозможно, что мелкозернистые известковые массы становятся очень быстро вследствие очень легкого растворного обмена мелкокристаллическими. При этом нежнейшие органические структуры пропадают. При давлении и значительном нагревании возникают кристаллические известняки и мраморы, благодаря чему мы совершенно не знаем, возникли ли более древние, метаморфизированные слои органическим или неорганическим путем.

Во всяком случае неорганическое выделение извести существует. В усыхающих морских бассейнах наступление последнего мы наблюдаем в большинстве случаев непосредственно перед началом выделения соли. При этом вследствие сильного возрастания давления растворов ионов магния всегда образуется доломит.

В водах с высокой концентрацией солей ион углекислоты, имея свободный выход в атмосферу, не может удержаться. Начиная с известной степени концентрации CO_3 начинает удерживаться благодаря тому, что идет для образования $CaCO_3$. Кальций выделяется в виде сульфата, в большинстве случаев в виде ангидрита, благодаря высокому напряжению раствора. Лишь позднее при соприкосновении со свежей водой и лишь при умеренном давлении налегающих слоев образуется (ср. стр. 90) гипс. Последний остаток кальция переходит непосредственно перед выделением хлористого натрия, а частично и во время последнего в сложный Ca-Mg-K-сульфат-полигалит.

Описание отдельных «месторождений кальция» выходит за рамки этой книги. Естественно, что из всех минералов кальция в технике применяется почти исключительно лишь углекислая известь. В ко-

нечном счете углекислый кальций является не чем иным, как образованной из углекислого кальция окисью кальция и гидратом окиси кальция, другими словами добытой из известняка гашеной или негашеной известью. Кальций применяется либо в виде цементного раствора, затвердевающего при соприкосновении с углекислотой воздуха, либо в виде образованных в цементных печах силикатов. Применяется он также в виде дешевого реактива для образования кислот в дефекационной грязи в сахарном производстве и во многих других химических процессах. При металлургических процессах часто добавляется необожженная известь, так как температура процесса, в котором окись кальция должна принять участие, настолько высока, что без этого добавления произошло бы разложение карбоната. Таким образом в доменные печи для образования шлака вполне достаточно добавить углекислую известь. Технически наряду с известняком применяется только гипс.

Применение гипса основано не на химическом его превращении, а исключительно на отдаче кристаллизационной воды при обжиге и вторичном поглощении последней при схватывании. Химически гипс действует только в качестве удобрителя, превращая карбонаты щелочей в сульфаты. При этом особенно важно закрепление летучего карбоната аммония в виде сульфата последнего. Однако описание распространенных в очень большом количестве месторождений гипса не входит в план нашей книги. Они всегда встречаются в пластах, отложившихся в засушливом климате в мелких морских бассейнах. Поэтому гипс встречается обычно вместе с месторождениями каменной соли, тем не менее известны также случаи, в которых образование гипса еще продолжается, в то время как образование каменной соли, наступающее лишь при дальнейшей концентрации морской воды, более не происходит. Этот случай имеет место например в месторождении гипса Нейланда в Силезии и главным образом в знаменитом месторождении «Парижский гипс» Монмартра. Важными гипсовыми месторождениями Германии являются «Гипсовые шляпы» соляных месторождений цехштейна (ср. стр. 112). Сюда же относятся большие гипсовые холмы Люнебурга, Зегеберга, Любтеена и Шперенберга, возвышающиеся над равниной.

Карбонат кальция подразделяется петрографически в зависимости от чистоты, рода загрязнения и по структуре на следующие сорта: обыкновенный известняк со сплошной структурой и содержащий менее 5—10% загрязнения; известковый мергель с содержанием до 15% глины и мелкого песка; мергель с содержанием глины до 30%; глиняный мергель с глинистой массой в извести до 75%. Кремневая известь содержит много SiO_2, железистая известь много $FeCO_3$, а доломитовые извести много $MgCO_3$. Травертин представляет собой осадившуюся из источников высоко пористую известковую массу. Как известно, мел состоит из рыхлого скопления микроскопических известковых скелетов, преимущественно фораминифер. Озерный мел образуется в пресноводных озерах из рыхлых скоплений тонких известковых корок, осаждающихся на водяных растениях и снова вскоре от них отделяющихся. Мел должен в случае его обжигания предварительно спрессовываться в форму кирпича. Однако часто имеют в виду использовать пористую структуру мела, применяя например мел в качестве

фильтрационного материала. Если доломитовые известняки выветриваются, то $CaCO_3$ растворяется быстрей, чем $CaMg(CO_3)$. Поэтому на поверхности доломитовых известняков остается часто рыхлый осадок довольно чистого доломита, так называемая доломитовая зола.

Большинство сортов мрамора представляет собой кристаллические известняки. Очень важную разновидность известняка в отношении структуры представляет собой литографский камень с плитообразной делимостью и с чрезвычайно мелким и равномерным зерном диаметром от 0,001 до 0,009 *мм*. Он добывается большими каменоломнями в окрестностях Зальцгофа в западной Баварии. Изготовляемые из него пластинки рассылаются по всему свету. Что касается добычи известняка для производства обожженной извести, то в данном случае решающим моментом является вопрос спроса и стоимости фрахта.

При добыче извести для изготовления цемента надо быть более разборчивым. Теоретически из каждого бедного Mg и Fe известняка, содержащего более 60—65% $CaCO_3$, можно получить портландский цемент, добавив к извести при обжиге соответствующий материал. Несмотря на это для цементной промышленности стараются всегда найти наиболее удачные участки, известь которых требует меньше добавочных материалов для получения хорошего цемента или же такие участки, где необходимый добавочный для извести материал находится поблизости. Месторождения извести для цементной промышленности расположены в Германии вблизи Мюнстера и Оппельна. Особенно славится весьма пригодная для цемента портландская известь в Англии, в честь которой, изготовляемый путем искусственной смеси цемент называется «портландским цементом». Известняк с 60—76% $CaCO_3$ и с благоприятным составом остатка, из которого цемент может быть выжжен без добавки соответствующих материалов, дает как известно так называемый романский цемент. При 78—90% часто возникает настолько большое количество силикатов, что полученная из этой извести обожженная известь может затвердевать под водой (гидравлическая известь).

Количество известняка, применяемое для строительных целей в виде известкового раствора или для изготовления «известково-песчаного камня»—кирпича (песок и известковый раствор), составляет более половины всего добываемого количества. Много извести потребляет заводская промышленность в качестве добавочного материала. Металлургические заводы выбирают конечно известь, содержащую железо, при этом существуют всевозможные переходные ступени между бедными железом рудами и богатыми железом добавочными материалами (ср. например железняки и добавочный материал в округе Лан-Диль в главе о железе). Для поддержания реакции в мартеновских печах Сименса охотно применяют при основном процессе получения стали доломит с 3—5% Al_2O_3 и 2,5—4% SiO_2. Таким образом такие доломиты и при не совсем благоприятных условиях фрахта или при тяжелых условиях выемки являются также рентабельными.

В качестве удобрения охотно применяют конечно известь с незначительным содержанием фосфора, в то время как для изготовления карбида кальция содержание P составляет не выше 0,006%. Это условие удовлетворяется лишь немногими известняками и поэтому известь, отвечающая этим требованиям, сравнительно высоко ценится. Особенно

высокие требования предъявляются к извести, применяемой для процесса получения соды по Лебланку. Она должна содержать 98—99% $CaCO_3$. Известь, необходимая для стекольной промышленности, должна практически совершенно не содержать Fe и Mg, однако она может содержать SiO_2. Для фарфоровой промышленности обращают большое внимание на возможно меньшее содержание железа в известковых добавочных материалах. Для сахарных заводов известь должна быть по возможности совершенно свободна от SO_4 и щелочей и может содержать лишь незначительные количества $MgCO_3$. Для изготовления хлористой извести употребляют также по возможности чистую известь, применяя охотно мел с большой реакционной способностью мелкопористого материала.

Обожженные доломиты дают очень хорошо клеющийся и крепкий после схватывания известковый раствор. Поэтому для изготовления известкового раствора для отделки и высокосортной штукатурки применяется доломитовая известь.

Мировой статистики производства извести не существует. В 1925 г. Германия произвела 4,5 млн. *т* обожженной извести и потребила 2,2 млн. *т* необожженной извести для технологических целей. (Кроме известняка в качестве строительного материала.) К этому следует добавить еще 115 000 *т* обожженного доломита. Производство Англии держалось на том же уровне, а Франция производит 60% этого количества (по Б. Даммеру в Даммер-Титце «Die nutzbaren Mineralien», II изд., том. I).

8. Стронций

Стронций является довольно распространенным элементом. Он относится к категории тех элементов, которые встречаются в природе в количестве, достаточном для определения при анализах горных пород. Согласно сводке Кларка[1] (изд. 1908 г.) стронций был обнаружен и количественно определен при анализах 520 изверженных горных пород. В среднем эти анализы дают 0,034%. Ни в осадочных породах, ни в общих анализах 78 глинистых сланцев, ни 253 песчаников, ни 345 известняков он не был обнаружен.

В какой форме содержится стронций в изверженных породах, нам до сих пор неизвестно, но можно с уверенностью сказать, что он находится в изоморфной смеси с силикатами кальция. О барии мы знаем, что он находится главным образом в известковых полевых шпатах, это же повидимому можно сказать и о стронции. Поэтому богатые анортитом среднекислые до слабо основных, изверженные породы чаще всего содержат Sr.

При выветривании этот элемент переходит без сомнения, как и кальций, в форму карбоната. Подобно последнему он в море выделяется по большей части организамами. Самойлов[2] указывал в своих чрезвычайно интересных трудах на то, что известные классы животных организмов, которые для развития своего скелета предпочитают строн-

---

[1] F. W. Clarke. The dataof geochemistry. U. S. Geol. Surv. Bull., 330.
[2] I. Samojloff. Paläophysiologie (Paläobiochemie) und ihre geologische Bedeutung. Mon. Ber. d. Geol. Ges. S. 227, 1922.

ций кальцию, концентрируют поэтому его в своих органогенных выделениях. Скелет акантарии группы радиоларитов содержит $SrSO_4$. Карбонат стронция был обнаружен также в человеческих костях[1].

Однако в осадках известняка богатые стронцием организмы снова распределяются настолько равномерно, что до сих пор известняки со сколько-нибудь значительным содержанием стронция не были обнаружены. Таким образом при выветривании и при осаждении в соединениях кальция стронций распределяется так, что остается совершенно или почти «скрытым».

Лишь в диагенетических превращениях внутри известковых осадков происходит местное скопление чистых соединений стронция и тем самым обусловленное образование собственно месторождений стронция. Стронций концентрируется или в виде карбоната (стронцианит), или в виде сульфата (целестин). Причиной концентрации повидимому является незначительная растворимость $SrCO_3$, или вернее $SrH_2(CO_3)_2$ в содержащей углекислоту воде и более близкое родство Sr с радикалами SO_4, что в свою очередь обусловливается меньшей растворимостью $SrCO_3$ по отношению к $CaSO_4$. Таким образом естественные месторождения стронция находятся всегда в пластах, содержащих известь, но в большинстве случаев не чисто известковых, а глинистоизвестковых (мергелистых) и являются месторождениями стронцианита или целестина.

Месторождения стронцианита[2]

Стронцианит, а с ним и элемент стронций получили свое название от залежей этого минерала в рудных жилах близ Стронциана в Аргильсхире. Однако здесь, как и в рудных жилах Гарца, он находится лишь в верхних частях. Поэтому нет оснований предполагать, что этот элемент поднялся из глубин вместе с ювенильными растворами последней остаточной кристаллизации. В рудных жилах он может быть продуктом выщелачивания окружающих пластов. Залежи стронцианита в рудных жилах представляют собой однако исключительно минералогический интерес. Месторождения стронцианита, имеющие промышленное значение, встречаются в очень немногих местах земного шара и только одна область, область Мюнстер в Вестфалии, играет для производства стронцианита во всяком случае довольно значительную роль.

В Мюнстеровском меловом бассейне в сенонских слоях, особенно в верхнесенонских, таким образом в самом верхнем горизонте меловой формации, сотни трещин заполнены этим минералом. Область, в которой были обнаружены такие жилы, простирается не менее чем на 17 000 *км*^{2}. Стронцианит находится всегда только там, где его окружает известковая порода, в песчаных промежуточных слоях залежи стронцианита тотчас же исчезают. Отдельные жилы можно проследить в прямом направлении на 2 *км*. В большинстве случаев они обладают мощностью лишь в 20—30 *см*, раздуваясь местами до 2 *м* мощности, часто выклиниваясь и превращаясь в узкие не заполненные минера-

[1] Desgrez et Meunier. Sur la présence du Lithium et du Strontium etc. Compt. rend. Bd. 185, S. 160.

[2] J. Becker. Über den Strontianit und den Strontianitbergbau im Münsterlande, Z. f. pr. Geol. S. 145. 1921.

лами трещины. Отдельные залежи удалось проследить до глубины 95 *м*. Кристаллы стронцианита вросли обычно со стороны обоих залбандов во внутрь трещин. Таким образом строение жил двусторонне симметрично. Обычно вместе со стронцианитом находится немного серного колчедана, особенно скопляющегося у обоих залбандов. Мюнстеровская стронцианитовая область приобрела вскоре после открытия применения стронция в сахарной промышленности большое хозяйственное значение. В 1883 г. на разработке стронцианита было занято не менее 2 350 рабочих. В настоящее время разработка его очень незначительна, она ведется лишь близ Дренштейнфурта.

Близ Барслова в Калифорнии имеется еще одна залежь стронцианита, которая может разрабатываться. Здесь речь идет не о заполнении трещин, но о метасоматических замещениях линз известняка карбонатом стронция. Ввиду того что это замещение не вполне совершенно, образовался довольно загрязненный сырой продукт. Во время войны, когда Америка не могла получать немецкие товары, а потребность в стронции для фейерверочного производства была очень велика, здесь временно велась его разработка.

Месторождения целестина [1]

Месторождения целестина связаны то с известняками, то с гипсом. Очень распространены образования желваков целестина, характерные для концентрации во время диагенезиса и встречающиеся во многих местах, и особенно в мергелистых пластах. В Германии близ Штадтберга в южной Вестфалии — в особенности близ Гирсгагена, Гельмшейда и Обергембека — известен обширный район распространения месторождений целестина, добываемого горными разработками. Пласты, в которых здесь находится целестин, относятся в верхнецехштейновой формации. Близ Гирсгагена целестин образует компактный слой мощностью от 1 до 1,7 *м*, сопровождаемый известковым слоем мощностью в 30—70 *см*, густо пронизанным жилами целестина. Этот целестиновый слой образует лишь одну линзу, выклинивающуюся во все стороны, длиной примерно в 500 *м*, а шириной в 25 *м*. Материл содержит 90—93% $SrSO_4$. Близ Гельмшейда был открыт подобный же слой мощностью в 1 *м*, протяжение которого до сих пор неизвестно.

Близ Обергембека целестин образует также неравномерную залежь мощностью в 2 *м* и шириной в 25*м*, которую удалось проследить на 200 *м* к югу и 450 *м* к северу. Возникновение этих целестиновых залежей произошло повидимому следующим образом. На швах пластов, по которым циркулировали грунтовые воды, встретились растворы выветривания, т. е. растворы, содержащие благодаря окислению серного колчедана, очень распространенному в подстилающих кульмских сланцах, много ионов SO_4, встретились с растворами, растворившими $SrCO_3$, в значительном количестве находящегося в окружающих известняках. Этот же процесс ведет аналогичным образом, как это было не раз доказано, к образованию в природе сульфата бария. Поэтому целестиновые залежи располагаются часто вблизи плоскости

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

соприкосновения известняка и сланца, относящегося к кульмскому периоду сланца, местами прилегая к последнему (рис. 41).

Главная добыча целестина и вообще минералов стронция сосредоточена в настоящее время в окрестностях Бристоля в Англии. Там этот минерал встречается в далеко простирающихся узких пластах, тянущихся на одном и том же уровне в пестрых кейперовских мергелях. Повидимому обоюдное выделение содержащих стронций и содержащих серную кислоту растворов выветривания произошло здесь в открытых стоячих водах засушливых областей осаждения. Однако встречаются также жилообразные трещины, заполненные целестином, в связи с чем и здесь должны иметь место позднейшие превращения и диагенетические новообразования. Пронизанные целестином мергеля добываются в каменоломнях и затем обогащаются. Менее значительные залежи целестина Кингстона в Канаде, в которых целестин сопровождается (свинцовый блеск, цинковая обманка) сульфидами, также залегают в известняке.



Рис. 41. Разрез через месторождения целестина близ Обергембек (по Киппперу).

Целестин встречается в виде жил в гипсе близ Конкордета недалеко от Нисна во Франции. Он образует здесь заполнение трещин или пустот мощностью до 5 м. Гипсовый шток сопровождается известковыми сланцами, пронизанными целестиновыми жилами. И здесь должно было бы произойти взаимное выпадение сульфата и карбоната, имевшее место в области сульфатных пород. На границе имеется постепенный переход между целестином и гипсом.

Подобные же условия господствуют и в знаменитых серных залежах в Сицилии, в которых целестин и сера встречаются в таком количестве, что имеют уже промышленное значение. Содержащие кислород и карбонат растворы выветривания пронизывали серную залежь и образовали из серы ионы сульфата, выделившие стронций из растворов карбонатов.

Подобного же характера должны быть повидимому недавно открытые обширные месторождения целестина у реки Пинега в бывшей Архангельской губернии.

Благодаря способности окрашивать пламя стронций применяется, как известно, в большом количестве для изготовления фейерверков, однако главное свое применение он находит в сахарной промышленности, где трудная растворимость сахаратов стронция дает возможность получить из мелассы остатки сахара.

Мировая продукция стронция не очень велика. В настоящее время ежегодно добывается приблизительно от 500 до 1 000 *m* стронцианита, с 70% Sr и 1 000 *m* целестина с 56,5% Sr. Однако продукция обоих минералов очень непостоянна. Так например в 1913 г. было добыто 24000 *m* целестина (преимущественно в Англии), в то время как в 80-х годах прошлого столетия такое же количество стронцианита было добыто приемущественно в южной Вестфалии и в Вальдене. Требования, предъявляемые промышленностью к чистоте материала, довольно велики. Тяжелые металлы должны быть тщательно отделены сортировкой, особенно примесь свинцовых руд, встречающихся к сожалению в природе довольно часто.

9. Барий

Геохимическая роль бария очень сходна с геохимической ролью стронция. Однако в виду того, что относительное распространение этого элемента превышает в $2^1/_2$—3 раза распространение стронция, то его легче обнаружить. Присутствие бария может быть выявлено в большом числе анализов изверженных пород и отдельных силикатов. Этот элемент был найден и в смешанных анализах сланцев и песчаников, хотя в менее значительных количествах, чем в изверженных породах (в изверженных породох 0,09%, в сланцах и песчаниках 0,04%).

Барий входит также в силикаты в качестве изоморфного заместителя кальция. Известен также соответствующий анортиту чистый бариевый полевой шпат, так называемый цельзиан. Поэтому мы можем считать, что незначительное содержание бария в изверженных породах, содержащих анортит, связано преимущественно в молекуле полевого шпата. В слюде и в авгитах было также обнаружено некоторое количество бария. Замечательно то, что барий был особенно часто обнаруживаем в породах, содержащих калий. Естественно, что в породах, богатых анортитом, бария содержится больше, чем в породах, содержащих альбит, плагиоклазы и ортоклаз. Этот элемент в существенной своей части связан с основными породами, богатыми полевым шпатом (порфириты и андезиты). Однако там, где он встречается в кислых породах, он охотнее связан с породами, богатыми калием, как например с ортофирами, чем с породами, богатыми натрием. Повидимому цельзиан с ортоклазом может образовать подобные же смешанные кристаллы, как альбит с анортитом.

Барий в противоположность кальцию и вероятно и стронцию входит повидимому больше в остаточную кристаллизацию. Скопление бария в кислых богатых калием породах становится понятным, так как калий входит в остаточную кристаллизацию больше, чем натрий. Соответственно с этим высокое содержание бария бывает часто связано с содержащими калий гидросиликатами (слюда), достигая здесь до 6% BaO. Чистый бариевый полевой шпат был также найден в области контакта г р а н и т н ы х пород.

Содержание бария в пневматолитических остаточных магмах и остаточных растворах встречается довольно редко. Барий очень распространен в гидротермальных минеральных ассоциациях. Однако часто мы точно не знаем, не извлечен ли барий растворами термальных осадков из силикатов окружающих горных пород. Это объясняется

тем, что барий определенно предпочитает менее горячие апомагматические растворы, которые всегда уже находятся в химическом равновесии со смежными горными породами (стр. 66).

При выветривании барий вследствие легкой растворимости хлористого бария быстро растворяется. Однако везде там, где содержащие барий растворы выветривания приходят в соприкосновение со следами серной кислоты, выделяется трудно растворимый сульфат бария, тяжелый шпат. Тяжелый шпат был найден в туфах источников Карлсбада, Теплитца, Пломбиера и во многих других минеральных источниках. Соляной источник в шахте под названием «Güte des Herrn» близ Лаутенталя в Гарце образовал в горных выработках, где он встретился с инфильтрационной водой из рудных жил, большие сталактиты из почти чистого тяжелого шпата (94,3% $BaSO_4$). Можно было обнаружить, что ежегодно выделялось 20 *кг* $BaSO_4$. В некоторых Вестфальских шахтах образование тяжелого шпата стало техническим несчастием. Трубы водопровода, в которых поверхностная вода из пестрого песчаника и цехштейна встретилась с кислой водой из шахты, в течение нескольких месяцев совершенно затянулись толстым слоем осадка тяжелого шпата[1].

Сульфид бария значительно сильнее растворяется в воде, чем сульфат бария. Поэтому в восстанавливающей среде, где вместо ионов SO_4 имеются только ионы HS, не происходит выделения этого элемента. Выделения бария всегда связаны со средой, свободной от кислорода. Благодаря этому получается распространенное соединение бария с марганцем, которое в бедных кислородом растворах выветривания в виде двууглекислых солей и гумата также легко растворимо. При наличии избытка кислорода марганец выпадает тотчас же в виде перекиси (см. ниже).

Количество марганцевых и железномарганцевых месторождений, связанных с тяжелым шпатом, очень велико, и в коллоидально выделенной перекиси марганца всегда обнаруживается значительное содержание бария.

Таким образом барий в растворах выветривания лишь медленно подводится чередующимся раскислением и окислением в большие области осаждения (подобно тому, как калий задерживается на материках благодаря поглощению; (ср. стр. 113). Содержание бария в осадочных отложениях в общем вдвое меньше, чем в изверженных породах. Несколько богаче барием отложения из засушливых областей, как например красные, пронизанные железом высшей степени окисления массы песчаника, относящиеся к формации пестрого песчаника. Морские осадки высыхающих морей, как например немецкий цехштейн, также богаты барием. В Вальдеке известь цехштейна содержит 0,2% $BaCO_3$, однако в большинстве случаев и в извести барий содержится в виде распыленного сульфата, концентрируясь в желваки, встречающиеся например в бесчисленном количестве в цехштейне Вальдека. В некоторых участках моря морские илы при реакциях обладают восстанавливающим свойством. Иногда из такого ила удавалось извлечь драгами рыхлые желваки тяжелого шпата. Это явле-

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

ние объясняется тем, что если где-нибудь появляются следы свободного кислорода, то этот процесс в первую очередь стоит в тесной связи с образованием наряду с сульфидами и сульфата бария. Таким образом именно здесь и может концентрироваться небольшое количество чистого бария. Ксенофиофоры, относящиеся к группе ризопод, содержат микроскопические гранулиты $BaSO_4$.

Из геохимического местоположения бария видно, что только месторождения тяжелого шпата имеют практическое значение. Только ювенильно гидротермальные залежи бария состоят в очень незначительной своей части также и из карбоната. Карбонат бария витерит постоянен и эксплоатируется лишь в очень немногих рудных шахтах, там, где он встречается в виде жильной породы. Витерит содержит богатые карбонатом английские свинцовоцинковые руды. Во всем мире имеется лишь один рудник, в котором добывается карбонат бария в качестве главного продукта [1]. Этот рудник Зеттлингстоне в Нотуберланде дает $^9/_{10}$ всего имеющегося в продаже естественного $BaCO_3$. Но и здесь витерит встречается совместно с свинцовым блеском. На небольшом участке жилы, ограниченном сбросами, свинцовая руда совершенно исчезает и все заполнение жилы состоит из витерита, который встречается в прочих местах лишь в виде жильной породы со свинцовой рудой. Витерит, которого ежегодно добывается всего лишь 6 000—9 000 *m*, служит для изготовления необходимых в лабораторной химии соединений бария, главным образом хлористого и едкого, а также для изготовления соединений бария для пиротехники. Наибольшее количество бария служит для изготовления белых красок и для отбелки в бумажной и текстильной промышленностях. Для этой цели применяется исключительно тяжелый шпат, три четверти общей продукции которого перерабатываются в красочной промышленности. Наиболее важным продуктом является измельченный тяжелый шпат, растворенный в виде сульфида и выделяющийся вновь в виде сульфата бария (Blanc fixe), а именно баритовые цинковые белила (литопон по формуле $BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS$).

Месторождения тяжелого шпата (барита)

Месторождения тяжелого шпата рассмотрены Р. Бертлингом [2]. Германия по добыче тяжелого шпата стоит на первом месте, за ней следует Северная Америка. В связи с этим описание немецких месторождений тяжелого шпата имеет большое значение. Причиной концентрации тяжелого шпата в Германии повидимому является широкое распространение в германском красном лежне среднекислых изверженных пород, богатых полевым шпатом. Начавшееся после извержения при засушливом климате интенсивное выветривание быстро выделило барий из растворов выветривания. Благодаря этому и более поздние ювенильные растворы имели везде возможность насыщения тяжелым шпатом из пермских изверженных пород и из послепермских до триасовых отложений. Везде в Германии тяжелый шпат связан с изверженными породами пермской формации, а его продукты ме-

[1] За последнее время в Туркмении открыто месторождение ветерита, которое разведывается.

[2] R. Bärtling. Die Schwerspatlagerstätten Deutschlands: Stuttgart (F. Enke) 1911.

ханического распада или химического выщелачивания связаны с пестрым песчаником или с цехштейном.

Жилообразные месторождения тяжелого шпата в Германии очень распространены. Бертлинг различает не менее 8 различных типов. Типы, связанные с сульфидными рудами, представляют собой лаутенберский или нассауский тип и могут быть обозначены как меднорудные жилы, очень богатые тяжелым шпатом (южный Гарц и Гессен). Галвангерский тип с сопровождающими его содержащими олово фальерцами по краям Фрейденштедского рва (восточнее Шварцвальда) находится также в родстве с вышеприведенным типом. Ришельдорфский тип, главным представителем которого является тяжелый шпат шахты Ненстергаузена, содержит вместо медных руд никелевые и кобальтовые руды.

Шварцвальдовские жилы тяжелого шпата, содержащие наряду с баритом много плавикового шпата (шахта Клара близ Обервольфаха и др.), а также стоящий в близком родстве с ними шмалкалденский тип (особенно близ Гергесфохтей) связаны с богатыми железняками. Жилы Готтесберга в Силезии содержат также плавиковый шпат, однако генетически они связаны не с железняком, а с жилами свинцовых руд. Оденвальдский тип содержит тяжелые металлы, мало окиси железа, беден плавиковым шпатом и переходит часто по мере углубления в превратившиеся в кварц жилы тяжелого шпата и даже в чистые кварцевые жилы. Наконец жилы типа Спессарт находятся в цехштейне и в пестром песчанике. Они содержат чистый тяжелый шпат, загрязненный лишь глинистыми налетами окиси железа на трещинах.

Не всегда тяжелый шпат выделен в совершенно определенных трещинах. Часто встречаются и метасоматические замещения известняка. В Германии находятся в разработке 4 важных месторождения этого рода: Рёстеберг, Лейтнитц, Блейвеше и Аллендорф. У Рёстеберга недалеко от Грунда в Гарце доломитовая порода цехштейна превратилась в отдельные, находящиеся ныне как бы во взвешенном состоянии в тяжелом шпате, остатки. Замещение происходит в большинстве случаев по сбросовым трещинам, в которые скатились обломки цехштейнского известняка и цехштейнского доломита, достигнув подстилающих сланцев, относящихся к кульмской формации. Одновременно с процессом баритизации в большинстве случаев возникли вытянутые массы метасоматического бурого железняка. В стороне от трещин тяжелый шпат постепенно переходит в содержащий тяжелый шпат известняк и наконец в чистый известняк. Вполне аналогичны геологические условия Лейтница в Тюрингском лесу. И здесь цехштейновые известняки вытеснены тяжелым шпатом и интересно то, что в подстилающей старой породе тяжелый шпат был найден в виде заполнений трещин. Постепенный переход известняка в тяжелый шпат происходит путем образования в извести розеткообразных скоплений кристаллов тяжелого шпата, приобретающих перевес и вытесняющих наконец известняк. Барит Лейтницкого месторождения подобно большинству метасоматических тяжелых шпатов является также не очень чистым, а сильно пронизан пленками окиси железа. В последнее время удалось при помощи особого способа очистки получить белоснежный продукт. Месторождение Блейвеше близ Брилона пред-

ставляет собой вытеснение тяжелым шпатом известняка и мергеля верхней меловой формации (сеноман). Залегавшие до этого между мергелями глинистые пласты остались невытесненными и образуют поэтому теперь прослойки в тяжелом шпате. Меловые мергеля перекрыты толстым слоем глины и залегают на сплошном девонском известняке. И там, под глиной, где уже не залегают сеноманские мергеля, особенно в углублениях поверхности сплошного известняка, часто еще находят более значительные массы тяжелого шпата (рис. 42). Отдельные куски тяжелого шпата в глине встречаются везде. Качество тяжелого шпата в месторождении Блейвеше особенно высоко. Впрочем, как это показывает и само название месторождения, часто в известняке вблизи шпата, а также и в тяжелом шпате встречаются гнезда и отдельные кристаллы свинцового блеска. Повидимому барий был привнесен поднимающимися растворами. Месторождение Аллендорф в южной Вестфалии (20 *км* от Арнсберга) имеет такой вид: на границе среднего и верхнего девона известняк неравномерно ограниченными участками вытеснен тяжелым шпатом. На глубине тяжелый шпат повидимому соединен с серным колчеданом, на что указывает присутствие в месторождении ячеисто-пористого бурого железняка. Шпат содержит много сероводорода, неприятно проявляющегося в шахте и на мельнице своим скверным запахом.

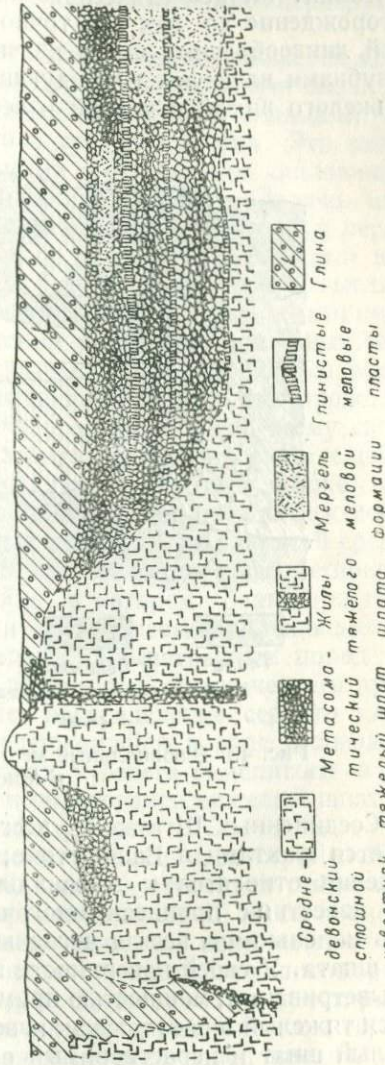


Рис. 42. Разрез через месторождения тяжелого шпата Блейвеше (по Бертлингу).

Замечательное метасоматическое месторождение тяжелого шпата находится также в Бельгии близ Флёруса. Главная масса месторождения представляет собой мощную жилу в каменноугольном известняке. Над этой породой простирается вытянутая мощная метасоматическая залежь, благодаря чему месторождение, общий запас которого исчисляется свыше чем в миллион тонн, имеет в поперечном разрезе форму гриба. Месторождение залегает под не очень толстым покровом глины и песка, барит очень чист, рыхл, мелкозернист,

с отдельными более твердыми участками, увеличивающимися с глубиной.

Принадлежавшее прежде Австрии месторождение тяжелого шпата у Монте-Кализио («Калесберг») близ Триента перешло после войны к Италии. Метасоматического или осадочного происхождения это месторождение до сих пор точно не установлено. Оно представляет собой линзообразные массы из чистого белого тяжелого шпата, как бы зубцами вдающиеся чередующимися напластованиями известняка и тяжелого шпата в чистый известняк.

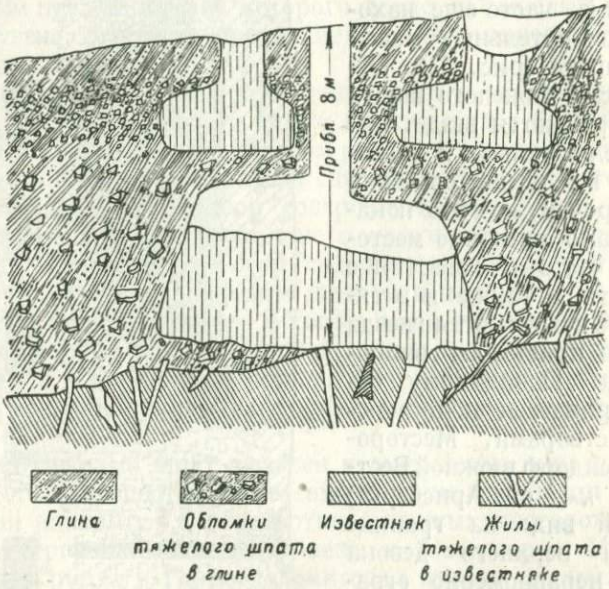


Рис. 43. Элювиальные месторождения тяжелого шпата в Миссури.

В Соединенных Штатах $^3/_4$ всего добываемого тяжелого шпата добывается шахтами в Вашингтоне, Коунти, в штате Миссури. Месторождения относятся к элювиальному происхождению. Докембрийский известняк пронизан многочисленными, в большинстве случаев очень маленькими, всегда негодными для разработки жилами тяжелого шпата. У своей поверхности этот известняк перекрыт слоем глины выветривания, мощностью примерно в 8 *м*. В этом слое концентрируется тяжелый шпат, так как известь растворяется и остается только тяжелый шпат и нерастворимый осадок (рис. 43). В маленьких, расширяющихся книзу в виде колокола, шахтах производилась прежде выемка глины, а затем добывался тяжелый шпат. В настоящее время большие открытые разработки ведутся при помощи экскаваторов. Разработка вполне оправдывается, если более 5% всей массы состоит из тяжелого шпата. Барит белый, очень чистый и довольно мягкий. Тяжелый шпат различных месторождений в Виргинии относится также к элювиальному происхождению. Частично тяжелый шпат находится и здесь в глинистом остатке выветривания кристаллического известняка, а именно в области распространения слюдяного сланца.

Однако там, где известняк был подвергнут денудации, над залегающим сланцем находится еще неравномерная, компактная, возникшая повидимому благодаря растворному обмену, залежь тяжелого шпата, продолжающаяся иногда на протяжении значительного участка у нижней границы известняка между сланцем и оставшимся неразрушенным известняком.

Очень своеобразным и очень важным для Германии является месторождение тяжелого шпата Меггена на Ленне. Оно образует обширную залежь у границы между ленненским и бюдесгейским сланцами, т. е. непосредственно у границы верхнего и среднего девона. Эта залежь образует крутую, усложненную сбросами и отдельными седловинами, частично перевернутую на южной границе, мульду. Залежь имеет мощность 1,5—6 *м*, постепенно уменьшающуюся к востоку и переходящую в образования, не пригодные к разработке. Тяжелый шпат благодаря распыленному содержанию битума темносерый и выглядит почти как темный известняк. Поэтому для многих видов его применения он непригоден, но для изготовления баритовых цинковых белил он особенно пригоден, так как чрезвычайно легко поддается восстанавливающим процессам. Самым интересным в этом месторождении является то, что оно состоит из тяжелого шпата не по всему своему протяжению, а лишь на востоке и западе. По направлению к центру с обеих сторон в нижней части появляется компактный, также содержащий битумы, серный колчедан, мощность которого далее к центру быстро возрастает, замещая полностью тяжелый шпат во всей средней зоне. Можно с уверенностью считать, что все месторождение представляет собой осадок в мелком бассейне, в котором благодаря гнющим органическим веществам имели место восстанавливающие процессы и в который поступали с материка из выветренных пород растворы железа и бария и быть может даже и H_2S органического происхождения. В. Е. Шмитдт[1] объясняет распределение серного колчедана и тяжелого шпата тем, что содержащийся в воде сероводород мог в проветриваемых мелких участках у берега окисляться в серную кислоту, вследствие чего здесь и образовался тяжелый шпат. На глубине этого бассейна выпал сульфид железа.

По всей вероятности и месторождение Бенишь в автстрийской Силезии (принадлежащее ныне Чехо-Словакии) относится также к залежам тяжелого шпата осадочного происхождения. И здесь тяжелый шпат плотный, серый и похож на известняк. Он появляется в виде залежи в четырех линзах, залегающих по напластованию породы. Мощность его равняется от $^1/_2$ до $1^1/_2$ *м*. Длина линз по простиранию лишь немного превышает 60 *м*. Наличие свинцового блеска и серного колчедана обращает на себя внимание и дает повод предполагать в данном случае возможность метасоматоза.

Мировую добычу тяжелого шпата вследствие недостаточной статистики установить трудно. До войны Германия добывала ежегодно приблизительно 300 000 *т*, Англия 50 000 *т* и Америка 40 000 *т*. Внастоящее время добыча в Германии упала на 250 000 *т*, в Америке же она поднялась на 200 000 *т*, в то время как в Англии она осталась при-

[1] W. E. Schmidt. Über die Tektonik und Entstehung des Lagers von Meggen Jb. Preuss. Geol. L.-Anst. II. S. 23, 1918.

мерно такой же. Все остальные страны вместе добывают немного больше одной десятой всего мирового производства.

10. Алюминий

Алюминий после кислорода и кремния является наиболее распространенным элементом земной коры, составляя примерно 7,5% ее состава. Большинство минералов, слагающих верхние части силикатной оболочки, представляет собой в значительной части не простые мета- и ортосиликаты, а силикаты алюминия. Это касается главным образом полевых шпатов и слюд. В авгитах и роговых обманках также имеется, как известно, незначительная примесь силиката алюминия.

В первичную кристаллизацию алюминий входит только при значительном избытке Al, главным образом в форме шпинеля. Гранат встречается в изверженных породах также в виде первичного выделения, но является повидимому в существенной своей части продуктом самоочищения магмы от полученного извне избытка алюминия. Шпинель встречается главным образом в высоко основных породах, когда для превращения всех щелочей, щелочных земель и окисей железа в силикаты не хватает кремнекислоты. Таким образом пока между кремнекислотой и основными радикалами не достигнуто равновесия, образуется алюминат. Ввиду того что шпинель встречается также и в породах типа кимберлитов, содержащих алмазы и происходящих из больших глубин (ср. стр. 27), то можно считать, что алюминий находится также и в эклогитовой зоне и что быть может алюминаты принимают участие даже в развитии внешних частей окислосульфидной зоны. На более значительной глубине они замещаются ферритами и хромистым железняком (магнитный железняк—железный феррит и хромистый железняк—хромистое железо).

Собственно геохимической родиной алюминия являются продукты главной кристаллизации, особенно более поздние, возникающие после выделения оливина и диопсида. В первых фазах остаточной кристаллизации алюминий еще встречается в значительном количестве. Все пегматиты богаты полевым шпатом и поэтому богаты также алюминием. Там, где пегматиты вследствие реакции с породой, бедной кремнекислотой, отдают так много кремнекислоты, что получается избыток алюминия, выделяется корунд (Al_2O_3). Корундпегматиты всегда находятся в серпентинах. Если Ларсен [1] в настоящее время и ставит под сомнение такой способ происхождения корундпегматитов, то случаи, в которых пегматитовые жилы содержат корунд пока они находятся в серпентине и теряют его после перехода в породы, более богатые кремнекислотой, всецело подтверждают общепринятую теорию.

Силикаты, подвергнутые действию высоких температур при пневматолитических процессах, содержат еще много алюминия: турмалин, топаз. При немного более низкой температуре образуется свободная кремнекислота и алюминий вынужден себе искать другое соединение. Образуется криолит-натриевофтористый алюминий и амблигонит-фосфат алюминия. Как правило, с температурой горячих ассоциаций

[1] E. S. Larsen. A hydrothermal origin of corundum and albitite bodies Econ. Geol. 1928.

оловянных руд выделение алюминия прекращается. Гидротермальные минеральные жилы в широком смысле этого слова более не содержат алюминия. Только тут и там встречаются цеолиты, возникшие в результате гидратизации и перекристаллизации полевого шпата окружающей породы. Только чистый натровый полевой шпат (альбит) входит еще в виде первичного аутохтонного минерала немного в гидротермальное семейство минералов.

При выветривании алюмосиликаты гидролитически расщепляются. На стр. 81 уже упоминалось, что при этом происходит, с одной стороны, расщепление с образованием щелочей (при образовании карбоната щелочей), а с другой стороны, образования ядра алюмокремнекислоты. («каолиновое ядро») или же с одной стороны образуется силикат щелочей, а с другой—гидрат окиси алюминия и свободная кремнекислота. Однако в деталях этот процесс еще не выяснен. Р. Шварц [1] считает, что полевые шпаты при гидролизе полностью расщепляются на K_2O, Al_2O_3 и SiO_2 и что затем синтетически в зависимости от кислотности среды в кислых растворах из Al_2O_3 и SiO_2 образуется каолин. В основных растворах образуется гидрат окиси алюминия и наряду с ним силикат щелочи. Гаррасовитц [2] же наоборот предполагает, что в каждом случае сначала постепенным разложением образуется каолин и лишь из него уже позднее при наличии основной среды образуется гидрат окиси алюминия. При кислой среде остается процесс, возникающий при образовании каолина. Образование аллофана (Al_2SiO_5) стоит в близком родстве с образованием каолина ($Al_2Si_2O_7.2H_2O$), отличаясь в основном от последнего небольшой разницей условия концентрации. В каждом случае алюминий при выветривании совсем не растворяется или растворяется лишь временно. (Гаррасовитц указывал на образование желваков, что представляет собой сборную кристаллизацию боксита в продуктах разложения базальта Фогельберга). Сравнительно наиболее сильной является коллоидальная растворимость аллофана.

Поэтому при процессах осаждения алюминий поступает полностью в механические отложения. Осадки, выделенные из раствора, совершенно свободны от этого элемента. Даже незначительное содержание глинозема в большинстве известняков должно рассматриваться как механическое отложение ила. Среди механических осадков глинозем принадлежит всегда к самым мелким продуктам. Мелко расщепляющиеся и ломкие лепестки каолина (каолинит) измельчаются при передвижении на крошечные частицы. При этом в большинстве случаев налицо имеется аллофан в виде выпавшего из раствора благодаря электролитам хлопьевидного геля, состоящего из ультрамикроскопических хлопьев. Гидраты окиси алюминия ведут себя точно так же, как каолин. Гидраргелит $Al_2O_3.3H_2O$ и диаспор $Al_2O_3.H_2O$.

При метаморфизме из осадков образуются снова плотные, обычно богатые слюдой, силикатовые породы. Как бывшие осадки, они благодаря высокому содержанию глинозема легко обнаруживаются количественным и качественным анализами. Технически важные бла-

[1] K. Schwarzer. Über das Problem der Kaolinbildung. Tonindustrie Zeitung. S. 1240, 1924.

[2] Harrassowitz. Laterit, Fortschr. d. Geol. u. Pal., Bd. IV, H. 14, 1926.

годаря их твердости наждачные породы (наждак—нечистый корунд Al_2O_3) рассматривались прежде даже как метаморфные латериты, а в известных случаях бокситы. Повидимому они являются продуктами пневматолитического метасоматоза и относятся таким образом к семейству корунд пегматитов. Интересным является то, что в круговороте магматогенного образования соединений алюминия при метаморфных породах в слабо метаморфизированных породах снова образуется фосфат алюминия (вавелит и варисцит на трещинах филлитов и глиняного сланца).

При колоссальном распространении алюминия конечно имеется и много технически полезных веществ, состоящих в главной своей части из окиси алюминия или силиката алюминия. Однако большинство из них применяется в связи с их механическими свойствами, а не химическими. Так например корунд и наждак, а также гранат и шпинель применяются из-за их большой твердости. Глины и каолины важны благодаря их пластичности, обусловленной крайней мелкозернистостью их строения. В качестве химического сырья для получения металла алюминия в настоящее время служит почти исключительно естественный гидрат окиси алюминия, боксит, представляющий собой смесь минералов гидраргиллита $Al_2O_3.3H_2O$ и диаспора $Al_2O_3.H_2O$. Эта смесь почти всегда загрязнена большим количеством гидрата окиси железа, и в ней преобладают то моногидрат, то тригидрат. Для изготовления солей алюминия глины в настоящее время применяются лишь в виде исключения. Это имеет место в том случае, если получаемый продукт должен быть абсолютно свободен от железа, а свободные от железа глины найти легче, чем бокситы, которые очень редко встречаются свободными от железа.

Получение металлического алюминия не из боксита, а из каолиновых и аллофановых глин имело место лишь во время войны в предприятиях, отрезанных от мест добычи боксита. То же самое относится и к обработке минерала алунита ($Al_2O_2SO_4.K_2SO_4.6H_2O$) [1], встречающегося в виде продукта изменения богатых полевым шпатом пород в окрестностях новых или древних вулканов. Попытка использовать его в качестве источника добычи калия и алюминия не удалась, так как в большинстве случаев он сильно пронизан кварцем. Роль важного вспомогательного продукта при электролитическом производстве алюминия играет криолит. Последний применяется также в стекольной промышленности в тех случаях, когда в сплав необходимо большое добавление глинозема (стойкие по отношению к атмосферным влияниям стекла). Поэтому мы здесь можем пренебречь описанием месторождений наждака, а также и месторождений глин для керамических целей, а должны описать лишь месторождения боксита и встречающиеся лишь в одном месте земного шара месторождения криолита.

Месторождения боксита

Выше мы уже упоминали, что боксит в противоположность гидросиликатам алюминия каолину и аллофану образуется как гидрат

[1] Для изготовления стекол, богатых глиноземом, в качестве добавочного материала применяются также бедные железом и богатые щелочами и глиноземом породы, в особенности фонолиты. Род этой породы из Ейфеля широко известен в кругах стекольной техники под названием фонолит Бренкера.

окиси алюминия, не связанный с кремнекислотой тогда, когда растворы выветривания, в которых происходит гидролиз сложных молекул силикатов (в большинстве случаев молекулы полевого шпата) реагируют как основания. Щелочи, освобождающиеся при гидролизе, легко соединяются с кремнекислотой, образуя силикаты щелочей, реагирующие нейтрально. В связи с тем, что кальций и магний образуют карбонат, растворы которого реагируют как основания, вполне понятно, что более значительные массы боксита возникают легче из пород, богатых Ca и Mg, т. е. что основные породы при прочих равных условиях обладают большей склонностью к образованию боксита при своем разложении чем кислые породы. Однако может случиться, что анортит легче чем ортоклаз и альбит образуют аллофановую глину. Аллофан однако разлагается легче каолина, и если мы вместе с Гаррасовитцем будем исходить из того положения, что боксит возникает вследствие постепенного разложения и что силикаты алюминия образуют сначала (сиаллиты) аллофан и каолин, а уже из них затем гидраты окиси алюминия (аллиты) диаспор и гидраргиллит, то вполне понятно, что породы, дающие преимущественно аллофановые глины, переходят легче в боксит, чем породы, образующие преимущественно каолиновые глины. Температура играет здесь значительно более важную роль, чем химический состав материнской породы и кислотность растворов выветривания. В настоящее времямы можем во многих местах установить выветривание, которое вместо каолиновых[1] продуктов выветривания дает продукты выветривания с обильным участием гелей гидрата окиси алюминия. Однако этот род выветривания нам известен только в тропиках. Возникающую таким путем почву выветривания благодаря ее обычно кирпично-красному цвету мы называем латеритом. Поэтому месторождения боксита могут образоваться только там, где возможно латеритное разложение породы или где таковое уже имело место. Таким образом молодые бокситы мы находим только в тропиках, ископаемые же бокситы в областях с умеренным климатом и лишь в соединении с более древними поверхностями материка, относящимися обычно к третичному периоду. В этом периоде (ко времени буроугольных лесов) и в наших широтах господствовали более или менее тропические условия.

Однако существует еще другой род образования боксита, когда нечистые глинистые известняки постепенно растворяются под действием вод, содержащих углекислоту, образуя так называемые «остаточные глины». При благоприятных климатических условиях эти глины также меняют свою каолиновую и аллофановую природу и переходят в боксит. Этот процесс впрочем подтверждает постепенную латеритизацию, а в известных случаях бокситизацию в смысле Гар-

---

[1] Понятие каолиновое выветривание имеет два смысла: каолин—фарфоровая глина представляет собой в более узком смысле белоснежный, свободный от железа продукт выветривания, образующий алюмосиликат. Окрашенные гидратом окиси железа в бурый цвет сиаллитические массы выветривания мы называем Lehm, если же они загрязнены еще другими веществами, то «глиной».

Таким образом „образование каолина“ в противоположность оглинению является извлекающим железо сиаллитическим выветриванием, имеющим место главным образом в области с крайне кислыми растворами выветривания, могущими растворить все железо (см. стр. 82).

рассовитца. Поэтому среди месторождений боксита мы можем различать силикатные бокситы и известковые бокситы [1].

I. Силикатные бокситы представляют собой единственные встречающиеся в Германии месторождения боксита, находящиеся у западного склона Фогельберга близ Гунгена [2]. Боксит возник здесь из продуктов разложения базальтов. Он залегает в большинстве случаев под мощным покровом лёсса. В глубине месторождение постепенно переходит в распавшийся базальт.

Боксит образует в пестрой глинистой массе выветривания желваки и более значительные рыхлые глыбы. Повидимому имеющееся в настоящее время распределение боксита в глине было обусловлено как оползаниями почвы, так и местными незначительными перемещениями растворов. Местами желваки боксита скопляются вследствие естественного отмучивания глины в почти чистые бокситовые массы. Обычно же содержащие боксит глины содержат лишь 5—20% бокситовых желваков размером от величины туловища до песочного зерна. Хотя оправдывающие разработку массы и достигают местами до 15 *м* мощности, тем не менее боксит Фогельберга не мог долгое время конкурировать с иностранными бокситами. Это происходит потому, что он содержит слишком много железа и титана (происходя из титановой руды и титанового авгита базальтов). Кроме того боксит Фогельберга не выдерживал конкуренции ввиду того, что обогащение его обходилось слишком дорого и не удавалось достаточно изолировать от глины бокситовые желваки величиной с песочное зерно. Следует еще упомянуть, что при выветривании базальтов Фогельсберга образовались также и железные руды в виде раздробленной на мелкие куски массы («базальтные железняки») [3].

В южных областях Франции находятся большие месторождения известкового боксита. Во французском центральном плато встречается также боксит, образовавшийся из силикатных пород. Он залегает здесь на гнейсе и перекрыт базальтом и миоценовой глиной.

Большое значение имеют месторождения боксита, находящиеся в северной Ирландии в графстве Антрим. И здесь боксит залегает в массах выветривания базальта вместе с бурым углем, глиной и мелкой железной рудой. Месторождение это очень похоже на месторождение Фогельсберга. Однако благодаря имевшему место отмучиванию бокситовые породы яснее напластованы и залегают не на самой поверхности базальта, а вторично перекрыты более молодым базальтовым покровом.

Бокситы широко распространены также в далеко тянущихся базальтовых районах Декканского плато на юге Индии [4]. Вся базальтовая масса покрыта латеритом, где в качестве наиболее богатых глиноземом участков имеется много годных для разработки залежей боксита. Находящиеся в данном месте латериты и бокситы обозна-

---

[1] Harrassowitz. Aluminium-Lagerstätten. Metall und Erz. S. 325, 1924.
[2] Harrassowitz. Die Entstehung der oberhessischen Bauxite und ihre geologische Bedeutung. Mon. Ber. D. geol. Ges. 179.
[3] Simon. Zur Kenntnis der oberhessischen Basalteisensteine. Z. f. pr. Geol. S. 140, 1919.
[4] Sakerlal. M. Mehta. Gwalior Mineral Series № 18. Ref. N. Jahrb. f. Min., S. 147, 1928. II.

чаются как латериты верхних горизонтов. Размытые и переместившиеся бокситы, так называемые бокситы «нижних горизонтов», встречаются в долинах и у подножья гор.

Из обоих американских бокситовых районов Арканзаса и Георгия-Алабама, первый образован из силикатных пород. Он образовался здесь благодаря распаду элеолитового сиенита. Частично же он произошел непосредственно из продуктов распада породы, образуя покров из рыхлых обломков ее мощностью от 4 до 13 *м* (в связи с своей зернистой структурой он весьма неудачно назван «гранитным бокситом»). Частично гидрат окиси алюминия сконцентрировался в глинистой массе выветривания в виде маленьких, величиной с горошину, узелков (пизолитический боксит).

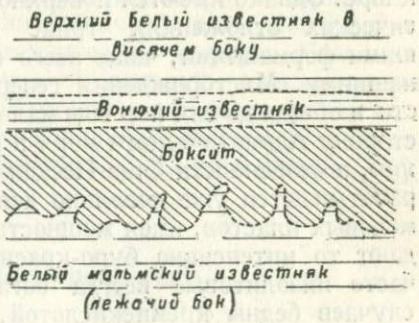


Рис. 44. Разрез через месторождения боксита в Бигаргебирге (по Байшлагу)

Чрезвычайно распространены молодые месторождения боксита, встречающиеся в латеритах влажно-жарких тропических областей центральной Африки и северной части южной Америки. Здесь почти все силикатовые породы латеритезированы, в латеритах залегают мелкозернистые и пизолитические аутохтонные и размытые месторождения боксита. Однако и здесь предпочтение отдается всегда областям основных пород. Боксит встречается во французской Гвинее, у Золотого берега и Мозамбике, а также в Суринаме и Британской Гвинее.

II. Известковые бокситы. Геологическое положение месторождений известкового боксита почти везде одинаково. Они залегают на обычно довольно мощном глинистоизвестковом или мергелистом слое, в который они врезаются каналами, карманами и тому подобными обычными формами выветривания известковых поверхностей. Сверху они перекрываются согласно залегающими известковыми или глинистыми слоями (рис. 44). Между подстилающими и налегающими пластами можно всегда обнаружить наличие разрыва. Кроме того ясно видно, что перекрывающие пласты относятся к значительно более молодому возрасту, в связи с чем подстилающие пласты повидимому служили поверхностью материка в течение более продолжительного времени. Наиболее важные для Европы залежи боксита во Французском департаменте, Буш на Роне относятся к известковым боксистам. Подстилающие слои образуют здесь известняки верхнеюрской формации, а перекрывающие пласты известняки, или же песчаники и глины—нижнемеловой формации. Наряду с ними большое значение, главным образом для Германии, имеют месторождения боксита в Бигаргебирге и в Зибенгебирге, залегающие также между известняками юрской и меловой формаций. Недавно были открыты месторождения также в Баконивальде в Венгрии, залегающие у границы пластов, указывающих на большой геологический промежуток времени, потребовавшийся для их образования. Подстилающие пласты состоят здесь из известняков триасовой формации, а перекрывающие относятся к эоцену (т. е. к более древнему третичному периоду).

Чрезвычайно широко простирается район бокситов северо-западных Балкан. Месторождения разбросаны в различных местах между Вохейне в Краине и южных частях Герцоговины. Кроме того они были неоднократно обнаружены в Истрии и Далмации. Подстилающие пласты принадлежат по большей части к триасу, перекрывающие — к юре. Однако имеются поверхности, где вследствие перерыва в геологических отложениях триас непосредственно перекрыт позднейшими формациями, чаще всего содержащими боксит меловыми отложениями. Месторождения северо-западных Балкан, карстовой области в общем до сих пор еще мало разрабатываются. Однако по другую сторону Адриатического моря в различных местах итальянских Апеннин, в особенности близ Пескозолидо и Лессе-де-Марси бокситы разрабатываются уже довольно давно. Месторождения залегают внутри меловых пластов, имея мощность в 1 *м*, а иногда и до 8 *м*. Они обладают то интенсивно буро-красной окраской, то розовой, то белой, часто пизолитовые всегда богаты железом, однако в большинстве случаев бедны кремнекислотой.

Наиболее важными месторождениями боксита в Северной Америке являются месторождения Алабама и Георгиа. Все они связаны с горизонтами разрыва и с несогласно залегающими перекрывающими их пластами (совершенно неправильно названные «контактными»). Бокситы очень часто встречаются у основания остатков выветривания силурийского кноксдоломита, который когда-то перекрывал значительные площади. С геологической точки зрения очень интересны месторождения бокситов на северо-западе от Алабамы. Они представляют собой рыхлые пизолитовые массы, перекрытые меловыми известняками и кремневой галькой, которые тянутся в депрессиях подстилающих пластов нижнего карбона. Особо богаты те месторождения, в которых мел залегает на определенном известковом и мергелистом комплексе в середине «миссисипианской» так называемой гасперской формации [1].

Требования, предъявляемые техникой к химическому составу бокситов, весьма различны. Для электролитического получения алюминия требуется главным образом по возможности низкое содержание SiO_2 и $TiO_2 \cdot SiO_2 < 5\%$, $TiO_2 < 2—3\%$. Из щелочей могут содержаться в крайнем случае только следы. Боксит, служащий для изготовления соединений алюминия и обрабатываемый способом содового сплава, должен содержать как можно меньше SiO_2, безразлично в химически связанной или несвязанной форме. Высокое содержание железа при этом не очень вредно. Если разложение в растворах предусмотрено, то железо должно содержаться лишь в незначительных количествах. Содержание несвязанной кремнекислоты (мелкая песочная примесь) не опасно. Высокое содержание TiO_2 здесь очень нежелательно. Для изготовления огнеупорных масс особенно пригодны диаспоровые бокситы. Содержание железа должно быть по возможности незначительным. Однако в качестве добавления для приготовления цемента могут напротив того применяться и очень богатые железом бокситы (до 20% Fe_2O_3).

---

[1] W. B. *Jones*. Bauxite in Alabama. Econ. Geol., p. 792—802, 1926.

Мировая добыча алюминия составляла в последние 5 лет (1924—1928 гг.) в среднем 200 000 *т*, из которых Америка в 1928 г. добыла 40%, Германия—15%, Канада—11%, Швейцария—9,7%, Норвегия—9,3%, Франция—9,2%, Англия—3,3%, а остальные страны, вместе взятые, 2,5%. Высокая продукция Канады, Швейцарии, Норвегии, а отчасти и Франции объясняется большим количеством водяной энергии, облегчающей получение дешевой электрической энергии. Германия, как известно, получает необходимую ей дешевую электрическую энергию при помощи бурого угля (Лаутаверк в Нидерлаузитце).

В качестве сырья Германия ежегодно получает 500 000 *т* боксита, из которых 43% она получает из Венгрии, 30% из Франции, 16% из Италии и 11% из Югославии.

Месторождения криолита

На земном шаре имеется всего одно годное для разработки месторождение криолита. Оно находится близ Ивигтута, далеко на севере южного побережья Гренландии[1]. Ежегодно летом грузовой пароход может с необходимым количеством рабочих отправляться туда за этим ценным материалом. Оно представляет собой большое пегматитовое месторождение, образующее не жилу, а штокообразную массу в поперечнике от 180×35 *м* в середине порфироподобного гранита. На глубине 92 *м* буровой скважиной был еще обнаружен криолит. Пегматитовая красная зона, содержащая оловянную руду и вольфрамит, отделяет криолит от гранита. Криолит не может выкристаллизовываться из водного раствора, в связи с чем он проник повидимому в гранит в виде богатой газом магмы или образовался в нем в виде скопления остаточных магм, так как местами он обнимает у своих границ остроугольные обломки гранита объемом в несколько кубических метров. Между криолитом выделились плавиковый шпат, железный шпат, медный колчедан, свинцовый блеск и цинковая обманка, известные нам только в гидротермальных растворах. Они составляют примерно $^1/_4$ всей массы горной породы. Вследствие этого повидимому месторождения криолита находятся в ближайшем родстве не с пегматитовыми жилами, а с так называемыми миаролитовыми пустотами гранитов. Эти последние часто окружены оболочкой пегматито-подобных ассоциаций минералов и заполнены минералами, содержащими фтор, и минералами, обычно возникающими лишь из растворов.

Криолит представляет собой соединение фтористого натрия и фтористого алюминия (Na_3AlF_6). Примерно половина всего добытого материала служит в качестве добавления при плавлении алюминия, вторая же половина применяется для изготовления молочных стекол и для белого эмалирования.

Цена его очень высока, примерно 660 марок за 1 *т*. Ежегодная добыча составляла до 1926 г. приблизительно 10 000 *т*. В 1923 и 1924 гг. было добыто по 20 000 *т*, а 1925 г.—30 000 *т*.

---

[1] Baldauf. Über das Kryoli hvorkommen in Grönland. Z. f. pr. Geol., S. 432, 1910.

II. Редкие земли

(Sc, Ti, Zr, иттрийные земли [Y, La, лантаниды], Nb и Ta).

Элементы редких земель представляют собой ярко выраженные члены пегматитового парагенезиса минералов. Два наиболее распространенных минерала, в которых они находятся,—ортит и монацит—встречаются однако в собственно пегматитах реже, чем в массах магмы, дифференцированной в сторону образования остаточной кристаллизации. Эти минералы встречаются в большинстве случаев лишь в виде маленьких равномерно рассеянных кристалликов, представляя собой более старые образования по сравнению с выделениями полевого шпата. Таким образом они образуют тогда, так сказать, «первичную кристаллизацию» более высокого порядка в «остаточной магме». Монацит встречается только в гранитных породах, в особенности в их разностях, неслишком богатых кварцем. Ортит предпочитает даже основные богатые апатитом породы. Он часто встречается и в образованных из них амфиболитах. Оба минерала встречаются чаще в породах богатых калием, чем богатых натрием. Цирконий встречается также часто в первичной кристаллизации кислых магм. (Цирконовые сиениты.) Однако собственно родиной редких земель являются пегматиты, но не особенно кислые, а главным образом богатые щелочами сиенитовые пегматиты и нефелиносиенитовые пегматиты, которые были подробно описаны Бреггером [1].

1. Скандий

Еще недавно скандий считался чрезвычайно редким элементом. Однако недавно выяснилось, что в минимальных количествах он очень распространен, встречаясь почти всегда в соединениях алюминия (см. стр. 144). Путем химического анализа он был обнаружен лишь в некоторых очень редких минералах. Однако уже давно было отмечено, что легко обнаруживаемые линии скандия играют в солнечном спектре и в спектре большинства звезд очень большую роль. В связи с тем, что тела вселенной состоят из одинаковых химических элементов и содержат их примерно в том же количественном распределении, как и земля, то колоссальная редкость на земле столь распространенного в звездном мире скандия не могла не быть отмечена. Поэтому Эбергардт (G. Eberhard) [2] предпринял спектроскопические исследования на скандий сотен пород нашей планеты. Результат был поразительный: почти везде он нашел следы этого элемента. По интенсивности линий обнаружилось, что этот элемент содержится главным образом в кислых остаточных растворах и остаточных магмах (например в оловянных гранитах). По соседству с месторождениями олова восточных Рудных гор (Erzgebirge) например все минералы (главным образом оловянные руды и литиевая слюда) дают очень сильные спектроскопические реакции скандия. Причиной того, что скандий всегда скрыт, является его близкое химическое родство с алюминием при, разумеется, лишь незначительном соответствии радиусов ионов в кристаллах. В качестве единственного минерала, содержащего Sc

[1] Brögger. Die Mineralien der Syenitpegmatite. Z. f. Krystallogr. 16, 1899.
[2] Eberhard. Über die weite Verbreitung des Scandium auf der Erde. Sitz.-Ber. Ak. d. Wiss. Berlin, Phys. math. Cl. № 38, 1908 и № 22, 1910.

в достойном внимания количестве, следует назвать минерал эйксенит. Этот минерал относится к группе бломстрандита, состоящей из солей ниобиевой кислоты ($HNbO_3$) и титановой кислоты (H_2TiO_3 с редкими землями, ураном, железом и кальцием. Этот минерал встречается однако очень редко и содержит лишь небольшое количество скандия. Технического применения этот элемент не имеет и вероятно никогда иметь не будет, даже если бы в нем оказались особо благоприятные свойства. Его скрытое состояние в алюминии обусловливает отсутствие в природе хотя бы самых скудных «месторождений скандия». О применении минимальных аналитически едва обнаруживаемых в породах количеств скандия не может быть и речи. Они составляют в среднем 75 миллионных процента. Однако несмотря на это скандий встречается в земной коре в более значительных количествах, чем технически столь полезные металлы как мышьяк, уран, серебро, висмут, ртуть, золото и платина. Но благодаря тому, что эти элементы образуют концентрации—месторождения, они легко могут быть использованы.

2. Титан

Титан во многих отношениях с геохимической точки зрения выходит за рамки редких земель. Частота его распространения превосходит все другие во много сот раз. Только цирконий в отношении распространения может с ним сравниться. Однако процентное отношение распространения титана в земной коре превосходит все же в 25 раз процентное отношение циркона. По своему распространению титан стоит непосредственно за элементами горных пород Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, а также H и O и составляет не более $^1/_2\%$ всего материала земной коры. Законы, которым он подчиняется при выкристаллизации сплава, еще очень мало исследованы. Подобно другим редким землям, он довольно часто сконцентрирован в пегматитах. Однако и здесь это не наиболее кислые богатые кварцем гранитные пегматиты, а более основные сиенитовые и нефелиносиенитовые пегматиты. В особенности интересны габбро-пегматиты, в которых элемент находится в большинстве случаев в форме двуокиси рутила и кальциевого силикато-титаната-титанита.

В последовательном ряду богатых щелочами пород этот элемент встречается так же, как натровый силикато-титанат. Описанию месторождений титана в изверженных породах мы обязаны Кунитцу (Kunitz)[1]. В меланократовых породах этот элемент встречается всегда в виде ильменита. Однако наряду с этим в меланократовых породах, богатых щелочами, он содержится также в виде перовскита ($CaTiO_3$), встречаясь очень часто и в титановых авгитах. В кислых породах встречается часто титанит, а в кислых шелочных породах—сложный силикат, в комплексе содержащий титан, фоияит. В более значительных количествах титан распространен в крайне интересных титанистых меднорудных жилах Юго-западной Африки, находящихся на границе пегматитовых и гидротермальных образований. В титановых жилах Альп он находится в чисто гидротермальных образованиях

[1] Kunitz. Die Rolle des Titans in den Silikaten. Zentralbl. f. Min. S. 404. 1928 A.

даже в больших количествах, однако Кенигсбергер (Koenigsberger)[1] доказал, что месторождение его связано здесь с близостью богатых титаном окружающих пород и что титан таким образом был выщелочен из окружающих пород «пустыми термами», не содержащими Ti. В главной кристаллизации титан в составе более старых магнезиальных силикатов железа играет важную роль. Титаном всегда очень богаты авгиты базальтовых и биотито-гранитных и слюдяносиенитовых пород. В кристаллизации полевого шпата титан совсем не входит. Однако титан чрезвычайно распространен, в противоположность всем другим элементам редких земель, в первичной кристаллизации основных и среднекислых пород. В форме микроскопических выделений титанит и перовскит ($CaSiTiO_5$ и $CaTiO_3$) встречаются особенно часто почти везде в сиенитах и габбро. Далее этот элемент встречается особенно часто там, где при первичной кристаллизации в основных породах происходит выделение окисных железных руд, будь то в форме отдельных микроскопических кристаллов, будь то в форме больших масс железной руды. Более половины всего имеющегося в земной коре титана содержится в виде титанистого железняка (ильменит) или в виде магнетита с большим содержанием титана (титанистый магнетит). Здесь титановая руда присоединяется к элементам хрому и ванадию. Однако он от них значительно отличается. Хром никогда не встречается в пегматитах, а лишь в первичных кристаллизациях ультраосновных пород, т. е. главным образом в серпентинах. Титан же, как указывалось, встречается также в остаточных и главных кристаллизациях и связан с содержащими полевой шпат менее основными породами в особенности с габбро.

При выветривании титан подвергается лишь слабому, постоянно прерывающемуся обмену. При микроскопическом исследовании несвежих основных изверженных пород, т. е. пород, подверженных первой стадии выветривания, мы можем постоянно обнаруживать, что титанистый железняк и титанистый магнетит по краям переходят в титанит. В силикатах, содержащих титан, особенно в биотите, титан выделяется в большинстве случаев в виде крошечных иголочек рутила.

Титанитовая пыль широко распространена в выветренных породах, однако в осадках этот элемент содержится в большинстве случаев в форме крошечных кристалликов рутила. Наряду с крупными первичными зернами рутила зерна титанистого железняка встречаются также лишь там, где породы подвергаются быстрому распаду и где образуются месторождения россыпей минералов с тяжелым удельным весом. Россыпи магнитного железняка обычно содержат много титано-магнетита, причем ильменит, где он имеется, также встречается в этих россыпях.

В результате можно сказать, что первичные титановые минералы при выветривании долго сохраняются, медленно превращаясь в титанит, а позднее обычно в тонко распыленный рутил. Интересно то, что Штелцнер (A. Stelzner)[2] микроскопическим анализом установил

[1] Koenigsberger. Über alpine Mineallagerstätten. I u. II. Abh. Bayr. Ak. d. Wiss. Bd. 28. № 10 u. 11.

[2] A. Stelzner. Studium über Freiberger-Gneise und ihre Verwitterung. N. Jahrb. f. Min. I. S. 27. 1884.

в распавшихся гнейсах рядом с фрейбергскими рудными жилами неустойчивые тетрагональные видоизменения титановой кислоты—анатаз. При недостатке извести титановая кислота повидимому как таковая также растворяется, временно выделяясь в неустойчивой форме.

При начинающемся изменении сначала происходит смешанная кристаллизация титановой кислоты и превращение всех еще имеющихся налицо остатков титанита и содержащих титан силикатов в маленькие кристаллики рутила. Началом этого процесса является уже не раз описанное образование аморфных охристых масс, состоящих из мелких иголочек двуокиси титана. Если изменение распространилось широко и если в более значительной геотермической глубине происходит новообразование биотита, то часть рутила снова может поглощаться силикатами.

В технике титан применяется очень мало. Однако в настоящее время появилась некоторая потребность в титане для изготовления противостоящих выветриванию и огнестойких белых красок и для изготовления фтористого титана. В керамике для глазури и в стекольной промышленности применяются лишь незначительные количества титана. Однако титан, как мы это видели, является широко распространенным элементом, часто концентрируется в более значительные месторождения и мог бы в случае открытия правильного его технического применения играть большую роль. Незначительные количества этого элемента, скрытые в минералах главной кристаллизации, а также тонко распыленное содержание рутила метаморфных и неметаморфных отложений для добычи титана не принимаются во внимание. Добыча этого элемента из титановых пегматитов и титановых жил Альп технически была бы трудно выполнима. Некоторое значение могли бы иметь немногие габбро-пегматиты, в которых рутил содержится в крупных кристаллах. Так например в особенности в Виргинии (USA) рутил добывается в настоящее время из мало содержащих апатит сиенитовых пегматитов, а жилы пегматита в Крагерё дают этот минерал в более значительных количествах. Скорее могла бы иметь значение добыча титана в качестве побочного продукта из очень редких титанисто-меднорудных жил. В настоящее время уже очень большое значение имеет добыча титана из богатых рутилом россыпей, разрабатываемых только в том случае, если наличие какого-либо другого минерала, например монацита, гарантирует рентабельность разработки. Россыпи монацита Флориды и Траванкоры в Индии дают в настоящее время рутил и ильменит. В районе горы Крауфорды близ Аделаиды рутил добывается промывкой из богатых каолином глин. Действительно большими месторождениями титана являются магматические выделения титанистого железняка, обнаруженные во многих местах земного шара, часто в значительных массах и всегда в одинаковой или очень сходной форме.

Месторождения титанистого железняка представляют собой большой интерес с точки зрения науки о диференциации магм. Они были подробно изучены главным образом И. Фогтом [1]. Эти месторождения находятся в большинстве случаев в габбро

[1] J. H. L. Vogt. Zahlreiche Arbeiten. Z. f. pr. Geol. 1893, 1894, 1900, 1901, 1910; Ges. d. Wiss. Kristiania 1910.

или родственных ему породах (габбро-уралит, диабазы) и реже в нефелиновых сиенитах. В большинстве месторождений титанистого железняка нам известен последовательный ряд различных продуктов дифференциации: основные шлиры габбро, которые немного богаче темными составными частями, чем окружающие породы; выделения железисто-магнезиальных силикатов без полевого шпата и с уже довольно значительным содержанием титанистого железняка; титанистый железняк в смеси отчасти с оливином, а отчасти и с авгитом и наконец чистый титанистый железняк, в котором не содержатся даже богатые железом силикаты. В большинстве случаев окружающая главная масса породы представляет собой не собственно породы габбро, а богатую полевым шпатом породу — лабрадорит. Вследствие того, что руды и более темные составные части удалены дифференциацией от окружающей породы, эта последняя должна быть богаче полевым шпатом, чем общая масса габбро в среднем. Часто в руде концентрируются не только железо и титан, но и глинозем, так что в качестве спутников титанистого железняка являются шпинель или даже корунд, а также встречаются и глиноземные гранаты или чистый силикат глинозема в форме силиманита. Все различные виды пород рудного поля можно сгруппировать в одной диаграмме дифференциации, и тогда видно, что с уменьшением кремнекислоты происходит сначала увеличение силикатов магнезия и железа (пироксен, оливин и отчасти роговая обманка), а затем с увеличением содержания железа содержание их снова уменьшается за счет быстрого увеличения титановой кислоты и медленного увеличения свободного глинозема или крайне богатых глиноземом силикатов (рис. 45). В большинстве случаев руда представляет собой богатый титаном магнетит. Под микроскопом этот магнетит обнаруживается в виде закономерного и микроскопического срощения чистого магнетита с лепестками ильменита и должен рассматриваться как распад на составные части однородных титано-магнетитов, не изменяющихся лишь при высокой температуре. Высота содержания титана в месторождениях титанистого железняка очень колеблется. Шведские и норвежские месторождения содержат в среднем 10—15% TiO_2, южноафриканские месторождения близ Претории —21%, а руда Зоггендаля, разрабатываемая в настоящее время, состоит, как и многие другие менее значительные месторождения, из ильменита с 52% TiO_2. Очень часто руда образует в окружающей породе полосы, вытяну-

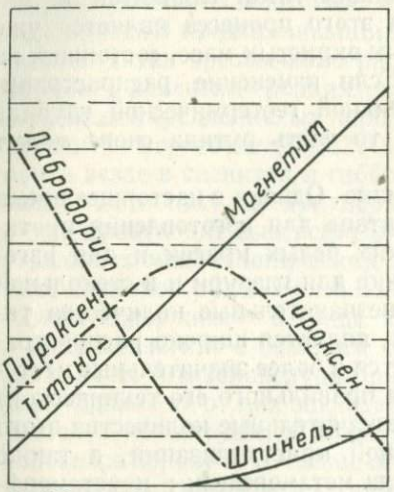


Рис. 45. Диаграмма дифференциации выделений титанистого магнетита в породах габбро (по Фогту).

тые по направлению течения магмы (Екерзунд, ср. рис. 11, стр. 54), а если к тому же порода сланцевата, то образуются кроме того и линзы. Иногда рудные гнезда концентрируются и во внешних частях массива габбро (Фалимэки в Финляндии) или же образуют в его центре массу, выступающую вследствие более значительной твердости в виде горы (Таберг близ Иенкепинга). Месторождения титанистого железняка, связанные не с габбро, но с нефелинсиенитом, часто содержат немного апатита, что их и связывает с железными рудами (см. ниже).

Близ Урбена в Канаде ведется обширная разработка значительных масс рутила и ильменита, сконцентрированных в анортитовых породах. Повидимому рутил возник здесь лишь потом, и здесь следует говорить об элювиальных россыпях месторождения титанистого железняка в разрушенной породе габбро. Рутил в качестве более ценного продукта отделяется от ильменита и пускается в продажу самостоятельно.

3. Цирконий

Цирконий является элементом исключительно однородным в отношении своего геохимического местоположения. Он не является редким элементом, но в изверженных породах встречается в среднем в количестве 0,03%. В пластических же и осадочных породах (песчаник и глинистый сланец) он встречается значительно чаще и повидимому в несколько большем количестве. Однако в большинстве случаев он содержится лишь в тонко распыленной форме, обычно в виде микроскопических кристалликов, а именно на 99,5% в форме минерала циркона $ZrSiO_4$. В пегматитах зернышки циркона встречаются реже, чем в распыленном состоянии в кислых богатых щелочами изверженных породах, т. е. в магмах, которые не могут быть еще названы «остаточными магмами», однако которые сильно диференцированы в сторону остаточных кристаллизаций. В богатых кварцем и свободных от кварца, однако все же богатых кремнекислотой породах, т. е. в гранитах и сиенитах, встречается исключительно минерал циркон. В светлых, богатых полевым шпатом и щелочами шлирах некоторых сиенитов он часто встречается в таком количестве, что эти породы называются просто цирконосиенитами. В более бедных кремнекислотой, однако богатых щелочами нефелиновых сиенитах наряду с цирконом встречается еще евдиалит со сложной химической формулой $Na_{13}(CaFe)_6Cl(SiZr)_{20}O_{52}$, т. е. силикат хлористого цирконата (ср. стр. 27). В более основных изверженных породах циркон встречается очень редко, находясь в первую очередь в породах, богатых слюдой: слюдяном диорите, керсантите и т. п.

Циркон трудно поддается выветриванию. На кристаллах циркона очень редко можно встретить корку выветривания, состоящую в существенной части из гидрата окиси циркония. Ввиду того что и гидрат окиси циркония почти нерастворим, цирконий входит обычно исключительно в продукты механических отложений. Кристаллики циркона содержатся во всех отложениях, отдельные зернышки которых могут быть вообще обнаружены только под микроскопом. В большинстве случаев они слегка округлены, так как рыхлая корка выветривания обтачивается при переносе водой. Циркон обладает довольно высоким удельным весом (4,02—4,86) и легко накапливается

поэтому в россыпях. Особенно богаты этим минералом россыпи драгоценных камней и россыпи монацита, а также россыпи рутила, гранатовые и магнетитовые пески. При этом для получения окиси циркония из этих россыпей минерал циркон извлекается попутно.

Единственные промышленные месторождения циркония образовались благодаря выветриванию эвдиалита. Этот минерал выветривается значительно сильней, чем циркон, причем этот процесс идет при одновременном образовании гидрата окиси циркония, повидимому коллоидально растворяющегося и вскоре при одновременной потере воды снова выпадающего в виде ZrO_2. Минерал ZrO_2 называется бадделеит или бразилит. Нечистые массы, содержащие бадделеит, образующиеся, как правило, во время этого процесса и содержащие 69—97% ZrO_2, называются циркит. Циркит встречается главным образом в обломках выветривания больших нефелиносиенитовых массивов в Покос де Калдае и в Каската у границы Бразильских штатов Минас Герес и Сан Пауло. Встречающийся там нефелиновый сиенит очень богат евдиалитом и возникающий при его выветривании циркит образует на полураспавшейся породе корки, а в обломках склонов так называемые Favas, округлые конкреции со средней величиной в боб. Чрезвычайно твердые корки отрываются от породы при помощи нагревания и внезапного охлаждения (так называемый пожог), а конкреции добываются путем промывки.

Более незначительные количества циркита образуются также в обломках выветривания горных пород, содержащих циркон, так как и минерал циркон, как мы видели, не вполне недоступен химическим агентам выветривания. Циркит добывается также из монацитовых песков на Бразильском побережье в Индии и во Флориде (см. в главе «Торий»), и незначительные количества его добываются в россыпях драгоценных камней Цейлона, а в настоящее время цирконовые пески разрабатываются также и на Мадагаскаре. Повидимому бразилит находится и в более значительных количествах в авгитовых песках Якупиранга в Сан Пауло.

Единственным местом, где цирконий добывался временно из крепкой породы, является пегматитовая жила, залегающая близ Цирконии в районе Гендерзоне, Северная Каролина, разрабатывавшаяся до 1911 г. благодаря высокому содержанию в ней минерала циркона. Однако после открытия большого месторождения в Сан Пауло и добычи циркита в качестве побочного продукта из монацитовых россыпей этот род добычи более не применяется. Возлагаются большие надежды на разработку в качестве цирконовой руды богатых евдиалитом участков в так называемом луяврите, нефелиновой породы Луяврурта на Кольском полуострове в северной части СССР. Породы эти содержат 20—40% евдиалита, и минерал этот в действии с серной кислотой очень легко разлагается. К сожалению он содержит много титана, который совместно с ZrO_2 выпадает из раствора.

Цирконий применяется только в форме окиси циркона главным образом в качестве электрического нагревательного прибора или в качестве набивки плавильных печей для очень высоких температур, представляя собой чрезвычайно огнестойкий материал. ZrO_2 обладает точкой плавления почти в 3 000°, тепловым коэфициентом расширения всего лишь в 0,0000008, незначительной теплопроводностью и большой

стойкостью действию кислот и щелочей. Прежде ZrO_2 применялся также для освещения в качестве суррогата углей Друмондова света и в первое время газокалильного освещения ZrO_2 являлся важной составной частью калильной сетки у калильных ламп. Годовая добыча циркония сильно колеблется в пределах 500—1 000 *m* промытого минерала.

4. Иттрий, лантан и лантаниды

Все эти элементы за исключением церия не имеют никакого технического применения. Месторождения их также являются слишком бедными. В отношении геохимического места они стоят в близком родстве с цирконием, однако в их естественном местоположении они обладают большей склонностью к собственно пегматитовому парагенезису. Это объясняется тем, что они встречаются в природе не только в виде силикатов, но очень часто и в виде фосфатов, естественно относящихся *больше к пневматолитическим остаточным кристаллизациям*. Радиус ионов иттрия и всех лантанидов также почти вдвое больше таковых алюминия, вследствие чего эти элементы не входят в главную кристаллизацию. Большое количество имеющегося в земной коре церия содержится в минерале ортите (называемом также аланит). Он обладает химическим составом $HCa_2(AlCe)_3Si_3O_{13}$ и в очень многих породах проявляется в виде временного выделения, так *сказать в виде первичной кристаллизации. Он находится* не только в кислых, но часто даже в довольно основных породах, вплоть до основных диоритов и до образовавшихся из них амфиболитов. Ортит распределен в этих породах всегда лишь в скудных микроскопических или в крайнем случае величиной с конопляное зерно кристаллах. Более значительные кристаллы ортита и другие минералы редких земель содержатся в гранитовых или сиенитовых пегматитах. Следует еще упомянуть гидросиликат церия церит $[H_3(Ca\,Fe)Ce_3Si_3O_{13}]$, силикат иттрия-бериллия гадолинит ($Be_2FeY_2Si_2O_{10}$), фосфат иттрия ксенотим (YPO_4), ниобад иттрия самарскит $Y_4(Nb_2O_7)_3$, достойный внимания благодаря обычно высокому содержанию самария, и наконец фосфат церия монацит, добываемый в больших количествах благодаря ценному содержанию тория и представляющий собой поэтому один из наиболее важных продуктов сырья для изготовления препаратов элементов редких земель.

Попытки добывать редкие земли путем разработки пегматитовых жил, в которых они встречаются, не удались, так как породы слишком тверды, и минералы редких земель составляют в них слишком незначительный процент. Разработка мало-мальски возможна лишь там, где фосфаты редких земель выделились вместе с газами богатых газами пегматитовых магм из собственно материнской породы, и метасоматически *сконцентрировались в ближайших* известняках. Такое месторождение представляет собой Бастнез (Bastnäs) в Швеции, где согласно Гейеру (Geijer)[1] в контактном известняке сконцентрировано 700 *m* соцерия в форме церита, ортита, монацита, а также в форме фтористого карбоната церия бастнезита $(CeLaDi)FCO_3$ Ферсманн[2]

[1] Per. Geijer. Processes in Contact Metasomatism. Econ. Geol. p. 690, 1925.

[2] A. Fersmann. Geochemische Migration. Abh. z. f. pr. Geol. № 18.

считает, что и месторождения содержащих церий фтористых апатитов в количестве до 3,18% окисей группы церия в будущем завоюют еще промышленное значение. Рентабельными являются только элювиальные и аллювиальные россыпи, однако и эти разрабатываются лишь там, где высокое содержание концентрата тория вызывает спрос на них. Поэтому важные для техники месторождения церия идентичны с месторождениями тория.

С точки зрения кристаллохимии и теоретической геохимии совместное проявление редких земель представляет собой чрезвычайно интересное явление, исследованное впервые В. М. Гольдшмидтом [1]. Оно основано, как уже упоминалось на стр. 44, на широком равенстве радиусов ионов иттрия, лантана и лантанидов в трехвалентно положительном состоянии ионизации.

Это равенство выступает особенно ярко из размеров решеток кристаллизированных полуторных окисей и, так как равенство размеров решеток обусловливает изоморфию, а этим самым и возможность теснейшего совместного распространения, то это равенство, обусловленное «сжатием лантанидов», имеет и для геохимического расположения элементов лантанидов также выдающееся значение. Практически редкие земли подразделяются на окиси лантаноцерия и окиси иттрия в узком смысле этого слова. Окиси лантана охватывают собой редкие земли, стоящие в ряду атомных номеров как La непосредственно до церия и другие, стоящие близко за церием. Последовательность размеров в элементарном кубе (тип структуры C, 16 молекул R_2O_3) в восходящей линии представляется в десятимиллионных миллиметра следующим образом:

Sc_2O_3 9,79 Y_2O_3 10,60 La_2O_3 11,5

В лантанидах же эта последовательность размеров выразится в обратном порядке:

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; Er_2O_3 10,54; Tm_2O_3 10,52; Yb_2O_3 10,99; Cp_2O_3 10,37.

Из этого следует, что Sm, Eu, Gd кристаллохимически стоят еще близко к лантану, что Tb, Dy, Ho, Er, Tm, а в особенности Ho встречаются часто в минералах иттрия и даже полностью скрыты в них (ср. стр. 90) и что Yb и Cp указывают уже на склонность к совместному распространению с Se.

Особенно ярко выступает свойство контрактуры лантанидов в их действии на условия изоморфности, и ярче всего это свойство выражено в последнем элементе из группы лантанидов гафнии. В его геохимическом соотношении он представляет собой скрытый элемент *κατ'Εξοχην*. В природе он встречается только в виде изоморфной примеси к циркону и не существует циркона, который не содержал бы изоморфные примеси HfO_2. Вследствие сжатия лантанидов размеры решеток HfO_2 и ZrO_2 почти совершенно идентичны. Так как и в прочих своих соединениях оба элемента всегда снова изоморфны, то все реакции протекают одинаково, и в течение почти целого столетия химия не

[1] V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente V. Norsk Videnskaps Akademi i. Oslo; Mat. Nat. Kl. № 7, 1925.

могла обнаружить гафний под его шапкой-невидимкой в цирконии, пока не удалось обнаружить и этот элемент окончательной обработкой методом тщательнейшей фракционной кристаллизации. Благодаря микроскопу мы знаем, что минерал циркон в незначительном количестве находится во всех отложениях и почти во всех изверженных породах, вследствие чего мы можем с уверенностью считать, что в земной коре за исключением осадков, в особенности солей и известняков, лишь очень немногие породы совершенно не содержат гафния. Было установлено, что цирконы, находящиеся в богатых кремнекислотой породах, содержат больше Hf, чем находящиеся в породах, более бедных кремнекислотой.

5. Ниобий и тантал

Геохимически эти оба металла очень близки редким землям, несмотря на то, что по химическому родству они стоят ближе к фосфору, чем к иттрию, церию и т. п. Важнейшими минералами, в которых встречаются эти редкие элементы, являются колумбит и танталит, обладающие оба одной и той же формулой $(FeMn)(NbTa)_2O_6$. Однако в колумбите преобладает ниобий, а в танталите тантал (следует здесь напомнить, что во всех британских странах этот элемент называется не ниобием, а колумбием и пишется Cb, а значит колумбит с преобладанием колумбия и танталит с преобладанием тантала). Минералы полностью соответствуют метафосфатам, солям кислоты HPO_3. Близкое совместное распространение Nb и Ta в этих минералах основано на том, что благодаря сжатию лантанидов ниобий (перед лантанидами) и тантал (за лантанидами) обладают почти точно одинаковым размером решетки. Естественное расширение объема атома ниобия с номером электрона 41 и тантала с номером электрона 73 почти точно уравновешивается сжатием лантанидов. Объем атомов обоих элементов является приблизительно 12. Минералы ниобия и тантала находятся точно так же, как и фосфаты редких земель, часто в пегматитах, главным образом в разностях менее богатых кремнекислотой, или же они рассеяны в виде маленьких кристалликов в кислых изверженных породах. Поэтому вполне естественно, что существуют и ниобаты редких земель, из которых самарскит $Y_4(Nb_2O_7)_3$, известный нам уже как источник редкого самария, должен быть особенно отмечен. Он представляет собой соль «пирониобиевой кислоты». До настоящего времени ниобий и тантал не имеют технического применения. Но если таковое будет со временем найдено, то ввиду незначительного содержания ниобат-танталатов в кислых изверженных породах, соответствующего, как правило, таковому в пегматитах, годные для разработки месторождения будет нелегко найти. В качестве годных для технической разработки ниобиевых руд должны были бы иметь значение главным образом ниобаты, встречающиеся в разных местах в оловяннорудных жилах, стоящие очень близко к пегматитам, и в пегматитоподобных урановых рудных жилах. Так например оловяннорудные жилы Гринбуша в Австралии содержат много ниобиевых минералов, а в Авионе в Испании, согласно Цисарцу [1], добываемая там

[1] A. Cissarz. Übergangslagerstätten innerhalb der intrusiv-magmatischen Abfolge. N. Jhrb. f. Min. Beil. Bd. 56, A. 167.

руда содержит как будто бы до 11% Nb в форме ниобатов. Из урановых жил с большим содержанием ниобия и тантала следует назвать жилы Олари в южной Австралии и Луквенгула в восточной Африке. Содержащий тантал и ниобиевый уранат так называемый пильбарит встречается вместе с золотом в одной пегматитообразной жиле, «танталитовой жиле», близ Пильбара в западной Австралии. В таких местах можно было бы добывать значительные количества ниобия в качестве побочного продукта при разработке оловянных руд, добыче золота и урановых руд.

III. Железо и металлы его группы

(Fe, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo, W)

1. Железо[1]

Железо является несомненно главным элементом нашей планеты и, судя по солнечному спектру, быть может даже всей планетной системы. В известных нам частях земной коры после кислорода, кремния и алюминия железо занимает (4,70%) 4-е место. Однако совершенно несомненно, что содержание железа уже в более значительных глубинах силикатной оболочки быстро возрастает. Перидотиты содержат 8% Fe, а породы эклогитовой оболочки повидимому по меньшей мере то же количество. Окислосульфидная зона состоит несомненно на $^3/_4$ или даже на $^9/_{10}$ из закиси и окиси железа и сульфидного железа, а все внутреннее ядро из металлического железа с значительным содержанием никеля и с незначительным содержанием других металлов.

Широкое распространение железа и во внешних, хорошо известных нам частях земли, обусловливает нашу сравнительно большую осведомленность о геологическом круговороте этого элемента.

Во время первичной кристаллизации выделяется то железо, которое не может войти в силикаты главной кристаллизации. Выделение происходит обычно в форме мелкорассеянных кристалликов магнетита, а при наличии больших количеств титана в форме пластинок ильменита. Большинство высоко основных пород, серпентины и базальты

[1] Железо является в наших описаниях первым тяжелым металлом в узком смысле этого слова. Естественные соединения тяжелых металлов называются, как известно, «рудами». Учение о «рудных месторождениях» представляет собой особую ветвь геологических наук и уже в течение почти целого столетия тщательно изучается в горных академиях, а в последнее время и в университетах. В этой области имеется обширная литература и целый ряд резюмирующих руководств и учебников, из которых наиболее важные перечисляются ниже:

V. Cotta. Die Lehre von den Erzlagerstätten. Freiburg 1859—1861.

V Groddeck. Die Lehre von den Lagerstätten der Erze. Leipzig 1879.

R. Beck. Lehre von den Erzlagerstätten. III, Berlin, 1. Aufl. 1901. Aufl. 1909.

Stelzner-Bergeat. Die Erzlagerstätten. Leipzig 1904—1906.

Beyschlag, Krusch u. Vogt. Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine. 2. Aufl. 2 Bd. 1914 u. 1921.

Krusch. Die Untersuchung und Bewertung der Erzlagerstätten. 2. Aufl. 1911.

Beck-Berg. Abriss der Lehre von den Erzlagerst tten. Berlin 1922.

De Launay, Fo mation des gîtes metallif res. Paris. 1893.

Phillips. Lois. A treatise on ore deposits. London 1896.

Lindgren. Ore deposits. New-York 1919.

Rastall. The geology of the metalliferous deposits. Cambridge 1923.

приобретают свою черную окраску вследствие распыленных в них мельчайших зерен магнитного железняка или титанистого железняка. Дальнейшими первичными выделениями, содержащими много железа, являются шпинель, хромит и другие. Более значительные количества железных руд, состоящие из различных окислов железа, сливаются в компактные массы. Таким путем возникают уже упоминавшиеся магматические месторождения титанистого железняка и аналогичные им, но требующие еще дополнительного описания месторождения хромистого железняка. Разлагаются ли эти руды еще до затвердения в виде жидких магм и если разлагаются, то в какой степени—до сих пор точно неизвестно. Можно считать, что этот случай имеет бесспорно место в известных больших, богатых фосфорной кислотой массах магнитного железняка в обычно богатых натрием породах (к этим пегматитовым выделениям относятся величайшие в мире месторождения железа Кирунавары в Шведской Лапландии). Они затвердели безусловно позже окружающих изверженных пород, в которые проникли по маленьким трещинам в виде апофиз. Поэтому П. Гейер [1] считает, что они представляют собой остаточные магмы в смысле пневматектических пегматитовых сплавов. В высшей степени вероятно, что в действительности они представляют собой сложные эвтектики с сильно пониженной точкой плавления. Однако все же можно считать, что понижение точки плавления является следствием многих легко улетучивающихся составных частей, обнаруживающихся в руде в виде фтористого апатита, фтора и т. п. Возможно, что эти легко улетучивающиеся части поступили в расплавленные магнетитовые массы во время процессов главной кристаллизации и поддержали их в жидком виде вплоть до возникновения температуры затвердения в окружающих силикатных породах.

Разложение в жидком состоянии перед затвердением можно считать бесспорным лишь тогда, когда магма наряду с железом содержит много серы. Тогда вместо магнитного железняка (Fe_3O_4) образуется магнитный колчедан ($FeS+S$, обычно Fe_7S_8). Подобно тому как магнитный железняк поглощает весь фосфат кальция, так и этот сульфидный сплав поглощает весь содержащийся в магме никель, выделяя его снова при остывании, наступающем после выкристаллизации силикатов, в виде пентландита в тонком сращении с магнитным колчеданом. Магнитный колчедан сам по себе является негодным для разработки минералом. В качестве железной руды он не может быть применен вследствие содержания серы, а в качестве серного колчедана он не может конкурировать со значительными количествами встречающегося в природе пирита (FeS_2). Поэтому магматические выделения магнитного колчедана в изверженных породах пригодны для разработки лишь в том случае, если они благодаря высокому содержанию никеля могут быть обозначены как никелевый магнитный колчедан, или же если они содержат благородные металлы, в особенности платину. При разборе месторождений никелевых и платиновых руд мы снова вернемся к вопросу об этих железносульфидных массах.

---

[1] Per Geijer. Igneous rocks and iron ores of Kirunavara. Stockholm 1910.

Во время главной кристаллизации железо входит конечно полностью в силикаты, причем всегда в форме закиси [1], обычно в изоморфной смеси с магнием в виде ортосиликата (оливин) или метасиликата (гиперстен или диалаг). Однако даже чистые железистые ортосиликатовые породы, весьма редко встречающиеся гортонолиты, в качестве железной руды слишком бедны. Поэтому при главной кристаллизации не образуются месторождения железных руд. Образование обычно довольно легко поддающихся разрушению силикатных пород с высоким содержанием железа обусловливает образование концентраций железа при выветривании.

В остаточных магмах большое количество железа содержится только в виде исключения. Существуют магнетитовые пегматиты, но встречаются редко. Повидимому лишь совершенно особые условия ведут к тому, что случайно содержащееся в остаточных магмах железо затвердевает уже в пневматолитической фазе. В кислых обогатившихся в сторону остаточных магм гранитных магмах прежде всего выделяется столько железа в виде двойного сернистого железа (пирит) в маленьких кристалликах, сколько позволяет имеющаяся налицо сера.

Содержание железа в пневматолитических конечных растворах, выделяемых магмами, бывает часто более значительным, если пневматолитическая фаза с образованием или без образования пегматитов преодолена. В знаменитых районах оловянных руд в Нидерландской Индии известны жилы оловянных руд, содержащие большое количество магнетита. Как только в пересыщенных остаточных растворах содержится достаточное количество серы, мышьяка и вольфрама, образуется в больших количествах серный колчедан, мышьяковый колчедан (FeAsS) и вольфрамит $(Mn\,Fe)WO_4$. Очень значительные количества железа выделяются там, где пневматолитические эманации гранитных пород встречаются с известняками. В таком случае очень часто известняк полностью вытесняется магнитным железняком благодаря контактовому метасоматозу (ср. стр. 67). Прежде считали, что железо было привнесено в эти контактовые месторождения в виде газообразных галоидов железа. В таком случае из фтористого железа и карбоната кальция должны были бы образоваться закись и окись железа, фтористый кальций и свободная углекислота. Однако новообразование плавикового шпата (CaF_2) в более широком масштабе при контактовых месторождениях железняка обнаруживается лишь в очень редких случаях (например в Берггисгюбеле близ Дрездена). Но в таких месторождениях всегда можно обнаружить обширные новообразования силикатов извести. Образование их происходит вероятно в связи с тем, что в поступающих пересыщенных растворах железо содержалось в виде гидросиликата железа. В некоторых случаях, когда железные руды залегают в чередующемся напластовании с силикатными породами, экскаляции изверженных пород получили также свое железо сначала от силикатов, растворили кремнекислоту, при помощи которой образовали силикаты извести, и сконцентриро-

[1] Только при наличии больших количеств щелочей и небольшого количества алюминия, т. е. в крайне щелочных породах железо связано также в виде окиси, а именно в качестве заместителя Al_2O_3. Тогда в качестве пироксена возникает эгирин $NaFe(SiO_3)_2 = Na_2O.Fe_2O_3.4SiO_2$.

вали железо на месте когда-то бывшей силикатной залежи. Повидимому таковы и условия в месторождениях железных руд близ Шмидеберга в Ризенгебирге. Иногда контактовые магнитные железные руды образовались благодаря метаморфизму более древних залежей шпатового железняка, содержавшихся в известняках еще до интрузии изверженных пород. Совместное распространение контактов месторождений железа, а также и других металлов с обычно крупнокристаллическими силикатами извести, железа и магния в известняке представляет собой часто обнаруживаемое на земле явление. Шведские горняки называют эти силикатовые породы скарнами, название, перешедшее также в специальную литературу других народов. В большинстве случаев залежи железных руд сопровождаются диопсидовыми скарнами ($CaMg(SiO_3)_2$ или андрадитовыми скарнами (Ca_3Fe_2) ($SiO_4)_3$). Контактовые месторождения, в которых железо выделено не в виде закиси—окиси, а в виде полуторной окиси (железный блеск Fe_2O_3), встречаются реже. Такими контактовыми образованиями являются знаменитые месторождения железных руд на о. Эльба. Скарн состоит здесь из ливрита—силиката, содержащего наряду с закисью железа много трехвалентного железа ($HFe_2CaFe''' Si_2O_9$). Таким образом эксгаляции гранита содержат здесь значительно больше кислорода, чем то обычно встречается.

В гидротермальных растворах железо содержится обычно в виде сульфида или карбоната. Сульфид выделяется уже в более значительных глубинах и образует рудные жилы с серным колчеданом, с содержащей железо цинковой обманкой, с мышьяковым колчеданом (FeAsS) или с другими содержащими железо сульфидными рудами Si. С полиметаллическими сульфидными рудными жилами обычно связаны: кварц, известковый шпат, плавиковый шпат. Рудные жилы, содержащие только серный колчедан, пригодны для разработки в том случае, если серный колчедан содержит немного золота или же содержит в большом количестве медь. Существуют также гидротермальные выделения серного колчедана, встречающиеся в сплошных массах совершенно безжильных минералов. Эти образования связаны с близостью основных изверженных пород. Они следуют обычно трещинам напластования окружающей породы и обозначаются как интрузивные залежи колчеданов. Мы не допустим ошибки, если будем их рассматривать в качестве остаточного расплава масс магнитного колчедана, разложившихся в жидком состоянии, или вернее сульфидных масс, которые благодаря доступу воды и выпадению железа из расплавленного Fe_7S_8 превратились в растворы FeS_2. Их высокая температура и основность обусловливают сильное метасоматическое воздействие на окружающую породу. Чем больше они остывают, тем больше выделяется FeS_2, а более редко встречаемые в магме магнитного колчедана металлы за исключением Ni, а именно Pb, Zn, Co, Cu концентрируются. Благодаря этому образуются переходные ступени к обычным гидротермальным свинцовым, цинковым, кобальтовым и медным рудам, как это видно в сульфидных месторождениях, сопровождающих колоссальные выделения магнитного колчедана Сёдбери в Канаде.

Жилы карбоната железа залегают обычно в стороне от больших центров извержений, они апомагматичны. Вулканические интрузии и излияния магмы, выделяя углекислоту и богатые углекислотой го-

рячие источники, с течением времени действуют на расстоянии. Отсюда можно предположить, что в жилах шпатового железняка ювенильной является только углекислота, а железо извлечено из более значительных глубин, из содержащих железо окружающих пород, и отложено вблизи поверхности земли в виде карбоната. Растворы карбоната железа могут конечно там, где они встречаются с известняком, образовать в известняке массы карбоната железа путем метасоматического обмена. Эти массы в большинстве случаев связаны постепенными переходными ступенями от окружающей породы к содержащим железо карбонатам извести (анкерит $CaCO_3 \cdot FeCO_3$) П. Ниггли [1] рассматривает жилообразные и метасоматические карбонаты железа как «телемагматические» отложения основных интрузивных масс. Характерно, что как раз сульфиды Cu и в особенности Ni, представляющие собой тяжелые металлы, связанные с основными магмами, встречаются особенно часто в таких сидеритовых месторождениях.

Жилы окисных руд встречаются довольно часто. При редко встречающихся, а главным образом редко пригодных для разработки жилах железного блеска мы должны, если они проявляются самостоятельно, предполагать привнос железа из глубины. Совершенно иные условия господствуют в месторождениях железного блеска, тесно связанных жилами железного шпата Зигерланда. Дополнительное извлечение углекислоты и окисление поднимающимися горячими растворами обусловило здесь превращение железного шпата в железный блеск. Жилы красного железняка и метасоматические его выделения в известняке в большинстве случаев не зависят от магматических эксгаляций, их образование связано с нисходящими или после непродолжительного блуждания снова восходящими содержащими железо грунтовыми водами.

При выветривании во влажном и полузасушливом климате железо концентрируется обычно в виде бурого железняка ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), а в засушливом климате в виде красного железняка ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). У поверхности силикатовых пород с высоким содержанием железа в жарком климате закись—окись железа может выделяться вместе с окисью хрома. Большие поверхностные месторождения железа в серпентинных областях о. Кубы относятся к этому роду месторождений. Из известняков, содержащих карбонат железа, известь удаляется при выветривании в растворенном состоянии в виде двууглекислой соли. Растворенная одновременно с этим двууглекислая соль железа при соприкосновении с кислородом воздуха тотчас же разлагается. Пройдя еще некоторый путь в виде коллоидального раствора гидрата окиси железа, она осаждается затем в виде желвакообразных масс на поверхности известняка, концентрируясь в глубоких карманах и каналах, образованных в известняках растворяющим действием богатой углекислотой дождевой воды (карстовые железные руды, ср. стр. 84, рис. 29). Если эти каналы заполнены глинистыми остатками растворов, то железная руда образует в этих глинах концентрически линзообразные с резкими очертаниями конкреции, так назы-

[1] P. Niggli. Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. pr. Geol. 1. 1925.

ваемые бобовые руды. Карстовые железные руды и бобовые руды широко распространены почти во всех областях распространения известняков. В Германии они встречаются особенно часто на плоскогорьи Швабских Альп.

Там, где известь не поглощает углекислоты двууглекислых солей, и там, где под болотным покровом восстановительная среда препятствует окислению карбоната, растворенное железо может при известных обстоятельствах пройти еще значительный путь. В пределах болотной почвы оно может в заполненных водой изолированных от доступа воздуха пустотах выпасть в виде белого творожистого карбоната железа, белого железняка[1] (Weisseisenerz). Однако как только растворы карбоната железа достигают поверхности, выделяются гидраты окиси железа, образуя инкрустации на стеблях травы, пористые массы лугового бурого железняка, богатого в большинстве случаев фосфорной кислотой. Эти луговые железняки представляли собой до XIX столетия важный источник для тогда еще мало развитой железной промышленности. В настоящее время они еще часто разрабатываются, но служат не в качестве железных руд, а в качестве фильтрационных масс для очистки сточных вод газовых заводов. В богатой озерами Финляндии часто встречается, что растворы двууглекислых солей железа поступают непосредственно из болот в открытые бассейны озер. Так как озерная вода благодаря волнению берегов содержит всегда немного кислорода, то вблизи берега на дне озера выделяется гидрат окиси железа в форме маленьких шариков или плоских кружков до величины в один пфенниг. Эта «озерная руда» выбирается экскаватором со дна озера, но образуется непрерывно вновь, благодаря чему руда по истечении ряда лет может опять добываться на том же самом месте. В тропических засушливых областях растворы выветривания, содержащие карбонат и гумат железа, благодаря капиллярности сухой почвы поднимаются наверх и здесь под влиянием кислорода воздуха выпадают в виде красного железняка. Таким путем на поверхности земли образуется крепкий, пронизанный немногими зернами песка, твердый слой окиси железа, так называемый «корковый железняк». Этот железняк, уничтожая всю растительность, покрывает обширные области и добывается в качестве руды. В умеренном климате подобным образованием является ортштейн. Богатая гумусовой кислотой поверхностная вода просачивается в глубину и растворяет все железные составные части почвы, лежащей под дерном, вследствие чего почва превращается в «обесцвеченную зону». На зеркале грунтовых вод растворы застаиваются, гидрат окиси железа выпадает, цементируя почву в этой зоне в крепкую, непроницаемую для корней корку. Ввиду того что ортштейн загрязнен песком и зернышками почвы, он в качестве железной руды неприменим.

Чисто механическое выветривание может вызвать концентрацию железа конечно лишь там, где в распадающейся породе имелись уже высокопроцентные участки железной руды с тяжелым удельным весом. Такой рудой является только магнетит. Магнетитовые железные пески в действительности встречаются довольно часто, причем

[1] P. Krusch. Über das Vorkommen und die Entstehung des Weisseisenerzes. Stahl u. Eisen. H. 46. 1922.

морской прибой образует их по побережью в довольно чистом виде. Однако в большинстве случаев они не могут быть применены в качестве руды. Слой их обычно имеет лишь несколько сантиметров в толщину. Наряду с зернышками магнитного железняка в них сконцентрированы также зернышки титанистого железняка и зернышки рутила. Вследствие этого они не могут быть использованы в качестве железной руды, но после обогащения их магнитным способом при наличии большого спроса не исключена возможность их переработки в титанистую руду.

Отложения железа, поступающего из зоны выветривания, происходит различным путем. Нам уже известно образование белого железняка в торфяных болотах. Подобным же путем карбонаты железа осаждались все время в угольных пластах и в илах, богатых органическим веществом в виде желваков. При выемке угольных пластов они добываются попутно в качестве «сферосидеритов» и являются отчасти в Вестфалии, а главным образом в Англии ценной железной рудой. Желваки шпатового железняка величиной с туловище человека встречаются также и в других глинистых комплексах слоев, не содержащих угольных пластов. В польской юре и в глинах меловой формации Бентгейма и Охтрупа [1] близ голландской границы желваки шпатового железняка представляют собой вследствие примеси глины бедную руду (содержащую после обжига углекислот редко свыше 35—40% Fe).

Условия разработки становятся более благоприятными, если глина будет удалена самой природой, что происходит, когда глинистый комплекс пластов, содержавший множество конкреций шпатового железняка и бурого железняка, попадает благодаря поднятию морского дна под действие прибоя. Тогда ударами волн и дождем эти глинистые пласты размываются, а конкреции железной руды остаются лежать на обширной поверхности побережья толстыми слоями до тех пор, пока материк снова опустится и образуются новые перекрывающие слои (перемытые и вторично отложенные руды). К этому роду залежей относятся железные руды Пейна и Зальцгиттера в предгорьях Гарца, образующие у нижней поверхности меловой формации слой конгломерата из тесно лежащих валунов бурого железняка. Они особенно ценны тем, что многочисленные органические остатки, находящиеся в самих желваках и между ними, дают руде большое количество фосфора (0,3 до свыше 1%), который употребляется с успехом для изготовления шлаков Томаса.

Большая часть окисей железа, освобождающаяся при выветривании, задерживается на материке благодаря окислению карбоната или хлопьевидному выпадению коллоидально растворенного гидрата окиси. Иногда окись железа снова может растворяться. Большие реки, текущие из богатых растительностью областей, ежегодно приносят в море огромные количества железа—р. Амазонка не менее 11 млн. *т*. Большая часть коллоидально растворенного железа благодаря наличию в растворе электролитов вскоре выпадает в виде хлопьев. Образуется красная глубинная морская глина, содержащая

[1] P. Krusch. Die Eisenerzvorkommen der Unteren Kreide im Westen des Beckens von Münster. Glückauf, 1918.

очень много геля силикатов глинозема, вследствие чего она не может быть применена в качестве железной руды. Известная часть железа должна содержаться в виде коллоидального гидросиликата также в растворах выветривания. В различных формациях между морскими отложениями мы находим включения зеленого силиката железа. Этот силикат железа, содержащий также и калий (глауконит), пронизывает песчаные и известковые осадки зернышками величиной с булавочную головку. Во многих местах океана встречаются новообразования содержащего глауконит глубинного ила. Известно, что глауконит образуется главным образом там, где под влиянием встречающихся теплых и холодных течений происходит массовое умирание морской микрофауны. Очевидно, что при этом выпадает последний остаток геля железного силиката, присутствие которого обнаруживается и в открытом океане в тех случаях, когда имеет место восстанавливающая деятельность, обусловленная распадом животного или растительного белка в морской воде. Доказательством того, что выпадение глауконитов связано с отмиранием и распадом микрофауны служит то обстоятельство, что глауконитовые зернышки очень часто представляют собой заполнение раковин отмерших фораминифер или радиолярий. Месторождения полезных ископаемых не образуются путем осаждения глауконита, так как одновременно с ним происходит и отложение ила, песка или мергеля, вследствие чего глауконитовые зернышки всегда заключены в какой-либо осадочной породе. Однако косвенным образом образование глауконита нередко ведет к возникновению небольших залежей железной руды, так как при выветривании осадочных пород, содержащих глауконит, весьма легко возникают железнорудные месторождения, обусловленные выветриванием. Так например весьма обширные залежи болотной руды в бельгийской области Кампин произошли вследствие выветривания глауконитовых мергелей, образующих подпочву этой местности.

Наши знания относительно образования годных к разработке месторождений силикатов железа до сих пор недостаточны, ввиду того, что нам неизвестны процессы современного образования подобных месторождений железной руды. Природа сопровождающих полезное ископаемое осадочных пород такова, что заставляет предполагать прибрежные мелководные образования. В пользу такого образования говорит мелкоолитовая структура всех этих руд. Рудная масса состоит из скопления шарообразных, в большинстве случаев достигающих лишь величины булавочной головки зернышек руды, а каждое зернышко состоит из тысяч тончайших шаровых оболочек, облекающих песчинку или обломок более старого оолитового зернышка. Подобные образования из углекислой извести возникают там где песчаные зернышки благодаря быстрому движению воды, содержащей известь, находились продолжительно во вращательном движении, например в каптаже термальных источников Карлсбада. Таким образом мы можем считать, что оолиты силикатов железа были образованы в прибрежной области путем обволакивания песчинок осаждающимися из воды силикатами железа. Это подтверждается также и тем, что на обширном протяжении пласта шарики всегда одинаковой величины. Большие песочные зернышки имеют тонкую оболочку, маленькие же зернышки толстую оболочку. Наряду с оолитами, состоящими из си-

ликатов, существуют также оолиты окиси железа. В этом случае следует считать, что железо таких оолитов до выделения было растворено в виде коллоида. На отдельном зерне ясно видна многочисленная смена силикатных оболочек и оболочек окиси, причем последние всегда только пронизаны кремнекислотой, которая при растворении зерна в соляной кислоте остается в виде кремнистого скелета. Совершенно незначительное изменение условий окружающей среды обусловливает собой выделение или силиката или окиси. Мы не допустим ошибки, если будем считать, что выпадение бурого гидрата окиси и свободной кремнекислоты вместо зеленого силиката закиси было обусловлено содержанием в воде кислорода, достигшим известной высоты. Часто оолиты железа превращаются вторично, благодаря содержащим углекислоту инфильтрационным водам, в карбонат или в ржаво-красные плотные массы окиси железа. Часто везде в силикате железа выделяются также пылевидные магнитные зернышки. Поэтому эти месторождения железных руд обладают не только зеленой и бурой, но и желтой, красной и зеленовато-черной окраской.

В отложениях известняка очень часто имеется незначительное содержание карбоната железа. Оно проявляется при выветривании извести в виде карстовой железной руды или в виде красной глины выветривания (Terra rossa). Мелкие кремнистые осадки иногда переходят в кремнистые красные железняки и кремнистые магнитные залежи. Эти железные отложения связаны с большинстве случаев непосредственно с основными эффузными покровами и можно обнаружить, что извержение лавы произошло под водой. Поэтому можно считать, что благодаря вулканическим эксгаляциям газов в морскую воду попали большие количества железа, быть может в форме хлористого железа, как это часто у вулканов и бывает, а частично также в форме раствора карбоната железа. Причем в зависимости от этого эти эксгаляции привели к осаждению чистой железной руды, железной руды, содержащей известь, или известняка с большим содержанием железа и к богатому железом отложению кремния.

Благодаря процессам метаморфизма железные руды и содержащие железо породы в большинстве случаев подвергаются большим превращениям. Наиболее чувствительными в отношении действия давления и нагревания являются осадочные гидросиликаты железа. При этом они или превращаются в смесь из магнетита и свободной кремнекислоты или же образуется смесь из мелкослоистого турингита, т. е. гидросиликата железа, в котором часть железа находится в трехвалентном состоянии. В большинстве случаев в турингите рассеяно множество кристаллов магнетита. Другие бедные силикатами руды сохраняют свое оолитовое строение, превращаясь однако в смесь свободной от воды окиси железа (железный блеск) с кварцем, наподобие так называемых вабанских руд в Ньюфаундленде, импортируемых в Германию после войны в особенно большом количестве. Отложения с небольшим содержанием железа превращаются или в светлые сидеритовые кварциты, т. е. мелкозернистую смесь кристаллов карбоната железа и кварца или в магнетитовые кварциты. Дальнейшей ступенью разложения последних является скопление магнетита с высоким содержанием железа наслоениями толщиной от 2—20 *мм*, разделенными друг от друга слоями, не содержащими

или содержащими мало магнетита. Такие кварцевые руды широко распространены в так называемом «Феноскандском щите», т. е. в Финляндии, северной Швеции и северо-восточной Норвегии. В Зидварангере, немного восточнее европейского Нордкапа, они уже разрабатываются в течение нескольких десятилетий. Эти руды подвергаются дроблению и обогащаются потом магнитным способом.

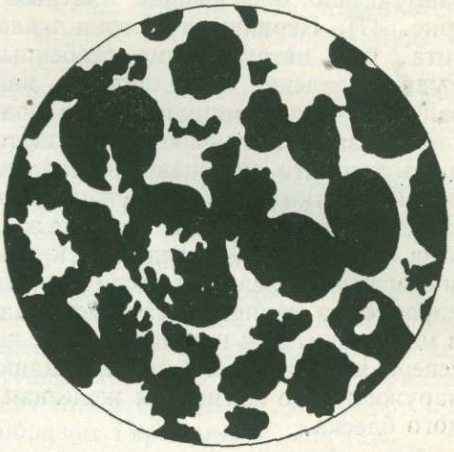


Рис. 46. Гриналитовый кварцит Мезаби с оолитовым силикатом Увелич.: 40×

Осадочные железные руды Феноскандского щита геологически очень стары и относятся к докембрийской формации. Далеко простирающиеся железные отложения докембрийского возраста встречаются также в Северной Америке южнее, западнее и северо-западнее Верхнего озера [1]. Они менее метаморфизированы, чем феноскандские руды и частично представляют собой довольно рыхлые сидеритовые кварциты, частично же кварциты, возникновение которых из глауконитовых песков еще совершенно ясно видно (рис. 46). Содержащиеся в них зернышки силикатов железа представляют, правда, не чистый глауконит, но родственный глаукониту гриналит, немного более богатый железом и содержащий не K и Mg, как последний, а лишь Mg. До сих пор не известно, является ли гриналит слабо метаморфизированным превращением глауконита или же в древнейшие докембрий-

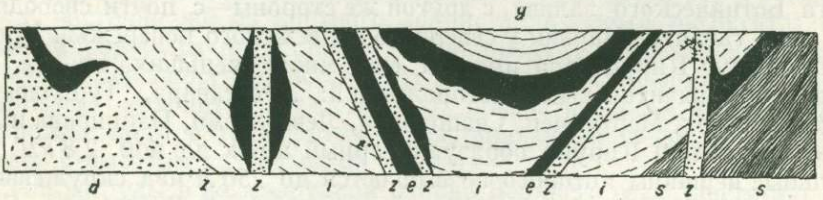


Рис. 47. Схема образования железорудных масс в районе Маркетте (по Ван-Гизе). *s*—сланец, *i*—сланцевая яшма, *q*—кварцит, *d*—диабаз, *z*—жила разложившегося диорита, *e*—рудное тело.

ские времена в морской воде господствовали другие условия, вследствие чего выпавший из открытого океана силикат железа был иным, чем в настоящее время. Североамериканские гриналитовые и сидеритовые кварциты подобно глауконитовым пескам и сильно кремнистым железным рудам годны для разработки как таковые только тогда, когда железо концентрируется благодаря особым процессам. Это происходит там, где породы запруживали грунтовые воды, изменяя

[1] Van Hise and Leith. The Geology of the Lake Superior Region. U. S. Geol. Surv. Monogr., 52, 1911.

направление их течения, т. е. над непроницаемыми породами. В этом направлении особенно сильно действовали подстилающий слой, состоящий из сланцев и диабазов, а также жилы диабаза. Около таких запруд шло образование плотных масс железного блеска (Fe_2O_3) (рис. 47). Первичные залежи железных руд, состоящих из магнетита, при метаморфизме особенным изменениям не подвергались. Рудные залежи в Гелливаре, являющиеся вполне аналогичными залежам близ Кирунавары, но подвергшиеся довольно сильной метаморфизации, отличаются в существенной своей части от последних лишь тем, что окружающая порода и сросшиеся с окружающей породой участки руды обнаруживают жилковатую гнейсовую структуру. Залежи красной руды, а также залежи, богатые оолитами окиси железа, при давлении, ведущем к рассланцеванию, переходят в железистослюдяные сланцы. Если же метаморфизм носит не «кинетический» характер, а является статическим, то такие залежи охотно переходят в магнетиты. Так например более глубокие участки вышеупомянутых североамериканских залежей являются магнетитовыми и можно обнаружить, что магнитная железная руда произошла здесь из железного блеска.

Промышленные месторождения железных руд

Величайшим месторождением железных руд на земле и даже величайшим скоплением тяжелых металлов из известных нам в земной коре является месторождение магнитного железняка Кирунавара в местности Норботтен в Швеции (свыше 150 *км* севернее полярного круга). Благоприятные условия дали возможность вести добычу открытыми разработками и штольнями. Ежегодная добыча железной руды (с меньшим чем 50% содержанием Fe) достигает здесь почти 4 млн. *т*. Ширококолейная железная дорога длиной 464 *км* соединяет это месторождение с одной стороны с гаванью Лулеа у северного берега Ботнического залива, с другой же стороны—с почти свободной от льда гаванью Нарвик у северного норвежского побережья. Кроме того вокруг Кирунавара имеется еще много меньших, но все же довольно значительных месторождений: Луоссавара, Туоллавара, Екстремсберг, Мертайнен, Сваппавара, Левеэниеми, Пайнирова и др. Месторождения Кируна образуют горный кряж длиной 2,8 *км*, отдельные вершины которого возвышаются до 250 *м* над окружающей болотистой, частично покрытой озерами, равниной Луоссаерви. Весь горный кряж состоит из залежи со средней мощностью 70 *м* (максимально 152 *м*) состоящей из почти чистого магнитного железняка с 55—70% Fe и до 5% содержания P. Это месторождение можно при помощи магнитных измерений проследить еще под моренами равнины и под озером Луоссаеви до находящегося в этом озере острова. Залежь эта тянется на 4,75 *км* в длину. После перерыва в 1 *км* у Луоссавары она снова продолжается. Тут ее мощность от 25 до 60 *м*, а длина по простиранию 1,5 *км*. Обе залежи на каждый метр вертикального продвижения горными разработками дают запас руды в 1,4 млн. *т*.

Руды представляют собой продукт магматической диференциации и продолжаются в богатых натрием и полевым шпатом порфирах в виде интрузивных залежей. В лежащем боку круто падающей за-

лежи они представляют собой основные, отчасти содержащие авгитсиенитовые порфиры, в висячем же боку—кварцевые порфиры. Местами руда сильно проросла содержащим фтор известковым фосфатом (фтористой апатит). Наряду с этим встречается немного плавикового шпата и турмалина. Содержание апатита часто изменяется. На различных местах горных разработок бедная фосфором руда A добывается отдельно от богатой фосфором руды G[1].

На 70 *км* южнее лежат еще меньшие, однако также очень значительные рудные месторождения Гелливара. Руда образует здесь многочисленные линзы, содержащего апатит магнетита, тянущиеся двумя параллельными, последовательно распределенными линзами, рядами на много километров. Руда рыхлозерниста и легко поддается размельчению в связи с чем она менее ценна, чем руда Кируна. Окружающая порода представляет собой красновато окрашенный гнейс, являющийся по Штутцеру [2] регионально метаморфно измененным простирающимся в том же горизонте образованием той же породы, как и месторождение Кируна. Содержание железа в руде составляет и здесь 50—70%. Гелливарское товарищество, к которому принадлежат как месторождения Кируна, так и Гелливара, снабжают высокопроцентной рудой главным образом Германию и Англию.

Железорудный район Верхнего озера занимает по своей величине второе место в мире. Он значительно более вытянут, чем железорудный район северной Швеции. Однако в нем имеются менее значительные месторождения, представляющие собой тысячи местных концентраций руды докембрийских отложений железа, и являющиеся негодными для разработки. Содержащие руду кварциты обладают мощностью в 300—400 *м*. Одновременно с концентрацией руды произошло также окремнение окружающей породы. При этом нижние части кварцита превратились в криптокристаллические массы яшмы (ср. рис. 47). Такая железная яшма тонкими полосами пронизывает плотную руду, частично состоящую из красного гематита и бурого железняка, частично же из плотного докристаллического магнетита. Последний род руды представляет собой продукт регионального метаморфизма, распространившегося на глубине и на сидеритовые и гриналитовые кварциты (см. стр. 83), превратив их в магнетитовые кварциты часто с грюнеритом, представляющим собой роговую обманку с высоким содержанием железа.

Добыча руды в железорудном районе Верхнего озера достигает колоссальных размеров. Весь район добывает ежегодно свыше 300 млн. *т* руды, что составляет почти $^7/_8$ общей добычи железной руды Северной Америки. Наиболее важными участками района являются Мезаби и Маркетт, в которых добыча составляет $^1/_3$ всей добычи, а также Меноминее и Гогебик, добывающие по $^1/_6$ общей добычи. По ту сторону Канадской границы рудные образования в районе Гунфлинт снова появляются и разрабатываются.

Наиболее важным железорудным месторождением центральной Европы является Лотарингская область распространения оолитовых

[1] I. H. L. Vogt. On the genesis of the iron ore deposits of the Kirunatype. Geol. Fören. Förhand., p. 153, 1927.

[2] O. Stutzer. Die Eisenerzlagerstätten bei Kiruna. Z. f. pr. Geol., S. 65 u 140, 1906.

железняков. $^1/_4$ этой области до войны принадлежала Франции, $^2/_3$ Германии и приблизительно $^1/_{12}$ Люксембургу. Месторождение представляет собой вытянутую залежь (см. стр. 80), образовавшуюся в среднеюрской формации. Благодаря мелкозернистому строению железняков они названы французскими горняками Минетте. Различают шесть залежей этого типа в 4—8 *м* мощности каждая, обладающие однако общим профилем только в виде исключения. Наиболее совершенным является профиль области, бывшей прежде германско-лотарингской и простирающейся к Диденгофену. По содержанию окиси железа и силиката железа эти залежи несколько отличаются друг от друга. Сообразно окраске руды они называются:

Красно-песчаная залежь мощностью до 13 *м*, однако загрязненная кварцевыми зернышками.

Красно-известковая залежь незначительной мощности, особенно часто встречается в Люксембурге.

Желтая залежь незначительной мощности и встречается лишь местами.

Серая залежь 5—6 *м* мощности представляет собой основной пласт, всюду встречающийся и в западной, прежде французской части наблюдается лишь один.

Бурая залежь до 4 *м* мощности.

Черная залежь 1,2—4 *м* мощности.

Зеленая залежь, встречается изредка на западе.

Последние три наиболее богаты силикатами. Содержание железа во всех залежах незначительно, в среднем 35%. Горизонтальное залегание и выход пластов у склонов, обращенных к долине, дают широкую возможность вести разработку штольнями. Содержание фосфора в 1,4—1,8 %, легкая плавкость руды, пронизанной известковым материалом, допускают добычу и очень бедных руд.

Франция кроме области распространения оолитовых железняков имеет еще большие месторождения железных руд в нижнем силуре Нормандии и Бретани и является поэтому наиболее богатой железом страной Европы. Руды западной Франции представляют собой оолитовые залежи карбонатов железа, превращенные вблизи выхода руды в красные железные руды. В Бретани благодаря глубинному метаморфизму руды частично превратились в магнетит и железный блеск.

До войны и главным образом во время войны район залежей оолитового железняка снабжал на $^4/_5$ всю германскую железную промышленность. И в настоящее время минеттские руды импортируются в обмен на кокс, в котором Франция ощущает большой недостаток.

После войны, когда импорт минеттских руд был прерван и Германия не могла оплатить ценную шведскую руду, стали ввозить большое количество руды из Ньюфаундленда. Эти руды представляют собой упомянутые уже на стр. 82 вабанские руды, импортируемые в Германию хотя и в небольшом количестве и в настоящее время. Они относятся по возрасту к нижнему силуру и находятся на небольшом острове у северного побережья Ньюфаундленда, где выходят лишь узкой полосой у побережья, а оттуда полого падают под морское дно. Горные работы продвинулись уже на несколько километров под морем. Разрабатываются три залежи в 2, 2,5—4 и 3—9 *м* мощностью. Содержание железа составляет 51%, а содержание фосфора 0,1—

0,2%. Очень нежелательным является высокое содержание кремнекислоты, достигающее 11%. Поэтому вабанские руды требуют при плавлении большого количества добавочного материала или смешивания их с рудами, богатыми известью.

Из оставшихся во владении Германии железорудных областей наиболее важной является Лан-Дилл—область с промышленным центром Вецлар. Руды залегают на постоянном горизонте, всегда у верхней границы среднего девона, между среднедевонскими туфогенными породами (Schalstein) или верхнедевонским плотным известняком и сланцем. Они содержат, как правило, 41—48% Fe при очень незначительном содержании фосфора. Богатые руды содержат обычно в большом количестве SiO_2, однако по мере их объединения в них увеличивается содержание $CaCO_3$. В последнем случае от руды, бедной содержанием извести, образуются постепенные переходы. Такие, содержащие известь, руды применяются в качестве так называемого флюсового железняка.

Соотношение богатства руды с содержанием в ней SiO_2 и бедности с содержанием $CaCO_3$ можно объяснить тем, что в морской бассейн, в котором шло осаждение извести, проникли вулканические экзгаляции, сопровождавшие по всей вероятности большие извержения диабазов. Согласно исследованиям Ван-Гиза и Лейта (Leith) [1] при излиянии жидкого базальта в морскую воду наряду с выделяемым в большом количестве из каждого потока лавы $FeCl_3$ образуется также много растворенного Na_2SiO_3. Хлористое железо вскоре распадается на Fe_2O_3 и HCl, а соляная кислота при образовании свободной кремнекислоты разлагает силикат натрия. Таким образом одновременно всегда образуются железная руда и кремнекислота, которые в изменяющемся количестве примешаны к осадку извести или полностью замещают его. Постепенный переход руды Лан-Дилл от руды богатой железом к бедному железом флюсовому известняку и также постепенный переход последнего в содержащий ископаемые чистый известняк, а равно и распространение хорошо сохранившихся известковых окаменелостей в более бедных рудах, указывают на невозможность предположения о существовании при образовании руды крайних температурных условий и условий измененного давления. Руды являются настоящими отложениями из богатой железом морской воды, обязанной своим содержанием железа вулканической активности. Местами залежи окиси железа замещены залежами сернистого железа, местами встречается магнитный железняк, а местами также и карбонат железа. В. Кегель доказал, что и между этими видами рудных залежей существуют в последовательном ряду красного железняка, магнитного железняка, железного шпата, серного колчедана переходы, и что они обусловлены возрастающими восстанавливающими условиями, господствующими в морской воде (см. стр. 93). Форма залегания руды в большинстве случаев сильно нарушена. Пласты сдвинуты в узкие, изоклинальные, опрокинутые и часто надвинутые друг на друга складки, так что одна и та же залежь 3—4 раза перекрывает себя (рис. 48). Точные геологические исследования

[1] Van Hise and Leith. The Geology of the Lake Superior Region U. S. Geol. Surv. Monogr. 52, 1911.

подтверждают однако постоянство уровня рудного горизонта. Добыча руды в районе составляла до войны (1912 г.) 1 055 000 *т* руды, в 1927 г. она упала до 900 000 *т*. П. Крузе оценивал имевшиеся к 1917 г. запасы годной для добычи руды в 70 млн. *т* [1].

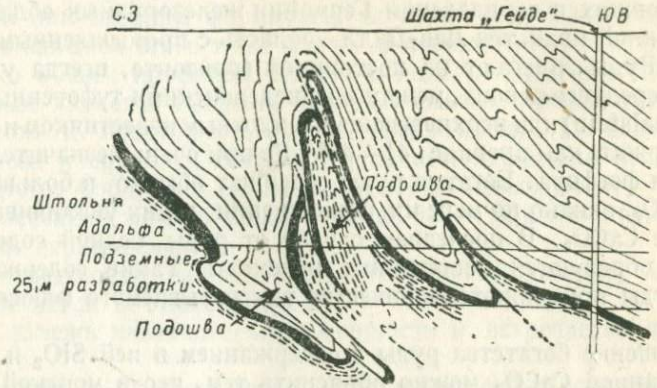


Рис. 48. Условия залегания железной руды в районе Лан-Дилл в шахте Гейде. Мелким штрихом обозначен мальштейн, грубым штрихом—известняк, черным—руды.

Месторождения железных руд близ Ельбингероде и Гюттенроде в Гарце очень сходны с рудными месторождениями в Лан-Дилле. И здесь руды залегают у границы верхнедевонского известняка рядом с вулканическими по всей вероятности морскими туфами и потоками лавы. Они представляют собой только частично диабазы, частично же кератофиры и кератофировые туфогенные породы (т. е. более богатые щелочами извержения). Магнитный железняк в особенности в рудах, не содержащих известь, играет в этих рудах значительно большую роль. Очень часто обнаруживаются следы незначительной метаморфизации, а именно смешанная кристаллизация. В настоящее время очень значительные месторождения близ Ельбингероде, достигавшие мощности до 30 *м*, выработаны, а месторождение близ Гюттенроде еще усиленно разрабатывается. Даже там, где отсутствует известковый покров, поверхность кератофира переходит благодаря подводному вулканическому разложению в магнитный железняк. В близком родстве находятся также залежи железных руд у границы девонского конгломерата (диабазовый туф) и известняка близ Беннища в Моравии. Магнитный железняк находится здесь в преобладающем количестве, наряду с ним встречаются также залежи силиката железа, однако не в оолитовой форме.

Большое, все возрастающее в промышленном отношении значение для германской железной промышленности имеют месторождения, состоящие из обломочных пород в предгориях Гарца [2]. Оба эти ме-

[1] F. Beyschlag u. P. Krusch. Die Erzvorräte Deutschlands. Manuskriptdruck. 1917.

[2] J. Weigelt. Die Gesetzmässigkeiten natürlicher Aufbereitungsvorgänge und die Entstehung des Erzlagers von Salzgitter. Stahl u. Eisen. S. 665. 1922. W. Kauenhowen. Das Basiskonglomerat der Unteren Kreide im nördlichen Harzvorlande und seine Eisenerz zführung. Diss. Berlin. Tech. Hochsch. 1923. E. A. Scheibe. Beiträge zur Kenntnis des Salzgitterer Eisenerzhorizontes und zur Oolithfrage. Glückauf. S. 29, 1923.

сторождения относятся к меловой формации, к двум различным горизонтам. Месторождение Ильзеде представляет собой залежь галечника близ основания сенона, мощностью в 10 *м* в среднем. Залежь образует две мульды, из которых одна тянется на протяжении 11 *км* от Пейна через Бюльтен до Аденштедта, другая же на расстоянии 2 *км* от Боденштедта до Ленгеде. В первой мощность достигает местами 20 *м*. Руда содержит 30% железа, 0,8—1,9% фосфора и близ Аденштедта до 14% марганца. Конгломерат железняка близ Зальцгиттера и Дёрнтена лежит в неокоме (нижняя часть меловой формации) северней Гослара и обладает мощностью в 5—12 *м*, в одном же месте 60 *м*, содержит железа 35—40%. Содержание фосфата повышается с 0,3 до 1% и выше, а нерастворимый остаток до 30% и выше. Так как руды Ильзеде богаче известью, чем руды Зальцгиттера, то их смесь дает хорошую шихту. Общая добыча обеих областей составляла до войны почти 1 млн. *т*. Запасы руды оцениваются выше чем 250 млн. *т*. Месторождение Зальцгиттера представляет собой трансгрессивно залегающий конгломерат. Надвигавшееся к началу неокомского периода на материк море покрыло и размыло пласты доггера, лейасса, кейпера, состоящие из раковистого известняка и пестрого песчаника. При этом все твердые образования формаций море оставило нетронутыми и только смыло с них ил и песок. Твердые образования состояли преимущественно из конкреций железняка и желваков фосфоритов. Небольшие железо-оолитовые зернышки были частично также вымыты водой, частично же вновь образовались. Очень часто между гальками встречаются обломки когда-то живших в пределах прибоя раковин, что указывает нам на неокомский возраст этого месторождения.

Месторождение Ильзеде не является трангрессивно залегающим конгломератом. Оно залегает между пластами морского происхождения. Соответственно с этим оно содержит гальки железняка лишь до возраста гаульта (верхняя часть нижнемеловой формации). Валуны фосфорита встречаются и здесь. Месторождение представляет собой так называемое Emersionsbildung. Благодаря поднятию морского дна еще не затвердевшие пласты выступили во время гаульта на дневную поверхность. Ил был снесен, а находившиеся в нем крепкие желваки железняка были слегка смещены и образовали в районе поднятия морского дна рудную залежь.

Дальнейшим важным железорудным районом в Германии является Зигерланд, более далекие окрестности г. Зигена в южной Вестфалии. Здесь железные руды встречаются в виде заполнений трещин в граувакках и сланцах нижнего девона. Руда представляет собой почти исключительно карбонат железа. Лишь вблизи поверхности земли она превратилась в бурый железняк. Шпатовый железняк благодаря следовавшим горячим термальным растворам сильно пронизан местами чешуйками железного блеска или же местами полностью вытеснен им. Зигерландские жилы железного шпата находятся в связи с открытыми магматическими глубинными породами. Во всяком случае после образования зигерландских пластов, в которых они залегают, уже вскоре после их осаждения произошли более значительные поверхностные извержения лавы, сначала еще в нижнем девоне (кератофир), а позднее в среднем девоне (значительные извержения диабазов).

В связи с этим безусловно следует предполагать, что на большой глубине существовали вулканические очаги. Совершенно несомненно, что зиберландские жилы образовались уже в более поздний девонский период, так как там, где шпатовые железняки пронизаны жилами диабаза верхнедевонского возраста, они превращены контактовым метаморфизмом в магнитный железняк. Было ли железо жильных заполнений привнесено термальными растворами из глубины или же оно происходит из окружающих пород и было лишь термальными растворами выщелочено из последних и снова осаждено в открытых трещинах—является до сих пор спорным вопросом. Замечательно то, что жилы содержат в большом количестве руду лишь там, где они прорезают граувакковые песчаники, в то время как, залегая в глинистых сланцах, они очень бедны рудой. Песчаники содержат значительное количество карбоната железа или хлористого силиката железа, в связи с чем они могли выделить железо.

Жилы в связи с наличием метасоматоза достигают местами большой мощности. В отдельных случаях встречаются штокообразные массы железного шпата, которые в Штальберге близ Мюзена простираются на глубину свыше 30 *м* и длиной свыше 100 *м*. Вследствие их древности жилы чрезвычайно сильно раздроблены и разбиты сбросами. Более молодые рудные растворы, вытеснившие кварцем и сульфидами шпатовый железняк, отчасти обесценили жилы. Вследствие этого жилы не собственно железорудной области развились частично в виде сланцевых рудных жил с небольшим содержанием железа и реже в виде меднорудных жил. Руда шпатового железняка Зигерланда содержит всего 35% железа. Однако при помощи очень простого восстановительного процесса посредством обжигания, благодаря которому карбонат железа переходит в окись железа, руда может быть обогащена до 49%. Это обжигание, вполне аналогичное обжиганию извести, производится непосредственно в шахтах, экономя таким образом большую часть расходов по перевозке. Зигерландская руда благодаря ее высокому содержанию марганца от 5,7—7,6% является очень ценной. При хорошей конъюнктуре ежегодно добывается 2,5—3 млн. *т*. Запас до глубины в 1 300 *м* исчисляется в 110 млн. *т*.

Оолитовые железняки Везергебирге представляют собой менее значительные железорудные месторождения Германии и являются вполне аналогичными месторождениям Лотарингии, но относящимися к лейассу (юрской формации). В восточной Тюрингии большое распространение имеет железорудный пласт, бывший прежде по всей вероятности оолитовым железняком и вследствие своего древнего возраста (нижнесилурийский) в большей своей части превратившийся теперь в магнетит и кристаллический силикат железа (туринги́т). Этот пласт разрабатывается близ Шмидерфельда в саксонском Мейнингене, где он достигает мощности до 15 *м*. Жилы красного железняка разрабатываются в различных местах Тюрингии и Фогтланда, а также близ Лаутерберга в Гарце. Следует упомянуть еще контактовые месторождения Шмидерфельда близ Зуля и Шмидеберга в Резенгебирге. Желваки шпатового железняка (сферосидериты) разрабатываются в каменноугольных отложениях, а сферосидеритовые желваки в нижнемеловой формации близ Бентгейма и Охтрупа, вблизи голландской границы, по всей вероятности смогут в дальнейшем также быть ис-

пользованными промышленностью (см. стр. 158). Если удастся найти дешевый способ обогащения, большие надежды следует возлагать на уже упоминавшиеся на стр. 167 бобовые руды и карстовые железные руды Швабских Альп.

Метасоматические замещения известняка шпатовым железняком имеют место близ Амберга в баварском Оберфальце, близ Камсдорфа в Тюрингии, близ Шмалкалдена в южной Тюрингии и у Гюггеля у западной окраины Тейтенбургского леса. В трех выше упомянутых месторождениях цехштейновые известняки вытеснены окисными и карбонатовыми железными рудами, а близ Амберга были замещены верхнеюрские пласты. Из железорудных месторождений помимо германских следует упомянуть огромное месторождение железной руды в местечке Эйзенерц в северном Штейермарке. Силурийские и девонские известняки, надвинутые исключительно сложными условиями альпийских надвиговых явлений на более молодые граувакки и порфироиды были путем метасоматического замещения превращены восходящими термальными растворами в шпатовый железняк. Замещение произошло неполное, благодаря чему образовались лишь содержащие железо массы анкерита или же при одновременном привносе магния брейнерит. Возникновение последнего в северо-восточных Альпах и в менее значительных месторождениях широко распространенных железных руд стоит в тесной генетической связи с упомянутыми на стр. 127 образованиями шпатового магнезита.

Метасоматические месторождения железной руды находятся в Испании у северного побережья близ Бильбао. Главная часть добываемой руды экспортируется в Англию, в то время как раньше большая часть ее вывозилась в Германию. Железорудные шахты расположены в зоне примерно в 5 *км* шириной и в 20 *м* длиной. Бильбао является центром добычи руды. Руды образуют в известняке нижнемеловой формации неправильные тела. Местами или лишь вдоль трещин известняк превращен в карбонат железа. Поэтому продукты распада окислов шпатового железняка имеют большее значение, чем сам шпатовый железняк. Эти продукты распада покрывают на большом протяжении ожелезненный известняк и часто врезаются в него рукавами и карманами наподобие карстовых железных руд. Снизу в руду вдаются зубцы и пирамиды незамещенного известняка. Между этими зубцами известняка залегает то мягкая, рыхлая пурпурно-красная железная руда (Vena), то грязнобурый шлакообразный гидрат окиси железа (Rubio). Первая с содержанием до 64% Fe, а вторая до 59% Fe. Добыча руды в районе довольно значительна и составляла например в 1920 г. 5,5 млн. *т* богатой экспортной руды.

В настоящее время значительные залежи железной руды в северной Африке. Руда этих месторождений экспортировалась прежде только во Францию, но впоследствии приобрела значение и для Германии, получившей в 1927 г. не менее 100 000 *т* этой руды. Важнейшие месторождения представляют собой метасоматические замещения известняка, однако в Испанском рифе близ Мелилла встречаются также и контактовые месторождения.

Наиболее важными железными рудами на материке Англии являются руды Кемберланда и Фореста на Дине. Они представляют собой плотные красные железняки без существенной примеси карбонатов

Во всяком случае нет ничего невероятного в том, что эти месторождения были первоначально образованы в виде шпатового железняка и лишь последующими процессами превращены в красную железную руду. Кроме этого здесь имеются прекрасные примеры метасоматических рудных месторождений. Они всегда связаны с сбросами, служащими подводящими каналами для рудных растворов. Узкие сланцевые прожилки, пронизывающие известняк, продолжаются далее ненарушенными между железной рудой, занявшей в месторождении место известняка (рис. 49). Раковины и кораллы каменноугольного возраста были при метасоматических процессах превращены в руду, не потеряв при этом ни формы, ни даже мельчайших деталей их органического строения. Линзы глинистого железняка и черные, богатые органическим веществом залежи угольного железняка («Black band»), которые могут быть добыты вместе с угольными пластами, играют в Англии значительно большую промышленную роль, чем в других странах.

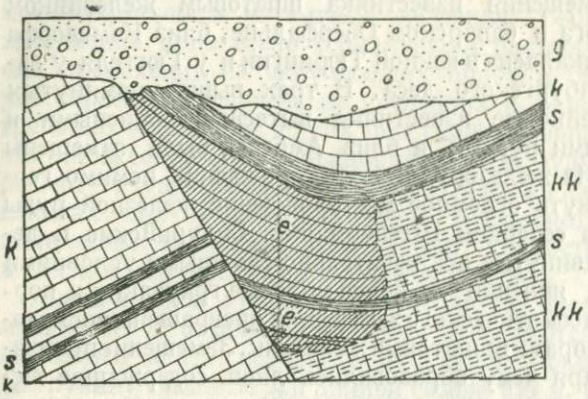


Рис. 49. Разрез через залежи красной железной руды в Кроссфильде. *g*—валунный суглинок, *k*—известняк, *kk*—сильный кремнистый известняк, *s*—сланец, *e*—красный железняк.

В Южном Урале имеется целый ряд месторождений магнитного железняка, стоящих в тесной связи с изверженными породами сиенитовой группы и относившихся до открытия руд Кирунавары к наиболее значительным железорудным концентрациям в мире. Наиболее интересными из этих месторождений являются месторождения гор Благодать и Высокой. В обоих местах руда находится в тесном соединении с богатыми полевым шпатом, свободными от кварца порфирами, причем руда горы Благодать содержит 0,18% P. Таким образом сходство с месторождением Кирунавары очень велико и повидимому возникновение их должно быть объяснено также магматической дифференциацией. Руда образует не одну большую связанную залежь, а целый ряд параллельных шлир в порфире (рис. 50). Однако в обоих месторождениях встречаются также мощные эпидот-гранатовые массы, которые должны конечно рассматриваться как следствие контактового действия изверженных пород. Ввиду того, что руда вступает

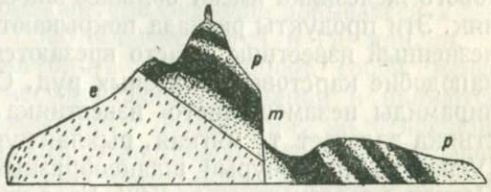


Рис. 50. Разрез через гору Благодать (по Чернышевскому). *p*—порфир, *m*—магнетит, *e*—эпидот-гранатовая масса.

в тесную связь у горы Высокой с этой породой, она часто рассматривается не как продукт диференциации магмы, а как контактовое образование. Если мы примем во внимание, что магнетитовая остаточная магма, как мы это видели в Кируна, богата газом, и что контактово-метасоматические магнитные железняки образуются благодаря пневматолитическим экзгаляциям изверженных масс, то мы можем себе представить, что рудные массы в самой изверженной породе затвердели из богатой газом остаточной магмы, а руды в контактовой породе поступили в окружающую породу благодаря экзгаляциям газов той же самой магмы. Неравномерные массы магнитного железняка, встречающиеся в горе Магнитной в известняке в Южном Урале в одной гранитной скале, окружающей авгитосиенитовый шток в виде оболочки, должны несомненно рассматриваться как контактовые месторождения. Впрочем месторождения магнетита точно того же типа встречаются также в Банате, на прежней венгерско-румынской границе.

В заключение следует упомянуть еще одно очень значительное месторождение в Мексике, которое еще не приобрело большого промышленного значения и научно мало исследовано. Месторождение это представляет собой огромную гору Церро-Меркадо, состоящую почти целиком из железной руды. К сожалению исследованы лишь верхние окисленные части, состоящие из красного железняка, происшедшего благодаря окислению магнетита. Руда образует шлирообразные массы в молодом кварцевом порфире (риолит), богата фосфорной кислотой в форме прозрачных как вода кристаллов апатита и сопровождается также глыбами типичного контактово-метаморфизированного известняка. Таким образом сходство этого месторождения с месторождениями горы Благодать и Кирунавары очень велико. С последним месторождением связано также распространение ярко выраженных пневматолитических фтористых минералов, состоящих здесь не из флюорита, а из топаза, что соответствует более высокой кислотности основной магмы. Мировая продукция видна из приложенной таблицы.

	Сырцовая сталь в миллионах *m*		Чугун в миллионах *m*	
	1927	1928	1927	1928
Соединенные штаты	46	52	37	38
Германия	16	14	13	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

2. Марганец

Марганец повидимому не является очень распространенным элементом. В метеоритах он был найден только в виде исключения. Однако ввиду того, что во всяком случае существует редкий сульфид марганца,—марганцевая обманка, и так как опыты показывают, что марганец довольно легко соединяется с серой, то Гольдшмидт считает, что марганец является ярко выраженным халкофильным элементом и сконцентрирован соответственно с этим в окислосульфидной зоне. Общее содержание марганца известной нам земной коры составляет 0,07%. В силикатных магмах он входит в качестве изоморфной составной части в железомагнезиальные силикаты. Однако железо, выделенное в период первичной кристаллизации в виде окиси, содержит марганец лишь в очень незначительных количествах. Поэтому магматические месторождения всегда бедны марганцем. Таким образом под действием условий давления и температуры первичной кристаллизации склонность марганца к кремнекислоте больше чем железа. Соответственно с этим в кислые силикатные массы, образовавшиеся во время более поздней главной кристаллизации, входит сравнительно больше марганца, чем в первоначально диференцирующиеся основные массы. Абсолютное количество марганца в основных породах ввиду того, что они всегда богаче железомагнезиальными силикатами, значительно больше чем в кислых. Однако в последних магмах соотношение Mn : Fe почти всегда больше.

В пегматитах марганец концентрируется довольно часто, если даже это и не бросается в глаза. Силикаты железа отступают здесь на задний план, соответственно с чем имеется и очень мало силикатов марганца. Фосфаты железа, встречающиеся во многих пегматитах лишь в качестве второстепенных элементов, всегда очень богаты марганцем и часто в таких содержащих фосфаты пегматитах имеются также чисто марганцевые фосфаты. То же самое относится и к вольфрамитам в пегматитах и пегматитоподобных пневматолитических жилах. Обычная, содержащаяся в них вольфрамовая руда является в большинстве случаев марганцевым вольфрамитом. Более редко встречающийся железный вольфрамит (ферберит) содержит также часто до 20% $MnWO_4$. Недавно Тилу [1] (Thiel) удалось установить в пегматитах и карбонат марганца. Замечательно то, что контактовые железные руды, образованные также из экзгаляций кислых магм, довольно бедны марганцем. Только при очень редких условиях в зоне контакта происходит концентрация марганца благодаря перемещениям между экзгаляциями и известняком, лежащими в окружающей породе изверженного штока. Этот редкий случай имеет место например близ Франклина Фурнасе в штате Нью-Джерсей, где в известняке сконцентрировались окисные цинковые руды, силикаты марганца, а также цинково-марганцевая шпинель (франклинит). Возникли ли богатые марганцем месторождения Лангбана в Швеции таким же путем, является до сих пор спорным вопросом. Во всяком случае позднее оно подверглось дальнейшему превращению в связи с региональным метаморфизмом. В перимагматических гидротермальных жилах мар-

[1] G. A. Thiel. High temperature manganese veins of the Cuynna Range. Econ. Geol., p. 377, 1924.

ганец играет также совершенно несущественную роль, выступая однако сильнее в апомагматических жилах шпатового железняка и в метасоматических сидеритах (выявляясь например в большом содержании марганца зидерландских шпатовых железняков). Из сульфидных рудных жил часто довольно богаты карбонатом марганца лишь вулканические «молодые золото-серебряные жилы», в которых ассоциации различных температурных зон тесно сдвинуты (telescoped).

Однако во всей зоне магматического минералообразования марганец в существенной своей части всегда связан с железом. Лишь соотношение Mn : Fe варьирует в смысле постоянного увеличения в направлении от первичной кристаллизации до гидротермальных выделений. Соответственно участию железа 4,7%, а марганца 0,07% в строении известной нам части земной коры, все минералы должны были бы, если марганец был бы полностью скрыт в железе, обладать содержанием марганца в размере 1,49% их содержания железа.

Более строгое разделение железа и марганца ясно выявляется лишь при выветривании, однако и здесь оно не абсолютно, а носит лишь принципиальный характер. Во-первых, согласно опытам Сулливана[1] из выветренных силикатов марганец выделяется значительно быстрей чем железо. При обработке породы, содержавшей 0,8% Fe и 0,3% Mn водой, содержащей углекислоту, в течение нескольких часов марганца растворилось в 5 раз больше чем железа, а при обработке серной кислотой, несмотря на преобладание железа, растворилось примерно одинаковое количество железа и марганца.

Еще заметнее это разделение элементов, когда они благодаря кислороду выпадают в виде окисей из двууглекислых растворов. Опыты Фогта показывают, что в этом случае осаждается сначала почти все железо в виде гидрата окиси и большая часть кремнекислоты и фосфорной кислоты. Осадок марганца в виде MnO_2 увеличивается лишь постепенно, достигая своего максимума лишь после сильного уменьшения выпадения железа. Выпадение карбонатов Ca и Mn благодаря отщеплению углекислоты возрастает в последней фазе при уменьшающемся выделении окиси марганца. Эта последовательность выделений подтверждается и в природе. Руды финских и шведских озер (см. стр. 167) содержат ранее образованные богатые железом конкреции, которые были затем заключены в позднее образованную богатую марганцем массу. В медленно текущей воде может благодаря этой разнице в скорости выпадения окисей железа и окисей марганца произойти также пространственное разделение элементов и таким путем, вернее вероятно только этим путем, образуются собственно марганцевые месторождения, в которых марганец преобладает над всеми другими элементами. При карбонатном выпадении, т. е. без доступа кислорода, железо и марганец выделяются в существенной своей части одновременно. Благодаря этому в гидротермально образованных карбонатах железа при благоприятных условиях происходит образование богатого марганцем шпатового железняка, а не более значительных количеств чистого карбоната марганца. То обстоятельство, что марганцевый шпат встречается довольно часто в чистом виде вместе с сульфидными рудами, объясняется тем, что при избытке

[1] E. C. Sullivan in W. H. Emmons Amer. Inst. Min. Eng. Transact., 42, 39, 1912.

серы и недостатке углекислоты железо более родственно с серой, а марганец с углекислотой. Таким образом образуется сульфид железа и карбонат марганца, а при значительном преобладании серы иногда немного сернистого марганца (редкий минерал марганцевая обманка). Высокое содержание марганца в дигерландском шпатовом железняке объясняется по всей вероятности совместным распространением серного колчедана. Сера связала часть железа, относительно обогатив марганцем карбонаты.

Не всегда железо и марганец выделяются из двууглекислых растворов тотчас же в виде твердой окиси. Часто, главным образом при сильном разжижении растворов, они переходят в момент возникновения из дисперсионного двууглекислого раствора или в коллоидальный раствор гидрата окиси или в коллоидальные растворы окиси железа и перекиси марганца и лишь позднее выпадают в виде хлопьев. Условия для хлопьевидного выпадения из этих коллоидальных растворов были подробно опытным путем изучены Ф. Берендом [1]. Эти условия существенно отличаются от других, изученных И. Фогтом условий для непосредственного выпадения из двууглекислых солей.

Как железо, так и марганец встречаются преимущественно в своих ювенильных формах, а марганец связан даже без исключения в виде двухвалентной закиси. Карбонаты обоих элементов, а также большинство силикатов железа и все силикаты марганца содержат этот элемент в этой форме. В зоне выветривания оба элемента переходят в высшие ступени окисления. Железо образует Fe_2O_3, а марганец MnO_2. Соединение Mn_2O_3 встречается и в природе, однако оно не играет большой роли. Кроме того Mn_2O_3, как это показывает его поведение в отношении азотной кислоты, несмотря на изоморфию между $Fe_2O_3H_2O$ (гетит) и $Mn_2O_3H_2O$ (манганит), должно по всей вероятности рассматриваться как $MnOMnO_2$. Для хлопьевидного выпадения из коллоидальных растворов более высокая степень окисления марганца в зоне выветривания имеет большое значение. Частицы коллоидного раствора (золь) $Fe(OH)_3$ имеют положительный заряд, а частицы коллоидного раствора $Mn(OH_4)$ — отрицательный. Из этого прежде всего следует, что гидрат окиси железа адсорбирует анионы, а перекись марганца—катионы. Это подтверждается содержанием фосфорной кислоты во всех луговых железных рудах и бросающимся в глаза содержанием Ba, Li, Co, Cu, Pb и т. п. в хлопьевидно выпавших гелях $Mn(OH)_4$, псиломелане и вааде. Коллоидные растворы гидрата окиси железа и марганца благодаря их противоположным зарядам выпадают хлопьевидно также обоюдно. Сначала при опытах начинает равномерно выпадать главная часть марганца. Железо выпадает лишь позднее с остатком марганца или же остается в растворе. В коллоидных растворах, в которых один элемент значительно преобладает над другими, элемент, содержащийся в меньшем количестве, выпадает за счет второго элемента.

Для распространения железа и марганца в месторождениях выветривания различное поведение сульфатных растворов также очень важно. А именно сульфат марганца постояннее сульфата окиси же-

[1] F. Behrend. Über die Bildung von Eisen- und Manganerzen durch deren Hydroxydsole. Z. f. pr. Geol. S. 81, 1924.

леза. Если почти везде имеющийся налицо сульфат железа встречается в зоне выветривания вследствие широкого распространения пирита, с веществами, содержащими перекись марганца, то он подвергается превращениям по следующей формуле:

$$6FeSO_4+3MnO_2+6H_2O=Fe_2(SO_4)_3+4Fe(OH)_3+3MnSO_4$$

Таким образом возникает растворимый сульфат марганца и образуется нерастворимый гидрат окиси железа. При этом марганец удаляется, а железо концентрируется. К этому следует еще добавить, что сульфаты железа благодаря углекислой извести выпадают при всех обстоятельствах, а сульфат марганца лишь при наличии кислорода при одновременном образовании перекиси марганца. Таким образом в областях известняков содержащийся в растворах выветривания марганец выпадает в большинстве случаев в других местах чем железо.

В области морских отложений благодаря более значительной силе сопротивления сульфата марганца поступает сравнительно больше марганца, чем железа. Соответственно с этим глубинная морская глина содержит 0,76% Mn, представляя собой таким образом уже значительную, хотя промышленно еще не применимую, концентрацию марганца.

При благоприятных обстоятельствах содержание марганца в растворах выветривания может в морских или озерных лагунах увеличиться точно так же, как содержание железа, причем могут образоваться озерные марганцевые руды и морские оолитовые марганцевые руды. Так как условия выпадения марганца немного иные, чем для соответствующей железной руды, то марганцевые руды этого рода образуются отдельно от железных руд и встречаются значительно реже, так что скопление больших количеств марганца уже вследствие более чем в 20 раз меньшего относительного распространения этого элемента встречается значительно реже. Марганцевые оолиты являются всегда чисто окисными, аналогичных же с оолитами силикатов железа не встречается. Более значительная пористость и благодаря этому более незначительный удельный вес свежехлопьевидно выпавшей перекиси марганца обусловливает то, что оолиты становятся значительно крупней, достигая часто величины вишни.

Другой очень распространенной формой выделения в морской воде марганца, происходящей по всей вероятности в открытом океане, является образование богатых марганцем радиоляритов. Причина этого замечательного совместного распространения до сих пор не выяснена. Однако некоторое разъяснение этого мы находим в том, что подобные месторождения находятся в большинстве случаев в формациях, следующих после периодов больших обычно подводных извержений основных изверженных пород. В то время как железо, как мы это видели на стр. 175, в таких случаях выпадает непосредственно после извержения, марганец и часть кремнекислоты, выпавшие из изверженных пород в морскую воду, благодаря экзгаляциям или послевулканическому подводному разложению («гальмиролиз») остаются повидимому некоторое время в растворенном состоянии. То обстоятельство, что марганец органогенно выпадает тогда одновременно с кремнекислотой, нам станет вполне понятным, если мы уз-

наем, что многие органические вещества, как например низшие представители растительного царства, концентрируют в себе марганец до 1%.

Отдельные до величины яблока желваки марганцевой руды, извлеченные во многих местах из ила глубокого моря, имеют известное генетическое сходство с глауконитовыми образованиями железа.

Поведение марганца при метаморфизме совершенно иное, чем поведение железа, являясь в известном смысле совершенно обратным. Железные руды превращаются в магнитные железняки, как окиси, так и легко подвергающиеся превращениям силикаты (например силикатовые оолиты). Очень часто это относится также к карбонатам железа. Перекись марганца лишь в виде исключения превращается в соответствующий магнетиту гаусманит Mn_3O_4. В большинстве случаев она связывается с имеющейся поблизости кремнекислотой и образует родонит $MnSiO_3$, который при недостаточном количестве имеющейся SiO_2 выкристаллизовывается в смеси с марганцевым шпатом. Стремление марганца к соединению с кремнекислотой очень характерно доказывается химическим составом минерала браунит, характерным для зон метаморфизма $3Mn_2O_3\ MnSiO_3$, причем Mn_2O_3 должно рассматриваться как $Mn\ MnO_3$.

Связанные с радиоларитами и кремнистыми сланцами отложения марганца дают в общем хотя и пригодную, однако ввиду высокого содержания кремнекислоты маловажную в промышленном отношении руду. Эти отложения могут образовать при метаморфизме марганцевосиликатовые месторождения, заключенные в филлитах и слюдяных сланцах. При выходе таких марганцевосиликатовых месторождений на поверхность они подвергаются окислительным процессам при одновременном удалении коллоидной кремнекислоты. Двуокисные «марганцевые шляпы» таких марганцевосиликатных залежей представляют собой после оолитных морских залежей марганцевых руд наиболее важные для мировой промышленности марганцевые месторождения.

Марганцевые месторождения

В сущности имеется только 4 важных с точки зрения мирового хозяйства района месторождений марганцевых руд: месторождения марганцевых руд у восточного побережья Черного моря, месторождения марганцевых руд Индии, Бразилии и Золотого побережья.

Марганцевые руды Черного моря находятся в двух совершенно отдельных районах. При этом один район расположен южнее западных отрогов Кавказского хребта в окрестностях местечка Чиатуры. Отправка руды происходит с черноморской гавани Поти, в связи с чем эти руды называются в промышленности кратко рудами Поти. Менее важными, однако приобретающими в последние годы быстро возрастающее значение являются месторождения на побережье Азовского моря и близ Никополя на Керченском полуострове. Оба месторождения однотипны и относятся к одному и тому же геологическому возрасту, а именно к олигоцену. Не подлежит сомнению, что они образовались при одинаковых условиях в двух лагунах широко простиравшегося тогда в юго-восточной Европе олигоценового моря. Нынешнее Черное море представляет собой только его остаток. Эти месторождения

представляют собой оолитовые марганцевые руды наподобие описанных нами на стр. 186. Близ Чиатур, месторождения которого были совсем недавно описаны де-ла-Заусем (de la Sauce) [1] в ценной монографии, находится пласт мощностью в 2, а местами и в 5 *м*. Он состоит из 5—12 слоев из плотного оолитового пиролюзита и псиломелана (MnO_2, MnO_2+H_2O) сцементированных порошкообразной рудой. Вследствие наклонного залегания и благодаря тому, что со всех сторон в него врезаются речные долины, можно проследить рудную залежь на 120 *км* по длине обнажения. Руда освобождается от тонких промежуточных прослоек глины при помощи промывки, причем большая часть мелкоземистой связывающей среды теряется, образуя тогда ценную экспортную руду с 51—52%, а иногда даже 61% Mn, с 0,16% P и не свыше 8% SiO_2. Благодаря вторичным перемещениям вблизи выхода месторождения образовались также и не оолитовые пиролюзитовые массы, представляющие собой особенно богатый продукт. Совершенно аналогичной, однако немного менее мощной, является рудная залежь близ Никополя. Оолиты достигают здесь размеров до величины вишни. Близость железных руд Кривого Рога и каменных углей Донецкого бассейна, т. е. близость южно-русского района тяжелой промышленности, придает этой руде особенное значение для народного хозяйства СССР.

Марганцеворудные месторождения Индии относятся к месторождениям, являющимся в первичном состоянии силикатными, в которых разрабатывается марганцевая шляпа. Они находятся главным образом в районе Вицагапатам, между Бенгальским заливом и восточным Гатом. Они богаты редко встречающимися силикатами марганца. Встречаются там также родонит, спессартин, марганцевый гранат, марганцевая роговая обманка и часть кнебелит, аналогичный оливину и изоморфный с ним силикат марганца. Петрография этих пород была очень подробно описана Л. Гецнером (L. Hezner)[2]. В этой части Индии марганец встречается в магматических интрузивных породах с содержанием до 10% Mn. Эти породы сопровождаются также богатыми марганцем контактовыми породами. Главная масса марганца добывается из так называемой Gonditserie, в которой он встречается в форме метаморфизированных осадочных марганцевых образований. Одна часть индийских марганцевых руд, например руды Гозальпурской области, является также марганцевыми железными рудами, например залежи красного железняка, содержащие марганец в кварцитовых сланцах. Экспорт марганца Индии быстро возрос во время затишья русской промышленности.

О бразильских марганцеворудных месторождениях, находящихся в штате Минас Герес, можно сказать почти то же самое, что об индийских. Месторождения Квелутца являются силикатовыми и карбонатовыми. Первичная марганцевая руда состоит здесь из карбоната марганца и в большей своей части из пронизанного графитом марганцевого граната. Разрабатываются только продукты разрушения—двуокись марганца. Другие марганцеворудные месторождения Бразилии

[1] W. de la Sauce. Beiträge zur Kenntnis der Manganerzlagerstätten von Tschiaturi. Abh. z. pr. Geol. Bd. 8.

[2] L. Hezner. Über manganreiche kristalline Schiefer Indiens, N. Jahrb. f. Min., H. 1, 1919.

представляют собой метаморфизированные залежи окиси железа, богатые марганцем. Они принадлежат к широко распространенным во всей южной Бразилии железно-слюдяным сланцам, к так называемым итабиритам, и представляют собой участки, в которых благодаря вторичным перемещениям произошла концентрация марганца. Близ местечка Мигуель-Бурние итабирит изолирован сверху твердой марганцевой рудой мощностью в 3 *м*, над которой следует еще 24 *м* загрязненной землистой марганцевой руды. Содержание марганца лучших руд составляет 45—55% и не более 1,3% кремнекислоты и 0,07% фосфорной кислоты.

В последнее время очень большое значение приобрели марганцеворудные месторождения Золотого побережья (область Тарква-Инзута). Геологическая природа их до сих пор еще мало известна, но уже в 1925 г. при добыче в 34 000 *т* они стояли после СССР и Индии на третьем месте.

Очень значительные марганцеворудные месторождения были открыты в 1922 г. близ Постмасбурга[1] в Капской колонии в 170 *км* к западу от Кимберлея. Руды содержат до 69% Mn. Они представляют собой псиломеланы с отчасти высоким содержанием MnO наряду с MnO_2. Мешает часто довольно высокое содержание глинозема в 7 и более процентов при чрезвычайно незначительном содержании кремнекислоты, (латеритнобокситовая природа руд). Месторождения тянутся на протяжении 60 *км* со средней мощностью в $2^1/_2$ *м*. Запасы таким образом очень велики, однако еще неизвестно, пригодно ли месторождение для разработки и в глубину или лишь у своего выхода на поверхность. Быть может оно представляет собой только «марганцевую шляпу» сланцевой залежи, не очень богатой марганцем. Однако при наклонном залегании и мощности годного к выемке пласта в 30 *м* можно все же рассчитывать на запас в 21 млн. *т*.

Соединенные штаты Северной Америки бедны марганцевыми рудами. Важнейшим источником марганца в Америке являются руды Гвианы, район, который может считаться как внешняя область железных руд Маркетты и Негауны. Руды Гвианы содержат 5—25% Mn и 52—28% Fe, наряду с чем или 0,25% P и 7% S_i или 0,08% P и 17% Si. Для получения двупроцентного марганцевого железа они смешиваются с другими рудами. Согласно Кормаку (Mc. Cormack) эти руды представляют собой в большей их части не пиролюзит, а манганит. Хотя они и образовались из растворов выветривания, но образование их произошло на более значительной глубине под покровом (ныне разрушенным) железных руд того же рода, каковые встречаются в том же районе в виде превращений из очень древних, богатых железом отложений (ср. стр. 171).

Марганцеворудные месторождения, образующиеся подобно карстовым железным рудам в каналах и остаточных глинах выветривающихся масс известняка, разрабатываются в Георгии в области беаферского известняка (Beaverkalk) и кноксдоломита (Knoxdolomit) и в Арканзасе близ Батесвилле, где марганцевая руда сконцентрирована

[1] F. Behrend. Die neu entdeckten Manganerzlagerstätten von Postmasburg. Z. f. pr. Geol., S. 11, 1928.

не только в остаточной глине известняка, но и в коре выветривания содержащих марганец глинистых сланцев.

Германия по сравнению с ее значительным развитием тяжелой промышленности бедна марганцевыми рудами. Поэтому малейшее беднейшее месторождение по возможности используется и число разрабатываемых марганцеворудных месторождений больше, чем это можно полагать при недостатке местной марганцевой руды. Целый ряд марганцевых рудных месторождений расположен вокруг Таунуса. Все они обязаны своим возникновением глубокому, относящемуся к третичному периоду, выветриванию верхнедевонского массивного известняка. Близ Лимбурга и Ветцлара многочисленные незначительные скопления богатой марганцем железной руды находятся в «карманах», врезающихся в известняк на глубину на 10—20 *м*. Близ Оберроссбаха у восточной границы Таунуса и в Линденер-Марк близ Гиссена марганцевые руды, отчасти благодаря вторичным перемещениям, нагромождены в более значительные массы. Кроме того обширные скопления пористых «марганцевых руд» находятся в средней остаточной глине. В большинстве случаев они представляют собой железомарганцевые руды с примерно одинаковым содержанием (по 20—25%) Fe и Mn. К тому же типу принадлежат и более значительные массы марганца на левобережьи Рейна шахты Амальенгоэ близ Бингербрюке, залегающие не только на девонском известняке под покровом выветривания, но тянущиеся на границе известняка и сланца в направлении течения грунтовых вод далеко в глубину (рис. 51). Выветривание известняка не везде повело к концентрации марганцевых руд, и руды проникают иногда на большую глубину. Это привело Албурга (Ahlburg)[1] к убеждению, что до концентрации окиси марганца исходящими растворами выветривания произошло обогащение карбоната марганца в известняке под действием восходящих термальных растворов.

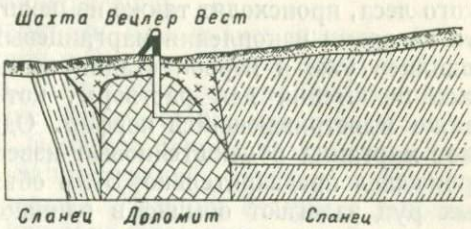


Рис. 51. Марганцеворудное месторождение в Амалиенгее. ×××× — руды.

То же самое мнение высказывает К. Гуммель[2] относительно маленьких марганцеворудных месторождений в цехштейне Оденвальда и Спессарта (в особенности Бибер в Спессарте). Эти месторождения залегают под непроницаемым покровом самого нижнего пестрого песчаника и содержат в большом количестве тяжелый шпат, а также плавиковый шпат и руды Cu, Zn, Co, Ni и много As. Таким образом марганец мог бы быть здесь также восходящим. Однако своей окисной форме он несомненно обязан нисходящим растворам выветри-

[1] J. Ahlburg. Über die Eisenerze und Manganeisenerze des Lahngebietes und ihre Beziehungen zu den Eruptivgesteinen. Z. f. pr. Geol. S. 49, 1917.

[2] K. Hummel. Die Entstehungsweise der Eisenmanganerze im Zechsteine von Spessart und Odenwald. Glückauf, S. 765, 1924.

вания. Скопление чистых окисей марганца в других местах юго-западного германского цехштейна также вызвано исключительно действием выветривания. По всей вероятности марганцевые руды, залегающие в виде жил в порфире формации красного лежня Тюрингского леса, происходят также из цехштейна. Работы Яна[1] показали, что во время накопления марганцевых руд в трещинах порфиры находились уже в первой стадии выветривания. Распад налегающих масс цехштейна дал растворы, которые сверху инфильтрировали также выветривающийся порфир. Однако несомненно и здесь привнос марганца в цехштейновый известняк восходящими растворами произошел предварительно. Этим объясняется, что жилы марганцевых руд залегают обычно в одинаковых районах, а отчасти даже в одинаковых трещинах, в которых жилы тяжелого шпата и плавикового шпата пронизывают порфир. Эти более старые жилы представляют собой подводящие пути прежних термальных растворов, действовавших метасоматически на цехштейн. Близ Камсдорфа еще до настоящего времени видно, как сульфиднобаритовые жилы (здесь медно-железные руды) пронизывают красный лежень, образовав выше в цехштейне массы железных руд, содержащие марганец. Тюрингские марганцевые руды количественно незначительны, но очень чисты. Ввиду этого они применяются больше химической промышленностью чем железоделательной.

В заключение следует упомянуть еще несколько других европейских марганцеворудных месторождений, не имеющих особого промышленного значения, но интересных с геологической точки зрения. Особый вид месторождений выветривания представляют собой месторождения бельгийских Арден и месторождения Сиудад Реаля в Испании. Арденские руды находятся в области глубокого выветривания богатых марганцем фиолетово-красных силурийских сланцев, которые должны повидимому рассматриваться как ископаемые красные морские глины. Там, где на плоскогорьях Арден эти глины сильно выветрились, они превратились в вязкую красную глину. При этом содержание марганца скоплялось в конкреции часто очень странной формы величиной с голову или до величины ореха, или же в форме пластинок, заключенных между отдельными немного рыхлыми пластинками сланца. Совершенно так же залегают железные руды в Гунсрюке в глине выветривания девонских сланцев. Круш[2], описавший впервые эти месторождения в Арденах, назвал их поэтому марганцевыми рудами типа Гунсрюка. Руды Сиудад Реаля представляют собой скопления окиси марганца на склонах, подвергающихся в настоящее время выветриванию. Ближе к базальту наблюдается преобладание железных руд, совершенно сходных с рудами, добываемыми небольшими открытыми разработками в Фогельсберге. Несколько дальше под красноватым суглинком залегают в виде желваков марганцевые руды. В Европе известны в Карпатах также силикатно карбонатовые марганцевые руды, относящиеся к тому же типу руд и разрабатывае-

[1] H. Jahn. Äussere Gangmetasomatose und Genesis der Thüringer Manganerzgänge. Jahrb. Preuss. Geol. L.-Anst. S. 98, 1924.

[2] R. Krusch. Die Manganerzlagerstätten Belgisch Luxemburgs. Mon. Ber. d. Geol. Ges., S. 204, 1915.

мые в значительно большем масштабе в Бразилии и Индии. И здесь для разработки годны только окисные массы у выхода породы на поверхность. Близ Макскамёзо у юго-восточного побережья Высокой Татры и близ Алзо Сцолсва в северо-восточных Зибенгебирге известны два совершенно аналогичные месторождения.

Марганцевые руды с радиоларитами и с происшедшими из них кремнистыми сланцами встречаются в Европе в самой различной стадии диагенезиса и метаморфизма. В юрской формации близ Севлиановик в Боснии встречаются тонкие чередующиеся напластования радиоляритов и марганцевых руд. Особенно богаты нарушенные сбросами зоны этих чередующихся напластований, в которых радиолариты раздроблены и сцементированы. Брекчия содержит довольно большое количество марганца. Примерно к тому же роду образования относятся менее мощные марганцевые залежи, подвергшиеся однако более сильным диагенетическим превращениям и встречающиеся во многих местах в кульмских кремнистых сланцах северо-западной Германии и разрабатываемые например в Келлервальде. К тому же роду принадлежат и марганцевые руды области Гуэльва в Испании, обнаруживающие уже следы отчетливого метаморфизма. Метаморфизм выявляется еще сильней в месторождениях в Аверской долине в Швейцарии и в Обергалбштейнтале. Эти месторождения относятся к области юрских зеленых сланцев и являются таким образом еще довольно молодыми, несмотря на значительный метаморфизм их, который должен быть отнесен к альпийским горообразовательным процессам. Часть руды образована из полианита (квадратный MnO_2), при этом образовался марганцевый эпидот, родонит и силикат марганца, содержащий воду. Близ Старлера в Аверсертале первичная кристаллизация проявляется менее ясно, чем последующее тектоническое воздействие. В этом же месторождении встречаются известковые сланцы, тальковые сланцы, гематитовые кварциты и сланцы с железной слюдой. Руда здесь состоит главным образом из гаусманита, т. е. Mn_3O_4. Возможно, что здесь мы имеем дело с залежью марганцевой руды, образовавшейся вследствие контактового метаморфизма. Такой же вид образования признается и за богатыми гаусманитом рудами Лангабана в Швеции и других месторождений в Скандинавских основных горах.

В 1925 г. мировая продукция марганцевой руды равнялась 2,7 млн. *m*, Из них в Индии добывался 31%, в СССР—19%, в Африке—15,5%, в Бразилии—11,4%.

Марганец применяется главным образом в металлургической промышленности для повышения качества стали. При этом к железу добавляется значительно больше марганца (по большей части в форме ферромарганца), чем его содержится потом в стали. Большая часть марганца сгорает при бессемеровании и уносится в виде пыли перекиси марганца. Металлургическая промышленность потребляет 90—95% всего добываемого марганца.

Кроме того естественная перекись марганца применяется в химической технологии в виде источника для получения кислорода, или для непосредственного образования кислорода, или для образования марганцевой кислоты, или наконец для непосредственного изготовления хлора и брома.

Значительное количество пиролюзита применяется для изготовления элементов Лекланше и батарей для карманных фонарей. Наконец

чудный цвет силикатов и боратов марганца применяется в стекольной и эмалировочной промышленностях.

3. Никель

Геохимическое положение никеля, подобно марганцу, определяется близким его сродством с железом, хотя вид этого родства совершенно иной, чем вид родства марганца с железом и в известном смысле даже диаметрально ему противоположный. Если марганец концентрируется одновременно с железом высших степеней окисления Fe_2O_3, то никель соединяется главным образом с некислородными соединениями железа, т. е. с металлическим железом и с сернистым железом. Соответственно с этим наиболее богаты марганцем железные соединения остаточной кристаллизации, а железные соединения первичной кристаллизации наиболее богаты никелем. Это совершенно ясно обнаруживается в распределении никеля в недрах земли. Железное ядро в 500 раз богаче никелем, чем силикатная оболочка. В сульфидной зоне, состоящей по большей части (наряду с окислами) из сернистого железа соответственно с значительным содержанием никеля в выделившемся магматическим путем магнитном колчедане, встречается значительно больше никеля, чем в силикатной оболочке. Никель, как и двувалентное железо, состоит в изоморфном родстве с магнием (в особенности в силикатах). Это родство мы находим также и в марганце. Но в то время как марганец легче вступает в реакцию при образовании метасиликатов, никель лучше реагирует при образовании ортосиликатов. Марганец переходит в пироксены, а никель — в оливины. Так как пироксены в среднем содержат больше изоморфного железа чем оливины и так как в пироксенах содержание магния меньше, ибо в них наряду с метасиликатами магния встречаются и метасиликаты кальция, то и получается, что в основных силикатных горных породах изоморфно примешанный никель примыкает более к магнию, чем к железу. При расщеплении основных силикатных сплавов (как на то указал Фогт)[1] на перидотит и пироксенит, перидотиты содержат больше никеля чем пироксенит, а пироксениты содержат больше железа чем перидотиты. Конечно это относится только к силикатам этих горных пород. Содержание магнитной железной руды, имеющейся в них наряду с силикатами, может быть в перидотитах выше чем в пироксенитах.

В полную противоположность марганцу халкофильность никеля выше халкофильности железа. Когда в магме происходит выделение сульфидного сплава, то почти весь никель входит в этот разлагающийся до затвердения в своей жидкой фазе сплав и содержание никеля в таких выделенных магматическим путем массах магнитного колчедана доходит до 2,5%. Массы никелево-магнитных колчеданов представляют собой важнейшую группу промышленных никелевых месторождений.

Высокая халкофильность никеля обусловливает еще существенную роль его в небольших остатках сульфидов, остающихся в магме при начале главной кристаллизации и концентрирующихся только в последних фазах остаточной кристаллизации в виде гидротермальных

[1] J. H. L. Vogt. Nickel in igneous rocks. Econ. Geol., p. 307, 1923.

сернистых соединений. Сернистый никель в известных гидротермальных сульфидных месторождениях встречается часто в промышленных количествах. Никель встречается часто здесь почти всегда вместе с кобальтом, иногда один, а иногда вместе с серебряной рудой, чаще же всего с свинцовым блеском и цинковой обманкой. Никелево-кобальтовые рудные жилы являются старейшими поставщиками обоих этих элементов, и своим названием оба эти элемента обязаны нахождению их в этих именно жилах.

Еще сильнее халкофильности никеля и его склонности к образованию сернистых соединений проявляется у него склонность к образованию мышьяковистых соединений. В содержащих сернистые соединения рудных жилах никель встречается главным образом в виде мышьяковистых соединений (купферникель NiAs, хлоантит $NiAs_2$, никелевый блеск NiAsS). Близким сродством никеля с мышьяком объясняется и своеобразное месторождение никеля из серпентинов Малаги, описанное Гильманом[1].

Нахождение купферникеля в этих серпентинах такого рода, что приходится думать о магматическом выделении мышьяковистого никеля из серпентинизированного теперь оливина. Незначительного содержания мышьяка в магме было достаточно для связывания никеля, для того чтобы легкоплавкая никелевая руда, сконцентрированная при затвердении в отдельных гнездах, в результате затвердела в виде остаточной магмы.

При выветривании никель показывает поразительную склонность к образованию коллоидальных гидросиликатов. Эти гидросиликаты растворяются очень трудно, вследствие чего в выветренных местах, содержащих никель горных пород, гидросиликаты остаются в виде остатков раствора. Эти силикаты являются по большей части смесью геля с силикатами Ni и Mg или же гельсоединениями наподобие изогелитов (гарниерит). На кристаллизованных мелкослоистых силикатах магния встречаются также адсорбции коллоидального силиката никеля (шухардит). Происхождение их было подробно описано П. Крафтом[2] и экспериментально изучено А. Шорнштейном[3]. Силикаты никеля встречаются не только там, где в толщах горных пород имеются сернистые металлы руды магматического или гидротермального происхождения, но очень часто образуются и при выветривании содержащих никель оливиновых пород. Так как они остаются на месте своего образования в виде остатков продуктов выветривания, то происходит очень значительное обогащение даже очень небольшого количества никеля, содержащегося в выветренном оливине. До настоящего выветривания (часто и независимо от него) задолго до обнажения породы под влиянием денудации происходит гидротизация оливина (серпентинизация). С этой серпентинизацией не связано еще обогащение никелем. Наоборот, как это доказали недавно американские исследователи[4] с этим процессом происходит часто потеря никеля.

[1] F. Gillmann. Notes on the ore deposits of the Malage Serpentines. 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 Gonyer. The origin of nickelsilicates a[t] Webster. Econ. Geol., p. 528, 1928.

Только после распада серпентина, когда образуется значительное количество магнезита, и коллоидальной кремневой кислоты и после того, как эти последние будут растворены поверхностной водой, остается красный пористый продукт выветривания, состоящий из кварца и красного железняка. В этом продукте яркозеленые никелевые силикаты распределены повсюду в гнездах и прожилках. Масса эта содержит от 1—3, а иногда и до 5% Ni, причем образуется годная для разработки руда никеля. Нередко и верхние части еще невыветренного серпентина пропитаны просачивающимися в глубину растворами силикатов никеля. Месторождение силикатов никеля, образовавшееся под влиянием процесса выветривания, представляет собой очень важный источник добычи никеля.

Где остается никель при дальнейшем процессе выветривания, каким образом он переносится в море и вновь осаждается—еще неизвестно. Мы должны помнить, что основные содержащие никель изверженные породы составляют очень незначительную часть всей земной поверхности, и что их продукты выветривания находятся в коллоидальном растворении и имеют исключительно большую склонность к адсорбции. Большая часть калия отлагается на пути от выветренных калийных пород до океанских отложений соли, благодаря чему соотношение Na : K в морской воде становится совершенно иным, чем в сумме всех горных пород. Совершенно аналогичный процесс, но в более сильной степени происходит и с никелем, вследствие чего в отложениях он встречается в еще меньших количествах. Только там, где он отложится в больших количествах и где представляется возможным более точно установить количественное его содержание, мы можем кое-что узнать о нем.

Такой случай имеет например место в Мансфельдерском медьсодержащем сланце, осадочной породе, образовавшейся при недостаточном доступе воздуха в глубинах стоячей морской воды. Эти осадочные породы обогащены значительным количеством тяжелых металлов в виде сульфидов. Тут преобладают сульфиды меди, добываемой из глубоководных отложений, пронизанных битуминозными органическими отложениями. В выплавленных из горных пород сернистых соединений так называемого ротштейна наряду с медью были обнаружены и другие металлы. Ротштейн содержит приблизительно 60% Cu и 0,18%—0,26% Ni. Так как медистый сланец содержит в среднем 2% Cu, то это соответствует содержанию в сланце Ni от 0,006 до 0,009%. Такое малое количество не дает никакой надежды обнаружить содержание никеля в других, менее благоприятных в этом отношении, осадочных породах.

Месторождение никелевых руд

Опираясь на геохимические свойства никеля, мы можем ожидать встретить три рода концентраций никелевой руды: 1. Магматическое распределение содержащих никель магнитных колчеданов в основных изверженных горных породах. 2. Гидротермальные отложения сернистых и мышьяковистых никелевых руд в виде заполнения трещин и в виде пропитывания горных пород. 3. Силикаты никеля в выветренной коре содержащих никель оливинов или образовавшихся из них серпентинов. Здесь мы можем не касаться описания месторождений

упомянутых нами в пункте 2. В гидротермальных сернистомышьяковистых месторождениях всегда встречается значительно больше Co, чем Ni. Благодаря этому все относящиеся сюда концентрации металлов правильнее называть содержащими никель месторождениями кобальта. Оба других типа распространены во всех частях света. Существует много месторождений габбро, содержащих в небольшом количестве магнитный колчедан с небольшим содержанием никеля. Однако из всех таких месторождений только одно имеет мировое значение, а именно мощное месторождение магнитноникелевого колчедана в Сёдбери в Канаде, дающее более $^5/_6$ всей мировой продукции никеля. Наряду с этим временно добывали магнитноникелевый колчедан из многочисленных маленьких точно изученных месторождений южной Норвегии. Известно еще одно очень небольшое месторождение этого рода в Германии, близ Золанда, к югу от Бауцена. Известно также большое число месторождений силикатов никеля, из которых только одно имеет мировое значение, а именно месторождение на острове Новая Каледония. До открытия магнитноникелевых колчеданов в Сёдбери это месторождение являлось главным поставщиком никелевых руд для всей мировой промышленности. К никелевосиликатным месторождениям относятся также важнейшие в Германии (ныне не эксплоатируемые) месторождения во Франкенштейне в Силезии. Соотношение промышленного значения всех этих месторождений приблизительно следующее: Канада поставляет 30 000 *т*, Новая Каледония—3000 *т*. Норвегия при хорошей конъюнктуре—600 *т* и Франкенштейн во время наибольшей его эксплоатации—150 *т*. К этому количеству добываемого никеля надо прибавить еще несколько десятков тонн, добываемых в германских кобальтовых месторождениях близ Шнеберга в Эрцгебирге и 30—35 *т* никеля из мансфельдских медных сланцев.

Магнитно-никелевое месторождение колчедана в Сёдбери[1] разрабатывается с 1885 г. В северной и северо-западной части штата Сёдбери над докембрийскими пластами тянется мощный, в 60 *км* длины и 25 *км* ширины покров изверженных пород интрузивного происхождения, являющийся моложе перекрывающих его пластов, так как от него проникают в них апофизы. Мощность его достигает нескольких сот метров. В висячем боку покров этот состоит из мелкозернистого гранита, содержащего 67% SiO_2 и по направлению к лежачему боку постепенно переходит в норит, содержащий только 55% SiO_2. В нижних частях норита руда распределена повсюду в маленьких гнездах, но в этом виде составляет только приблизительно $^1/_2$% общей массы горных пород. Однако там, где норит вдается в подстилающие круто падающие пласты основной породы, он становится высоко основным и содержит более значительные неправильные массы магнитноникелевого колчедана. Норитогранитный покров представляет собой большую плоскую мульду, образующую кольцеобразный выход в 2—6 *км* ширины. Отдельные рудные участки этого покрова неравномерно распределены по внешней стороне кольца (рис. 52). Добыча отдельных шахт далеко не одинакова. Самым богатым рудником является Крейг-

[1] O. Stutzer. Die Nickelerzlagerstätte bei Sudbury in Kanada. Z. f. pr. Geol., 1908. A. P. Colemann. The Nickel Industry. Department of Mines. Ottawa 1913.

тонский рудник (Creighton-Mine), самый большой никелевый рудник в мире, дающий почти половину общей добычи никеля этого района. Магнитный колчедан наряду с никелем содержит значительное коли-

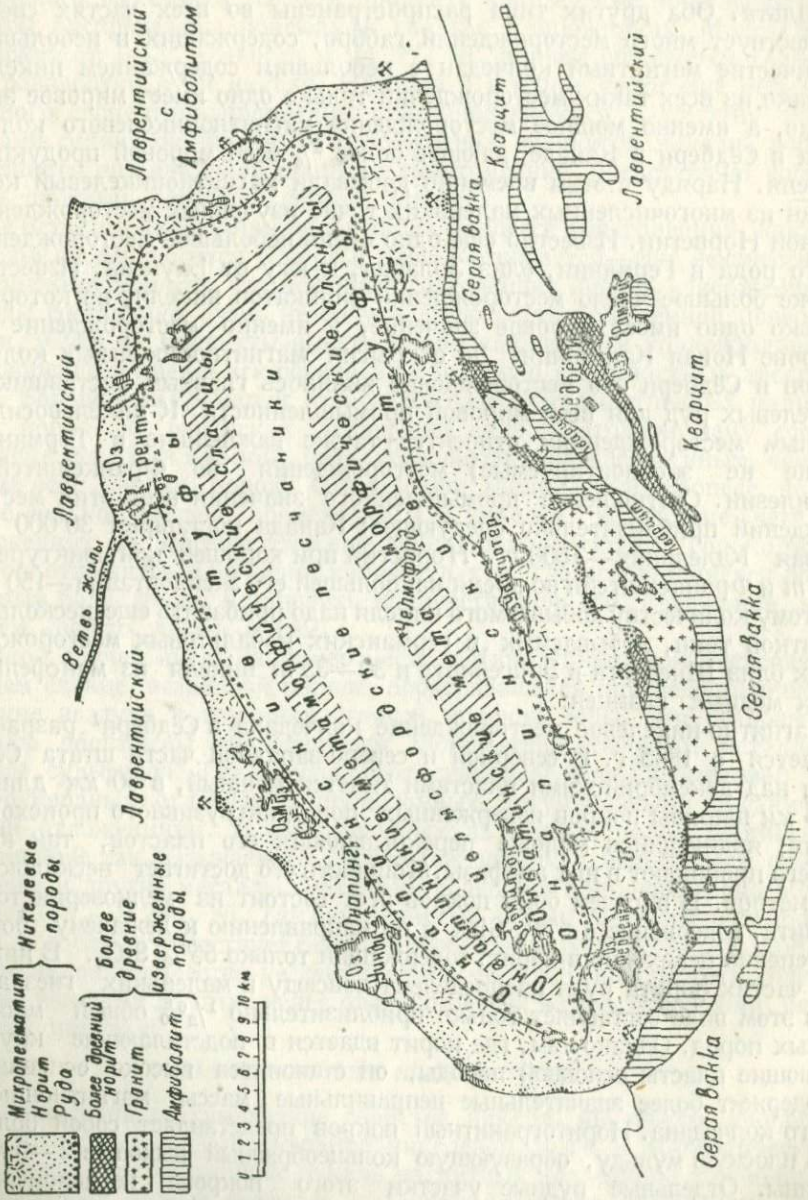


Рис. 52. Эскиз карты месторождения никеля в районе Сёдбери.

чество меди. В нижних частях норита содержание меди почти равняется содержанию никеля, а в верхних частях норита содержание меди даже значительно превосходит содержание никеля. Наряду с этим магнитный колчедан содержит и очень незначительное количество кобальта

(приблизительно $^1/_{10}$ содержания никеля) и очень незначительное количество платины. Расплавленная NiCu-сера, так называемая Matte, содержит только 14 *г* Pt на 1 *т*.

Под микроскопом видно, что магнитный колчедан затвердел позже силикатов, так как он их частично поглотил и превратил авгит в роговую обманку, полевой шпат в эпидот и цоизит. В Сёдбери и во всех остальных месторождениях магнитноникелевых колчеданов, наряду с магматической диференциацией произошло существенное разложение руды водяными, вероятно перегретыми поствулканическими растворами. Благодаря им образовались более значительные компактные массы руды, встречающиеся не только на границе норита, но и немного в стороне от *него в подстилающих* норит пластах (см. рис. 53 соответствующего норвежского месторождения). В них добывается значительное количество руды. Часто они много моложе норита, так как пересечены рудными жилами диорита, которые в свою очередь в трещинах пронизывают норит. Частично эти массы вместо магнитного колчедана содержат бедный никелем серный колчедан (переход к интрузивным месторождениям колчедана см. ниже) или свинцовые и цинковые руды (переход к контактным месторождениям цинковой обманки).

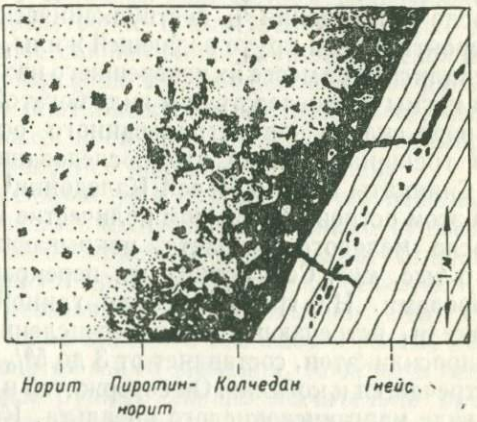


Рис. 53. Детальный разрез Майнкьерского рудника в Норвегии.

Магнитноникелевые месторождения колчедана южной Норвегии по сравнению с канадским очень малы, но зато известно очень много (свыше 40) отдельных, содержащих *магнитноникелевый колчедан*, горизонтов габбро и норита. Отдельные массивы колеблются в пределах от 1 до 2 *км* и 100 *м* в диаметре. Сообразно с этим конечно значительно понижается промышленное значение этих месторождений, но развитие их с научной точки зрения можно изучить по различным типам[1]. Чем выше в окружающих породах содержание Mg, тем выше будет и содержание Ni в выделившемся из него магнитном колчедане. Магнитный колчедан содержит местами до 7—8% Ni. Меньше всего никеля содержит магнитный колчедан, выделившийся из более мощных, богатых полевым шпатом массивов норита, например близ Клефва (Klefva) и Эртели (Erteli). Содержание кобальта выше, чем в Канаде. Соотношение Ni : Co равно приблизительно 12 : 1. Содержание меди в магнитном колчедане не зависит от содержания в нем никеля и во всех месторождениях равняется приблизительно 2%. Замечательно, что

[1] J. H. L. Vogt. Bildung von Erzlagerstätten durch Differenzationsprozesse, II, Nickelsulfiderze Z. f. pr. Geol., S. 125, 1893.

внутри магнитного колчедана иногда встречаются кристаллы серного колчедана, и в этих последних содержание кобальта и никеля обратно пропорционально друг другу и часто Ni : Co=1 : 12.

Германское месторождение Золанд в районе реки Шпрее, к югу от Бауцена, связано не с штокообразными массами габбро, а с рудными жилами габбро, протеробазом (диабаз с первичной роговой обманкой). Руда здесь особенно ясно связана с трещинами, возникшими вероятно после затвердения и поствулканического изменения горных пород. Вероятно руды круто падающей жилы, находящиеся у Зольбанда, выделились не на месте их теперешнего нахождения, а значительно глубже из магмы и впоследствии в виде богатой газами остаточной магмы или в виде сильно концентрированного остаточного раствора поднялись по трещинам только что последовавшего извержения протеробаза.

Силикаты никеля Новой Каледонии[1] тесно связаны с имеющимися на этом острове в большом количестве массивами серпентина молодого после мелового возраста, покрывающего площадь приблизительно в 6 тыс. *км*². Серпентины эти перекрыты яркокрасными глинистыми породами. На границе между глиной и серпентином содержание никеля, встречающегося в бесчисленных трещинах в виде зеленых гидросиликатов, составляет от 3 до 5% никеля. Наряду с никелем там встречается и кобальт. Он содержится в прожилках и желваках в глине в виде марганцевокислого кобальта. Кроме того в глине встречаются большие глыбы хромистого железняка, выделившегося когда-то в отдельных шлифах из ныне серпентинизированного оливина.

В Франкенштейне в Силезии[2] кора выветривания серпентина более кремниста и состоит из скопления кварцевых глыб, сильно пропитанных красной охрой. Через эту красную породу и через непосредственно подстилающий ее серпентин проходят зеленые в ширину ладони и до ширины пальца жилы никелево-магнезиальных силикатов. Кроме того наверху редко, а книзу все чаще и чаще проходят белые жилы и пласты магнезита. Порода вырабатывается до содержания в ней от 1 до 2% Ni. В прежние века встречалось много полублагородного минерала хризопразхалцедона, окрашенного в зеленый цвет, с примесью силиката никеля. Происходившие при образовании магнезита и силикатов никеля химические процессы подробно описаны П. Крафтом, а коллоидальнохимические—В. Шорнштейном.

4. Кобальт

Геохимическое местоположение кобальта по существу очень сходно с местоположением никеля, но по степени концентрации оно явно различно. В метеоритах наряду с Fe и Ni чаще всего встречается Co. В нормальном метеорном железе в среднем Co содержится в 12 раз меньше, чем Ni, а в богатых никелем атакситах даже в 22 раза и в паласитах в 18 раз меньше. Из этого мы можем вывести содержание кобальта в железном ядре нашей планеты. Относительно содержания кобальта в окислосульфидной зоне дает нам указание соотношение

[1] E. Glasser. Rapport au ministre des colonies sur les richesses minérales de la Nouvelle Calèdonie. Ann. des mines, 1903 et 1904.

[2] F. Beyschlag u. P. Krusch. Die Erzlagerstätten von Frankenstein u. Reichenstein. Abh. Preuss. Geol. L.-Anst. H. 73, 1913.

Co : Ni в магматически выделенных магнитноникелевых колчеданах. Соотношение это приблизительно равно 1 : 15. В содержащих никель оливинах и серпентинах, в которых Ni и Co изоморфно связаны в виде силикатов с силикатами магнезии, и отношение это даже равно 1 : 20 до 1 : 50. При выветривании этих последних пород Ni и Co разобщаются, причем никель сильно обогащенный в виде гидросиликата, все еще находится в смеси с большим количеством гидросиликата магнезии и осаждается непосредственно в выветренной породе, в то время как кобальт в виде коллоидальной окиси продолжает свой путь вместе с коллоидами окиси марганца и осаждается лишь дальше, в стороне. Так например вблизи описанных нами на стр. 139 месторождений силикатов никеля в большом количестве разрабатывается содержащая кобальт окись марганца, так называемый асболан.

При описании геохимии никеля мы уже упоминали, что небольшой остаток этого металла входит не в магматически выделенные сульфиды, а если мало серы, то и не в первично кристаллизованные ортосиликаты, а пропуская первичную и главную кристаллизации встречается только в гидротермальной фазе остаточной кристаллизации. Этот путь кобальт выбирает гораздо охотнее никеля и главным образом, когда в остаточных растворах содержится много мышьяка. Кобальт в гидротермальных кобальтоникелевых рудных жилах значительно превосходит по количеству родственный ему никель. В кобальтовых залежах в Модуме его содержится в 13 раз больше Ni.

Рентабельные месторождения кобальта мы можем найти поэтому только среди месторождений гидротермальных рудных жил. Богатые кобальтом рудные жилы в большинстве случаев богаты также и серебром или ураном и радием, так что они главным образом разрабатывались из-за этих именно металлов и кобальт извлекался лишь попутно. Потребность в кобальте была до последнего времени очень незначительна (вплоть до того времени, когда наряду с никелированием ввели покрытие железа кобальтом). Кобальт применялся раньше почти исключительно для изготовления гимальты темносинего кобальтового силиката, который в виде стекла служил для изготовления предметов роскоши и в виде порошка применялся как краска. Кобальт как раньше, так и в настоящее время применялся и применяется еще для изготовления синей эмали для керамических изделий. Ввиду этого для удовлетворения мировой потребности в кобальте почти всегда хватало этого металла, встречавшегося в кобальтосеребряных, а в последнее время и кобальтоурановых рудных жилах. Только временно разрабатывались чистые кобальтовые месторождения, если они легко поддавались разработке и изыскания их не представляли никакого труда, как например это имело место в Модуме, где разрабатывалась кобальтовая жила в 10 *км* длины.

Месторождения кобальта

Самым крупным месторождением кобальта, являющимся за последние десятилетия главнейшим мировым поставщиком этого металла является месторождение Кобальт-Сити в Онтарио. Этот рудоносный район, расположенный у Темискамингского озера (Temiskaming-See), открытый только в 1903 г. в течение долгого времени был величай-

шим в мире источником добычи серебра. Все рудные жилы в этом районе незначительной мощности—в 2—3 *см* в среднем и в 30 *м* длины по простиранию. В виде древнейшей составной части смеси встречается всегда кобальтовый блеск (CoAsS), затем шпейсовый кобальт ($CoAs_2$) и немного купферникеля (красного никелевого колчедана) (NiAs) и хлоантита ($NiAs_2$). Затем при позднейших процессах раздавливания в руде повсюду образовались трещинки, наполненные серебряным блеском (Ag_2S), самородным серебром, самородным висмутом, дискразитом (Ag_3Sb) и т. д. В лучшем случае руда содержала 5% Ag. Экспорт кобальта из Канады составлял в 1925 г. приблизительно 160 *т* металла, 280 *т* окиси и 130 *т* солей. Однако с 1905 г. Кобальт-Сити был превзойден богатейшими кобальтовыми рудами, найденными в виде побочного продукта в величайших в мире жилах урановой руды в Катанге, в Бельгийском Конго. Там уже в 1925 г. было добыто 360 *т* металлического кобальта.

Совершенно сходны с ними, но значительно беднее серебром и кобальтом лучшие германские жилы кобальтовой руды близ Шнееберга в саксонских рудных горах. Последовательность и относительное количество руд здесь почти такие же, но встречается больше висмута, а жильная порода, состоящая в Канаде почти исключительно из известкового шпата, здесь содержит много кварца и халцедона. В прежние времена, когда работали еще в зоне цементации, здесь находили очень много серебра. Как говорит предание, в одном из шнеебургских рудников в 1474 г. саксонский курфюрст сидел и обедал на глыбе из чистого серебра весом в 400 *т*. Встречающийся вместе с кобальтом в большем количестве, чем в Канаде, никель привел к открытию в Шнеебурге аргентита. Вследствие этого можно привести 4 периода расцвета шнеебургского горного дела, из которых старейший опирался на серебро, второй на кобальт, третий на никель и четвертый, наиболее молодой, на висмут. Анабергские месторождения стоят в близком родстве со Шнеебургскими. В таком же родстве со Шнеебургскими месторождениями в отношении богатства минералами стоят и содержащие уран и в особенности богатые висмутом залежи в Иоганнгеоргиенштадте и Иоахимстале. Все эти месторождения расположены по соседству с большими гранитными массивами.

Модумский кобальтовый фальбанд в южной Норвегии содержит значительно меньше серебра. Под фальбандом понимается слабо пронизанная рудой порода, поддающаяся полной разработке и из которой руда извлекается промывкой. Название фальбанд происходит от блекложелтой окраски, которую окисленные сульфиды железа придают у выветренной поверхности выхода рудной жилы. В Модуме кобальт встречается в виде вкрапленных в горную породу кристалликов, в форме просяного зерна и до величины горошины. Только 3% общей массы горной породы могут быть использованы в виде подлежащей дроблению руды и из этих 3% опять-таки могут быть отмыты только 3% CoAsS. Тем не менее 100 лет назад и даже несколько позже разработка этого ныне заброшенного горного дела была довольно значительна. В 1838—1839 гг. было добыто 3106 *т* руды. В 1927 г. Канада дала 400 *т* металлического кобальта, а бельгийское Конго—360 *т*. Продукция всех остальных месторождений, наоборот, очень снизилась.

5. Ванадий

Геохимическая роль ванадия еще мало изучена и несомненно очень сложна. В метеоритах ванадий не играет решительно никакой роли, в виду чего мы никоим образом не можем считать его сидерофильным. Весьма вероятно однако, что в окислосульфидной оболочке он находится в значительном количестве. V состоит в близком родстве с серой и самые крупные известные нам концентрации ванадия состоят главным образом из сульфидов его. Мы уже видели, что в окислосульфидной оболочке содержится вероятно очень много Ti (в виде $FeTiO_3$) и что это соединение играет большую роль в ряде первичных кристаллизаций и главным образом в разложившихся в жидком виде окислых рудах. Эти магматические выделения титановой железной руды почти без исключения богаты ванадием. Вследствие этого последнее время думали о добыче ванадия из Шведских месторождений титановой железной руды. Таким образом можно надеяться найти в большом количестве этот элемент и в окисленной части окисносульфидной зоны. Гольдшмидт совершенно правильно относит ванадий к халькофильным элементам. Тяготение ванадия к титану противопоставляет его фосфору, с которым он в других отношениях находится в близком родстве. Бедные титаном магматические магнитножелезные руды часто богаты фосфором, а богатые титаном богаты и ванадием.

В главной кристаллизации ванадий не встречается, но в пегматитовой и пневматолитовой кристаллизациях он иногда встречается, причем и тут можно доказать взаимную между ним и титаном связь. Фосфатные пегматиты и содержащие апатит оловянные жилы бедны ванадием, но в титано-пегматитах и главным образом в стоящих на границе пневматолитических и гидротермальных образованиях медно-рудных титановых жил ванадий сконцентрирован в большом количестве. В настоящее время большая часть ванадия добывается из конкреций юго-западных африканских месторождений медной руды в Отави, в которой он содержится в виде моттрамита (Cu-Pb-ванадата) и деклуазита (Pb-Zn-ванадата). Концентрация образовалась здесь во всяком случае главным образом во время процесса распада в железной шляпе, что доказывает однако существование ванадия и в первичной руде. По Шнейдерхену[1], минерал ванадия встречается в расщелинах и трубах доломита Отави, наполненных красным рыхлым песком. Руда в этом песке образует желваки или покрывает собой стенки труб и поверхность находящихся в этом песке в большом количестве остатков доломита. Многочисленные наполненные песком выщелоченные в доломите пустоты редко достигают глубины свыше 5 *м* и таким образом с геохимической точки зрения по сравнению с сульфидами ванадия из Минас-Раграа в Перу представляют собой совершенно несущественные концентрации ванадия. Тем не менее в последнее время окрестности Отави поставляют 40% всей мировой продукции ванадия, т. е. значительно больше, чем Перу (например в 1924 г. больше 1 600 *т* V_2O_5), в то время как Перу поставило в 1926 г. 1 250 *т*).

---

[1] H. Schneiderhöhn, Das Otavibergland und seine Erzlagerstätten, Z. f. pr. Geol., S. 115, 1929.

Известны также месторождения небольших количеств ванадата из «железных шляп» других гидротермальных месторождений. Свинцовый ванадат, ванадинит с точки зрения минералога, является нередким минералом в многочисленных зонах окисления. В Лос-Ламентосе в Мексике, у нижней границы «железной шляпы» вульфенит и ванадинит временами добывались в значительном количестве. В последнее время почти $^1/_4$ мировой продукции ванадия добывается из окисленных руд свинцовоцинкового рудника Брокенгиль в Родезии (не смешивать со свинцовоцинковым рудником Брокенгиль в Австралии, именем которого и был назван значительно позже открытый рудник в Родезии). Гальмей (смесь карбонатов Zn и Pb с известью) содержит здесь 30% Zn, 8% Pb и 1% V. Сульфидные руды на $^4/_5$ свободны от ванадия и богаты свинцом, на $^1/_5$ они содержат зато 3,5% V_2O_5, наряду с 8% Zn.

Как аналогичные жилообразные месторождения ванадия в известняках в последнее время открыто месторождение Тюя-Муюн[1] в Туркестане. Возможно, что они соответствуют известняково-метасоматическим образованиям карнотитовых месторождений (о которых речь будет впереди), образовавшихся не из магматических термальных растворов, а из растворов выветривания. В 1927 г. в Казакстане открыто свинцово-ванадиевое месторнждение Сулейман-сай (Каратау)[2]. Руда состоит главным образом из ванадинита.

Мы еще не знаем, что произойдет при продолжающемся выветривании минералов первичной кристаллизации, содержащих ванадий, и с редкими, также содержащими ванадий минералами остаточной кристаллизации. В осадочных породах этот элемент встречается в трех случаях: при выделении осадочных железных руд, при концентрации органических продуктов гниения и при адсорбции относительно сконцентрированных растворов выветривания в осадочных породах засушливых стран.

Из железных руд ванадий преимущественно концентрируется в богатых фосфором железистых осадочных породах. Таким образом оба однородных элемента встречаются в зоне выветривания вместе. Значительное содержание ванадия встречается например в лотарингском железняке оолитового строения, в керченских оолитовых железняках и т. п. Луговые бурые железняки также сравнительно богаты ванадием. Богатство ванадием морских органических отложений объясняется тем, что некоторые животные при развитии органической субстанции пользуются вместо фосфора ванадием. Мы знаем, например, что в крови некоторых голотурий содержится не меньше 18,5% V_2O_5. При разложении отмерших микроорганизмов, содержащих значительно меньше ванадия, фосфор улетучивается в воздух в виде фосфористого водорода (запах гниющей рыбы по PH_3).

Встречающееся вместо P незначительное содержание ванадия концентрируется. Так в остатках после сжигания многих главным обра-

---

[1] Ферсман и Щербаков. Радиоактивные месторождения Тюя-Муюн в Фергане. Научно-техническое изд. ВСНХ, № 74, Москва, 1905. Стр. 1—37.

[2] Е. М. Янишевский. Свинцово-ванадиевое месторождение Сулейман-сай в Казакстане. Труды Союзгеоразведки № 109, 1931.

зом тяжелых сортов нефти [1] встречается очень много V_2O_5. Богатый битумами мелистый сланец Средней Германии содержит 0,04 V (более подробно см. в гл. Cu). К сожалению при плавке V переходит в шлак и не может быть получен. Ванадий содержится и в растениях (в протоплазме наряду с P?). Зола большинства битуминозных сортов угля, в особенности бурого угля, содержит в процентном отношении значительно больше V, чем это соответствует относительному распространению этого элемента (0,016%).

Относительно образования многократно нами упомянутых величайших в мире концентраций ванадия, которые по временам составляли почти всю мировую добычу ванадия, относительно месторождений ванадия в Минас-Райра и Ласка-Коха в Перу мы знаем еще очень мало. Ванадий по Зингевальду и Миллеру [2] встречается здесь главным образом в виде сернистых соединений. Им заполнена одна трещина в горной породе в 90 *м* длины и в 9 *м* ширины. Верхние 2,5 *м* этой трещины заполнены преимущественно патронитом и глыбами боковой породы, а нижние 6,5 *м* исключительно богатым серой асфальтом и похожей на кокс массой. Главными спутниками руды ванадия являются таким образом органогенные вещества. Зола асфальта (Quisqueit) и кокс очень богаты V_2O_5. Второе месторождение Яули по Гевету [3] состоит из асфальтовых жил с большим содержанием ванадия. Наконец имеется еще одно месторождение ванадия близ Синкоса, где ванадий по Шаллеру [4] встречается в виде ванадиево-известкового фосфата (синкотит $V_2O_4CaOP_2O_55aq$). В черных же, т. е. богатых органическими веществами морских известняках и в глинистых сланцах они встречаются в виде желваков и небольших заполнений трещин.

В Аргентине известны асфальты, зольность которых равняется только $^1/_2$%, несмотря на то, что они на 20—45% состоят из V_2O_5. Возможно, что месторождение ванадия в Перу является продуктом естественного превращения в золу (полным медленным окислением) богатых ванадием асфальтовых жил.

В заключение надо упомянуть еще о третьем роде концентрации ванадия в осадочных породах, которые основаны вероятно на адсорбции материала, так как в первичном состоянии они мало распространены. Во многих глинах мы можем обнаружить присутствие V_2O_5, причем в глинах, образовавшихся в засушливом климате, замечается повышенное содержание ванадия. Сравнительно высоко содержание ванадия и в осадочных песчаниках засушливых стран. Это произошло от того, что растворы, из которых глинистые богатые железом, цементирующие вещества песчаника адсорбировали ванадий, были сильно сконцентрированы. Когда тяжелые металлы сконцентрированы по поверхности пластов в отдельных глыбах и коркообразных отложениях, то такие месторождения могут быть годными для разработки.

---

[1] De Golyer. The ocurrence of vanadium and nickel in petroleum. Econ. Geol., p. 550—558, 1924.

[2] J. E. Zingewald and B. L. Miller. Prominent mines of Junin, Peru. Eng. a. Min. J. 102, 1916.

[3] D. F. Hewett. Vanadium deposits in Peru. Trans. Amer. Min. Inst. Febr., p. 291, 1909.

[4] W. Schaller. Vanadium at Sincos Peru. Amer. Journ. Science, ser. 5, vol. 8, p. 462, 1924.

Во всяком случае их стоит разрабатывать только тогда, когда наряду с ванадием в них содержатся другие ценные тяжелые металлы. Это имеет место в одном обширном районе Колорадо, где ярко-красные песчаники юрской формации пронизаны калиурановым ванадатом, карнотитом $K_2O \cdot U_2O_3 \cdot V_2O_5 3aq$. До открытия богатых ураном месторождений Конго эти богатейшие месторождения песчаника разрабатывались в большом объеме в виде комбинированных урановanадиевых руд несмотря на то, что содержание карнотита в рентабельных пластах представляло всего только 1,8%. Во многих месторождениях карнотит часто встречается сконцентрированным в отдельных отложившихся в этих красных пластах растительных остатках. С этой точки зрения представляет большой интерес то, что Шрейтер[1] обнаружил высокое содержание ванадия в органических включениях, которые в германских осадочных красных лежнях так часто образуют центр светлозеленых обесцвечивающих пятен.

6. Хром

Геохимия хрома несложна, так как этот металл на 99,9%, т. е. почти исключительно, встречается в форме хромистого железняка ($FeOCr_2O_3$). Этот минерал имеет совершенно определенный узко ограниченный парагенезис. Он всегда встречается в исключительно бедных кремневой кислотой и богатых железом и магнезией ортосиликатовых магмах и в оливиновых горных породах, которые по большей части наряду с оливином содержат только один авгит, и очень часто в виде чистого железномагнезиального авгита. Хром встречается почти исключительно в тех породах, которые согласно изложенному на стр. 52 мнению образовались вследствие погружения первичной кристаллизации. Он является элементом первичной кристаллизации κατ'Εξοχη.

В оливиновых горных породах хромистый железняк встречается или в виде рассеянных по породе вполне развившихся кристаллов (в этом случае его технически невозможно добывать), или же в виде неправильных шлировых масс, наподобие содержащих никель магнитных колчеданов, титановой железной руды и т. д. Эта форма залежей указывает на происшедшее до затвердения силикатов разложение хромистожелезного сплава. Этот процесс еще не доказан экспериментально и по данным металлургии едва ли мог иметь место при образовании $FeOCr_2O_3$.

Мы еще очень мало знаем о распространении хрома в недрах земного шара. Ф. М. Гольдшмидт считает хром литофильным. Во всяком случае он не сидерофилен, так как в метеорном железе нормального состава он безусловно не содержится. Однако в отдельных метеоритах хром был найден в количестве в среднем до 0,06%, а в некоторых метеоритах, например в Цекатекасе, он содержится даже в количестве до 0,74%. В таких метеоритах он почти всегда содержится в форме включений в виде хромистых сульфидов (добрелит) $FeSCr_2S_3$. При недостатке кислорода замечается таким образом явная халкофильность элемента. Если считать, что средняя оболочка тела земли является обычно «окислосульфидной зоной», то мы можем с уверен-

[1] Schreiter. Über vanadiumhaltige Bleichungsringe und Bleichungszonen. Zentralblatt f. Min. S. 214, 1925.

ностью признать, что окисная часть этой зоны состоит в значительной степени из хромистого железняка. Подобно тому как сульфиды первичной кристаллизации погружаются и концентрируются под Sima, то же самое должно происходить и с окисью хромистого железняка. Многочисленные исследователи поэтому считают, что средние части недр земли образуют богатый железом участок силикатов (Fesima), и эти их нижние части богаты никелевым железом (Nifesima), верхние—хромистым железняком (Crofesima) (см. рис. 3, стр. 24).

Еще точно не установлено, происходит ли из силикатного сплава при очень высоком давлении значительное выделение хрома в виде окиси. Во всяком случае очень показательно то, что в эклогитах селикаты поглотили очень много хрома. В этих горных породах соответствующих зоне высокого давления очень распространены хромистые диопсиды и хромистые гранаты.

В сопровождающих залежи хромистого железа силикатах тоже часто встречается хром. Выделения богатой хромом шпинели образуют в таком случае переходные ступени между хромокислым железом и алюминатом железной магнезии. Хромистый железняк ($FeCCr_2O_3$) и шпинель ($MgAl_2O_4$) абсолютно изоморфны, и Cr_2O_3 как в хромовых квасцах, так и в хромовых шпинелях может вполне заменить Al_2O_3. Образование хромистой слюды, всегда в большом количестве сопровождающей хромистые железняки в сланцевых серпентинных породах, можно объяснить вторичным, происходящим при изменении давления поступлением хрома в окружающие эту породы силикаты. Хром является сравнительно распространенным в земной коре элементом. Составляя 0,033%, он стоит на 17-м месте. Вследствие этого кроме мест его типичного распространения мы встречаем его иногда и в других высокоосновных породах. Следы 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 образуется иногда хромистая охра. Однако в общем хромистый железняк мало поддается действию атмосферного кислорода. Если рядом находятся тяжелые металлы, то хромовая кислота легко связывается с фосфатами тяжелых металлов. В крокоите мы встречаем самостоятельный хромовокислый свинец. В осадочных породах хром настолько мелко распределен, что обнаружить его не представляется возможным, за исключением разве только естественных обогащенных продуктов, как то: магнитные и гранатовые пески и немного биотитовые слюдистые пески. Нельзя обнаружить его также и в выделенных осадочных породах (гипс, известняк, соль). Однако минерал тарапакоит (K_2CrO_4) доказывает, что и растворы выветривания содержат следы Cr в виде хромовокислого калия.

Примечание. Интересна концентрация хрома в осадочных породах в виде минерала волконскоита, представляющего собой хромсодержащую глину. См. Пустовалов Л. В. «Волконскоит». Тр. Ин-та прикладной минералогии, 1929.

Месторождения хрома

Технически хром добывается только из залежей хромистого железняка, которые, как мы указали выше, почти все однотипны. Годных

для разработки месторождений хрома имеется больше потребности, существующей на хромистый железняк. Это несоответствие проявлялось бы еще ярче, если бы хромистый железняк добывался только для получения из него хрома, потребного для производства хромистой стали и хромистых химических продуктов. Однако хромистый железняк с содержанием $+50\%$ Cr_2O_3 является высокоогнеупорным материалом и значительно больше половины добываемого хромистого железняка идет на постройку металлургических печей (камень для доменных печей). С другой стороны, действительно крупные месторождения хромистого железняка очень редки. В большинстве случаев они встречаются в виде многочисленных линз и шлир, рассеянных в оливине и возникших из него серпентинах с содержанием в несколько сот тонн руды. Такие небольшие залежи, попадающиеся например в Македонии, иногда в Силезии (Франкенштейн, Грохау, Тампадель близ Цобтена и в Штейермарке—Краубат), хотя и могут быть с выгодой разрабатываемы, но не выдерживают однако конкуренции, так как изыскания новых запасов руды сопряжено всегда со значительными расходами.

Самые значительные месторождения хрома расположены близ Селукве в Родезии, в районе гряды высоко основных изверженных пород. Район этот тянется на несколько сот километров в длину при нескольких километрах в ширину. Хром добывается также из нижних основных частей великого бушвельского норитового массива, в более высоких частях которого находятся южные африканские месторождения платины, которые будут нами описаны ниже. Наряду с южной Африкой большинство хромовой руды поставляется на рынок Новой Каледонией из тех самых серпентинных масс, которые в зоне выветривания содержат описанные нами на стр. 198 залежи никелевых силикатов. Соединенные штаты Северной Америки удовлетворяют свою потребность в хроме из значительных залежей на острове Куба. Точно так же и в Канаде, в провинции Онтарио, и в Индии известны содержащие хром серпентины. Когда многие небольшие месторождения хромистого железняка рассеяны в большом количестве по обширному серпентинному району, то вследствие значительной сопротивляемости руды разрушающему действию процесса выветривания и на поверхности земли встречаются многочисленные глыбы хромистого железняка. Такие глыбы собираются и составляют по меньшей мере значительную часть общей добычи такого района. Из таких «элювиальных остатков» состоит часть всей продукции Новой Каледонии, но преобладающая часть всего экспортного хромистого железняка падает на рудный район у южного побережья Малой Азии. В конце прошлого столетия, во время высшего расцвета хромовой промышленности в Малой Азии, эта руда направлялась в главную экспортную гавань под названием руды Макри. Элювиальный хромистый железняк обыкновенно отличается своим высоким качеством. Это происходит потому, что из элювиальных глыб выветриваются все менее ценные пронизанные силикатами составные части. Из европейских месторождений самым крупным является месторождение на о. Гесмандо в северной Норвегии. Здесь в непосредственной близости друг к другу залегают сотни небольших оливиновых штоков, большинство которых, главным образом в средней их части, содержит хроми-

стый железняк. Рудные выделения приблизительно соответствуют штоку изверженной породы, в которой они встречаются. Это служит ясным доказательством, что магматическая дифференциация произошла внутри изверженной массы породы после ее внедрения в окружающую породу.

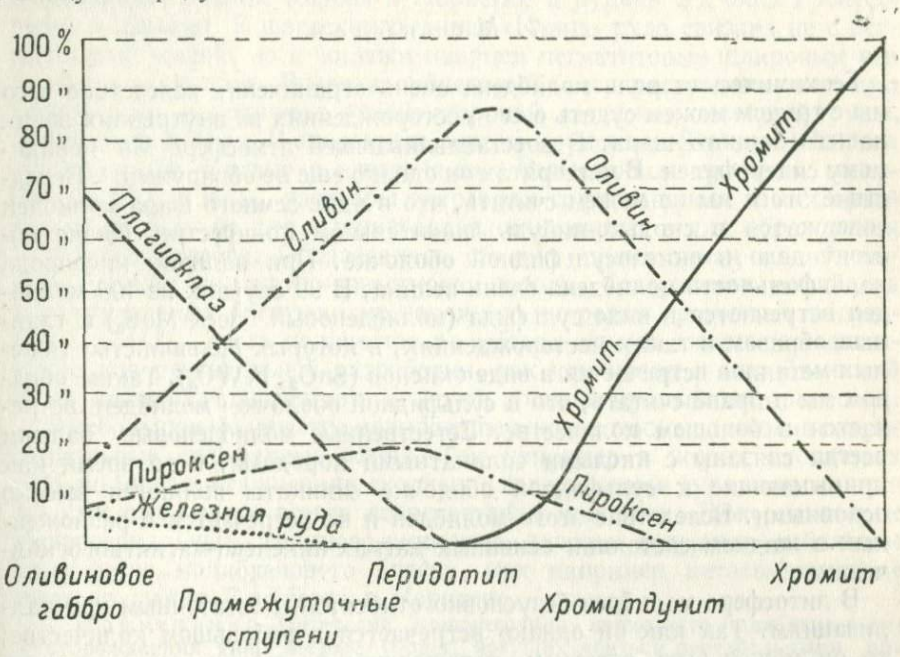


Рис. 54. Сравнительная диаграмма выделений хрома в оливиновом габбро (по Фогту).

На этих и подобных им месторождениях 35 лет назад Фогт [1] изучил процесс образования магматических залежей руды в результате дифференциации. На изображенной на рис. 54 диаграмме видна закономерность уменьшения и увеличения отдельных минеральных составных частей при постепенном превращении пород из оливинного габбро, через стадии перидотита и хромистого серпентина в чистый хромистый железняк.

Примечание. Из других европейских месторождений следует отметить месторождения хромистого железняка на Урале. Залежи его связаны с распространением основных пород и серпентинов.

Применяется хромистый железняк главным образом для сооружения доменных печей, как указано выше, и для выработки хромистого железа (феррохром и хромистая сталь). Красочная и кожевенная промышленности потребляют также большое количество хрома. Всевозможные хромистые соединения, из которых самым главным является двухромистый калий, применяются в различных отраслях химической и электрической промышленностей.

[1] J. H. L. Vogt, l. c., p. 50.

В настоящее время половина мировой продукции дает хромовый рудник в Целуква. В 1927 г. это рудник поставлял 200 000 *m* и в 1928 г.— 219000 *m* хромовой руды. Германия в 1928 г. импортировала из южной Африки 20 000 *m*, из Австралии 10 000 и из Индии 9 000 *m* этой руды.

7. Молибден

Геохимическая роль молибдена очень ограничена, вследствие чего мы с трудом можем судить о его месторождениях во внутренних зонах нашего земного шара. В восстанавливающей атмосфере Mo повидимому сидерофилен. В метеоритах он однако еще не обнаружен [1]. Вследствие этого мы не можем считать, что в ядре земного шара молибден содержится в сколько-нибудь значительном количестве. Иначе обстоит дело в окислосульфидной оболочке. При наличии кислорода халкофильность молибдена очень велика. В 99 случаях из 100 молибден встречается в виде сульфида (молибденовый блеск MoS_2) и главным образом в таких месторождениях, в которых большинство тяжелых металлов встречается в виде окислов (SnO_2, $FeWO_4$). Таким образом мы в праве считать, что в сульфидной оболочке молибден встречается в большом количестве. Естественные молибденовые залежи всегда связаны с кислыми силикатными породами, в то время как примыкающие к сульфидной оболочке силикаты являются высоко основными. Вследствие этого молибден и не встречается в разложенных в жидком состоянии основных магмах никелево-магнитного колчедана.

В литосфере молибден безусловно относится к остаточным кристаллизациям. Так как он однако встречается в небольшом количестве, то он может быть остатком, перешедшим по закону действия масс в кислые диференциаты и перескочил поэтому стадию главной кристаллизации.

Родиной промышленных месторождений молибдена являются граниты. Более значительные залежи молибдена в большинстве случаев не связаны, как олово и вольфрам, с сверхкислотными диференциатами. Многие оловянные рудные жилы совершенно не содержат или содержат очень мало молибденового блеска. Совместные месторождения этих обоих элементов наблюдаются однако часто, как например близ Садисдорфа в рудных горах. В молибденовых гранитах, как можно было бы назвать их материнскую породу по аналогии, но в обратном смысле с «оловянными гранитами» Рейера [2], молибденовый блеск встречается обычно только небольшими, редко превышающими размер кулака, гнездами, или в виде тонкого налета в трещинах. Подобные залежи молибденового блеска распространены по всему земному шару, но редко образуют рентабельные для разработки залежи. Более крупные месторождения молибденового блеска по большей части являются похожими на пегматит, кварцевыми жилами, содержа-

---

[1] Обнаружение малого количества молибдена, встречающегося вместе с очень высоким содержанием никеля и кобальта, особенно затруднительно.

[2] E. Reyer. Zinnerzführende Tiefeneruptionen von Altenberg und Zinwald. Jahrb. Österr. Geol. Reichsanstalt, 1878. E. Reyer. Geologie des Zinnes, 188.

щими небольшое количество полевого шпата. Они встречаются не только в самом граните, но часто на значительном от него расстоянии переходят в контактнометаморфную окружающую породу гранитного штока. Все рентабельные месторождения молибденового блеска принадлежат именно к этому типу. К ним относятся например жилы Ромена близ Квебека и Гленгерри в Канаде, месторождение Климакс в Колорадо, рудник Кнабен в Норвегии и рудник Уд близ Гренгесберга в Швеции. В шведском руднике «Квина» руда связана не с пегматитовой жилой, но с богатым кварцем пегматитовым шлировым выделением в граните. В нем молибденовый блеск распределен мелкими крапинками и граничит одной стороной со слоем сплошной руды, мощностью в 10 *см*. В описанных Зоргом [1] рудниках Sänk und Hörken гранит имеет контакт с известняком. Вытесненные гранитом, содержащие SiO_2 и MoS_2, растворы потребили содержащуюся в них кремневую кислоту не для выкристаллизации кварца, а для образования силикатов извести. Образовалась обильно пронизанная молибденовым блеском силикатно-известковая порода. Содержание молибдена в признаваемых богатыми месторождениях редко превышает в среднем 1—1½%. Этого количества молибдена однако совершенно достаточно для рентабельной разработки, так как кварц и молибденовый блеск легко отделяются друг от друга простым промывным процессом.

В небольшом количестве молибден переходит также во многие гидротермальные сульфидные жилы. Так например в жилах оловянных руд, во многих отношениях сходных с содержащими турмалин жилами медных руд, почти всегда встречается и молибден. Даже некоторые гидротермальные свинцово-цинковые залежи содержат небольшое количество молибденового блеска, как например метасоматические месторождения Блейберга в Кернтене.

Примечание. Интересна концентрация сернистого молибдена в месторождениях типа porphre copper, могущих явиться рентабельными при попутном извлечении меди. См. Коунрад, Бощекуль, Агарак (СССР) и др.

При выветривании жил чисто молибденового блеска этот минерал почти совершенно пропадает. Это происходит потому, что молибденовый блеск окисляется с большим трудом и вследствие легкого разщепления образует тонкие пленки, совершенно теряющиеся в глинистых массах окружающей породы. Образующийся молибденовокислый ангидрит MoO_3 представляет собой нерастворимую землистую массу, которая подобно сульфиду пропадает в мелкой мути, остающейся от выветривания гранита. Процесс происходит иначе только там, где молибденовый блеск встречается совместно со свинцовой рудой. В таком случае образуется трудно растворимый молибденовокислый свинец, названный «вульфенитом», встречающийся в зоне окисления во многих свинцовых месторождениях. Если содержащие молибден месторождения свинца, жилы и штоки расположены в известняке, то образующийся молибденовокислый свинец может совершенно заместить этот известняк (метасоматоз). Тогда образуются неправильной формы гнезда и наполнения трещин молибденовокислым свинцом. Подобные участки горных пород разрабатываются попутно в Блейберге и в виде самостоятельных молибденовых месторождений в Галленстале близ Гармиша.

[1] Sorg. Beitrag zur Kenntnis der mittelschwedischen Molybdänerzvorkommen. Z. f. pr. Geol. S. 35, 1919.

Так как молибден в виде пленок MoS_2 и землистого MoO_3 совершенно теряется в массах выветривания, то мы и не находим его почти нигде в сколько-нибудь значительном количестве в осадочных породах. Повидимому он скорее заключен в глинах. Только в одной стадии круговорота выветривания осадочных пород мы можем вновь открыть его следы, а именно в сульфидных месторождениях, считающихся теперь сингентичными, т. е. осадочными. В первую очередь мы можем указать на мансфельдский медный сланец, содержащий небольшое, но зато равномерное количество молибдена. Несмотря на то, что молибден здесь составляет только 0,018% всей руды, тем не менее его технически можно добывать, так как при плавке он концентрируется в остатке железа в пуддинговых печах, обогащаясь до 5%.

Мировая добыча молибдена весьма незначительна, равняясь только 600—700 *m* (1925 г.—658 *m*). 80% этого количества добывается в Соединенных штатах Северной Америки, 10% в Норвегии, 4% в Японии, $3^1/_2$% в Австралии, а остальное количество добывается главным образом в Канаде, в Австрии (молибденовокислый свинец) и в Германии (медный сланец). Молибден известен как очень хорошее средство для повышения качества стали. Молибденовая сталь вследствие ее эластичности, сопротивляемости растяжению и давлению применяется главным образом в автомобильной промышленности. Проволока из чистого молибдена применяется для обмотки в небольших электрических печах.

8. Вольфрам

Геохимическое местоположение вольфрама близко к местоположению молибдена, но тем не менее имеется несколько очень существенных отличительных черт. Прежде всего вольфрам не обладает склонностью к халкофильности; он почти всегда встречается только в виде окиси и только в окисях, содержащих большое количество кислорода, он встречается в виде электроотрицательной составной части, а в соединениях с солевым характером—в виде кислоты. Только очень редко встречающийся минерал «тункстенит» является соответствующим молибденовому блеску сульфидом WS_2. При выветривании естественных вольфраматов иногда образуется немного свободной вольфрамовой кислоты WO_3 (вольфрамовая охра), которая в очень редких случаях содержит воду ($WO_3.2H_2O$—меймацит).

Так как вольфрам мало халкофилен, то едва ли он встречается в окислосульфидной оболочке. Сомнительно, чтобы мы его обнаружили и в железном ядре. Из металлургии нам известно, что при сплавлении смеси, содержащей вольфрам и железо, образуется ферровольфрам (отсюда важное применение вольфрама в виде средства для улучшения качества стали). В метеоритах вольфрам до настоящего времени не обнаружен.

В литосфере вольфрам является безусловно минералом остаточной кристаллизации. Совершенно подобно молибдену он не может относиться ни к первичной, ни к главной кристаллизациям силикатной магмы. Тем не менее вольфрам и молибден сравнительно редко встречаются вместе. Диференциация гранита на слабокислые и на олигоклазовые граниты и на высококислые щелочные граниты разделяет оба эти элемента. Молибден в виде последнего образования встре-

чается в больших, неокончательно диференцированных гранитах или рядом с ними. Здесь он выделяется в трещинах и в кварцевых жилах, частых спутниках гранита. Родиной же вольфрама являются высококислые «оловянные граниты», их пегматиты и все переходные ступени от пегматитов к пневматолитическим, богатым полевым шпатом кварцевым жилам. Вследствие этого большие месторождения вольфрама по существу идентичны с месторождениями олова. Только немногие месторождения оловянной руды не содержат в себе вольфрама, и немногие месторождения вольфрама не содержат оловянной руды. Следует ли назвать данные месторождения месторождениями оловянной руды или вольфрама—является только вопросом, который из этих двух минералов здесь преобладает. Часто это является вопросом лишь колеблющейся оценки или вернее рыночной стоимости этих минералов. Рудные месторождения юго-восточных рудных гор Циннвальда и Граупена в прежние века, когда еще не знали применения вольфрама, разрабатывались только на оловянную руду, а вольфрам выбрасывался в отвал. Впоследствие все эти отвалы разрабатывались в поисках за вольфрамом, и новые изыскания в этой местности производились главным образом для розыска вольфрама. В Боливианском районе оловянных руд существует тоже много рудников, которые при хороших ценах на вольфрам и при удачном вскрытии вольфрамовой руды должны считаться вольфрамовыми рудниками.

Только редко вольфрам встречается в чисто гидротермальных жилах: очень интересно то, что в таких месторождениях вольфрамит по большей части является не железисто-марганцевым вольфрамитом, а или исключительно богатым марганцем гюбнеритом (например гюбнеритовые месторождения тяжелого шпата в Боливии), или исключительно богатым железом ферберитом (например в метасоматически превращенной в ферберит сидеритовой линзе Калакалани близ Кольквира).

В зоне выветривания вольфрам встречается редко. Наиболее часто встречающиеся естественные соединения вольфрама исключительно хорошо противостоят разрушающему действию атмосферилий.

В силу своей тяжести они остаются лежать вблизи залежей вольфрама в щебне откосов в элювиальной россыпи. Свободная вольфрамовая кислота растворяется очень медленно и скоро вновь выпадает в виде мелкоземлистой «вольфрамовой охры», быстро исчезая в общей массе детрита. То незначительное количество вольфрама, которое остается в растворе в виде нерастворенного вольфрамита, выпадает под действием тяжелых металлов. К таким тяжелым металлам относится главным образом Cu и Pb, а отчасти и Ca.

Нам, собственно говоря, неизвестно, где в конце концов остаются размытые во время эрозии гранитных штоков часто значительные массы вольфрамовой руды. Может быть они в виде микроскопической пыли WO_3 распределяются в небольших количествах в глинах, быть может они пропадают в виде щелочных вольфрамитов в огромной массе натриевых и калийных солей?

Целый ряд вольфраматов встречается в виде солей меди, свинца, железа и марганца в самых разнообразных изоморфных соединениях. Чаще всего из них встречается вольфрамит $(MnFe)WO_4$ и шеелит $(CaWO_4$. Иног-

да вместо изоморфных соединений железа и марганцевых вольфраматов встречаются и чистые соединения. Гюбнерит ($MnWO_4$) и ферберит ($FeWO_4$). Уже в старину шведские горняки считали вольфрамит не металлическим с большим удельным весом минералом, и потому назвали его «тяжелым камнем», по-шведски Tungsten. Вследствие этого во многих главным образом английских книгах этот минерал и по настоящее время называется тунгстеном, а его соли тунгстатами. По строго преимущественному принципу это пожалуй и правильнее, так как шведский химик Шееле первый открыл этот элемент в названном его именем минерале. Иногда встречаются месторождения, в которых шеелит является главным минералом. Это бывает главным образом в контактных месторождениях на границе гранита и известняков. Подобные месторождения известны в Корее и в Тасмании. К ним вероятно относятся и мало еще изученные китайские месторождения. Иногда шеелит встречается во вторичных новообразованиях верхних зон месторождений вольфрамита. В качестве технической вольфрамовой руды шеелит не может сравниваться с вольфрамитом, который является гораздо более ценным. Самые крупные месторождения вольфрама являются исключительно концентрацией вольфрамита.

Месторождения вольфрамита

Месторождения вольфрамита встречаются исключительно в областях распространения гранитных массивов, богатых кремнием. По большей части вольфрам осаждается в самом граните или в непосредственной от него близости в виде заполняющего трещины материала, т. е. в виде жил. Склоны, на которых такие жилы выходят, содержат обыкновенно элювиальные россыпи, т. е. покрывающий склоны щебень настолько пронизан вольфрамитовыми обломками, что такие россыпи имеют уже промышленное значение. Русла рек наполнены наносными россыпями. Наполненный этими россыпями слой простирается значительно глубже месторождения, и из покрывающих берега рек песка и щебня можно промывкой добывать этот минерал.

Содержание вольфрамитовых жил по большей части довольно однородно. Наряду с вольфрамитом жилы состоят из кварца, а иногда и из полевого шпата. Близкое родство вольфрамовых жил с пегматитами проявляется только в смеси кварца и полевого шпата, оно сказывается и в образовании больших кристаллов. Бразильские рудные жилы содержат например кристаллы вольфрамита величиной с человеческую голову. Этим очень облегчается отделение руды от пустой породы. Такое отделение руды может происходить вручную, и содержащее только $^1/_2\%$ WO_3 месторождение часто имеет уже промышленное значение.

Спутниками вольфрама в большинстве случаев являются оловянная руда и редко висмутовый блеск. Вместе с кварцем иногда встречается темнофиолетовый плавиковый шпат и топаз.

Жилы имеют обычно форму трещин, но иногда они встречаются и в форме вертикально опускающихся в глубину рукавов. В Циннвальде жилы расположены горизонтально. Руды наполняют концентрично прорезывающие гранит трещины, переходящие иногда

в соседнюю породу (более подробные данные о таких месторождениях см. в гл. об олове).

Больше всего вольфрамовой руды в настоящее время добывается в богатых оловом жилах юго-восточной Австралии, в почти неисследованных еще месторождениях Китая и в почти несодержащих олова вольфрамитовых жилах в Порто-Аллегри в Бразилии. Много вольфрамита экспортируется также из Боливианских оловянных районов, в особенности с горы Ками [1]. В огромных оловянных районах Индии встречается очень мало вольфрамита, и наоборот бедная оловянными рудами Северная Америка имеет несколько крупных месторождений вольфрамита. Из европейских стран можно назвать западную Испанию и Португалию и оловянный район Корнуэлл в южной Англии. В Германии кроме Циннвальда (только небольшая часть рудного месторождения расположена в Германии, а большая часть находится по ту сторону богемской границы) немного вольфрамита добывается и близ Шнеберга.

Примечание. В СССР известны месторождения вольфрамита в Забайкалье (Букука и Белука). Недавно открыты оловянновольфрамовые месторождения Калбинского хребта (Казакстан). Месторождение шеелита известно на Урале (Гумбейка).

Вольфрам применяется главным образом для выработки вольфрамовой стали, из которой получаются превосходные ружейные стволы. Выработка электрических лампочек накаливания хотя и потребляет небольшое количество вольфрама, но все же это имеет колоссальное хозяйственное значение. Нити накала в этих лампочках изготовляются либо из чистого вольфрама, либо из осмистого вольфрама. Высчитано, что если бы все горящие в Соединенных штатах электрические лампочки с вольфрамовой нитью были заменены лампочками с угольной нитью, то это потребовало бы увеличения тока на 2 млрд. долл. в год.

В 1928 г. в Германию импортировалось 4 100 *m* вольфрамита, из которых 2 700 *m* получались из Китая.

IV. Цветные металлы

(Sn, Cu, Pb и Zn, Tl, Ga, In, Cd, Hg, Sb, Bi)

1. Олово

Несмотря на высокое порядковое число олово является типичным элементом литосферы. Совершенно невероятно, чтобы олово в сколько-нибудь значительном количестве содержалось в никелево-железном ядре земного шара. Олово безусловно не сидерофильно. Совершенно неизвестно, много ли олова содержится в сульфидной оболочке. В минерале «оловянный колчедан» хотя мы и имеем сульфидный оловянный минерал, сульфооловянную кислую соль меди (Cu_2FeSnS_4), но его месторождение ограничено сравнительно редким типом оловянных месторождений. Оловянный колчедан часто встречается совме-

[1] G. Sznapka. Beiträge zur Geologie bolivianischer Zinnerzlagerstätten, Zeitschr. f. pr. Geol., S. 118, 1923.

стно с медным колчеданом, который в виде медного сульфоферрита $Cu_2Fe_2S_4$ в химическом отношении стоит с ним в близком родстве. Медный колчедан часто сопутствует магматически выделенным никелево-магнитным колчеданам. Вследствие этого мы должны считаться с тем, что сульфидные массы, вероятно залегающие в глубине под эклогитовой оболочкой в значительном количестве, содержат немного олова в виде оловянного колчедана или других сульфооловяннокислых солей. Во всяком случае в сульфидной оболочке олова должно содержаться немного, так как склонность олова к кислороду велика, значительно больше его склонности к сере.

Изоморфное отношение олова к кремнию крайне незначительно. Точно также олово не стоит в родстве ни с железом, ни с хромом, ни с титаном, ни с другими окислами. Вследствие этого олово не встречается ни в первичной, ни в главной кристаллизациях. Олово является главным элементом остаточной кристаллизации. Минимальное количество олова было обнаружено в некоторых полевых шпатах [1]. Но и полевые шпаты часто выделялись только в остаточной кристаллизации. Таким образом мы должны считать, что олово входит в силикаты только тогда, когда эти последние выкристаллизовались из магмы, содержащей сравнительно большое количество олова.

При дифференциации магмы олово концентрируется всегда в самых кислых частях диференциата. Месторождения олова всегда встречаются вместе с гранитом, но не каждому граниту сопутствует месторождение оловянной руды. Только при известных условиях, нами еще невполне изученных, образуются гранитные магмы, вызывающие образование оловянных месторождений. Эти гранитные магмы названы Рейером «оловянными гранитами» (стр. 209). Остаточные магмы таких гранитов часто очень богаты оловом, которое выкристаллизовывается из них в форме оловянного камня (SnO_2). В окрестностях таких оловянных гранитов все трещины и трещинки окружающей породы и в внешних, ранее других затвердевших наружных частях гранита наполнены смесью кварца, оловянной руды (часто и вольфрамита) и полевого шпата. Почти всегда оловянная руда встречается вместе с фтористыми минералами: литиевой слюдой, плавиковым шпатом, топазом и фтористым апатитом. Весьма вероятно, что олово в первичных растворах содержалось не в виде окисла, а в виде фтористого олова. При понижении температуры фтористое олово разложилось вместе с образовавшимся там перегретым паром ($SnF_4+2H_2O=SnO_2+4HF$). Этим способом уже полвека назад удалось синтетически изготовить кристаллы оловянной руды. Освобождающийся фтористый водород сильно действует на содержащиеся в трещинах окружающей породы силикаты, превращая их во фтористые силикаты или вытесняя их при новообразовании плавикового шпата (всегда образуется темнофиолетовая, почти непрозрачная разновидность этого минерала). Интересно то, что очень часто замечается при этом и увеличение количества элемента лития. Со времени Бунзена такое превращение окружающей породы под действием перегретых вулканических газов называется пневматолизом. Кроме фтористого пневма-

[1] Ср. Clarke. The data of geochemistry. 5-th. Edition. U. S. Geol. Surv. Bull. 770, p. 20.

толиза имеется еще пневматолиз хромистый, борный и фосфорнокислый. Часто из паров и перенасыщенных растворов олово выделяется только в количестве, потребном для одновременного образования фтористого водорода. Оловянная руда в таком случае не концентрируется в трещинах горных пород, а собирается по обеим сторонам трещины в виде узких зон, покрывая гранит, полевой шпат которого превращен в мелкокристаллический агрегат топаза и слюды, содержащей фтор и литий. Имеющийся в такой породе кварц в значительной степени перекристаллизован. Такие измененные пневматолизом граниты называются «грейзеном», а имеющиеся на горной породе черные, пропитанные оловянной рудой полосы толщиной в лезвее ножа — двойниковые полосы (Zwitterbänder) (прежнее название оловянного камня).

В зависимости от того, в какой стадии обогащения легко улетучивающимися составными частями магма окончательно затвердевает, существуют все переходные ступени между кислыми, богатыми фтористыми минералами, оловянными гранитами и чисто гидротермальными кварцевыми жилами оловянной руды. Если происходит общее затвердение магмы раньше, чем эвтектика кварца и полевого шпата поспеет пространственно отделиться от гранитной магмы, то возникают штокообразные богатые оловом диференцированные шлиры гранита. Если диференциация дошла уже до эвтектической точки, то химически родственный эвтектике остаток магмы проникает в трещины жилы уже остывающего гранита и смежной с ним породы и образует содержащие олово пегматитовые жилы. Если остаток магмы при отделении состоит уже из газов и сверхнасыщенных водяных растворов, то образуются кварцевые жилы, содержащие оловянную руду. Такие жилы могут содержать в себе еще полевой шпат и литиевую слюду, и в таком случае эти жилы родственны пегматитам, или же они выделяются в виде чистых кварцевых жил, содержащих олово. Если остаток магмы выделяется в виде газа, и если смежная порода восприимчива к пневматолитическим превращениям, то действие газа при образовании грейзена совершенно исчерпывается, и образуются ленты оловянной руды. Трещины же, в которых циркулируют газы, часто остаются пустыми или почти пустыми, так как или совершенно не содержат в себе минеральных новообразований или содержат самое ничтожное количество.

Часто сульфиды встречаются вместе с оловянной рудой. К таким сульфидам относятся: 1) висмутовый блеск, 2) железный колчедан, 3) при наличии большого количества мышьяка, мышьяковый колчедан, 4) при наличии меди — медный колчедан. Все эти сульфиды моложе оловянной руды, так как во время образования оловянной руды температура превышала еще точку распада сульфидов. Эти последние кристаллизовались только после окончания процесса образования оловянной руды из оловяннофтористой соли. Очень часто можно установить зону расположения руд; непосредственно рядом с гранитом образовалась оловянная руда, на некотором расстоянии от магмы, где температура никогда не была достаточной для образования оловянной руды — только медный и серный колчедан. Это явление, давно известное по Корнуэллским оловянным рудникам, встречается и во многих других местах.

Если охлаждение происходит очень быстро, то окись олова может совершенно не образоваться. В таком случае, при температуре, обусловливающей образование сульфидов, будет находиться еще большое количество неразложившегося фтористого олова, вследствие чего могут образоваться: содержащие олово сульфиды, содержащий олово серный колчедан, а если имеется достаточно меди, то и оловянный колчедан. Сульфидные месторождения оловянной руды встречаются редко. Они распространены главным образом в Боливии, одном из важнейших мировых месторождений оловянных руд. Здесь, в Боливии, совершенно ясно видно, что сульфидные оловянные руды тесно связаны с залегающими вблизи земной поверхности вулканическими горными породами (риолит-порфиры). Там, где в результате эрозии обнажены глубже залегающие, затвердевшие гранитные части изверженных масс, встречаются только окисные оловянные руды. Часто плутонические жилы оловянной руды содержат значительное количество вольфрама, в то время как вулканические оловянные сульфидные жилы особенно богаты висмутом и совершенно не содержат вольфрамита. Впрочем редко, но все же встречаются связанные с порфиром, стало быть вулканические жилы оловянной руды, содержащие окисную руду. Они отличаются тогда тем, что вместо обычного крупнокристаллического кварца (в рудных горах встречаются часто кристаллы кварца толщиной больше руки), содержат кристаллическую разновидность кремнекислоты — халцедон, в котором оловянная руда содержится в сильно распыленном виде. Все это указывает на то, что вулканические оловянные жилы отличаются в своем образовании от плутонических только быстрым понижением давления и температурой во время их кристаллизации, что легко объясняется образованием их близ земной поверхности.

Интересно то, что оловянные руды Фрейбергского района, возникшие при сравнительно высокой температуре и содержащие много цинковой обманки и мышьякового колчедана, содержат в цинковой обманке в большом количестве микроскопические кристаллики оловянной руды. Оловянный колчедан встречается в этих жилах только в виде минералогической редкости.

Сульфидные жилы оловянной руды и их ближайшие аналоги являются единственными местами, в которых сконцентрировался в виде самостоятельного минерала редкий элемент «германий», в других случаях совершенно скрытый. Он всегда встречается в виде сульфогерманновокислой соли, образование подобное оловянному колчедану и впервые был открыт Винклером во фрейбергском аргеродите. Позже этот редкий во Фрейберге минерал был найден в большом количестве в Боливии, а совсем недавно германит (медный сульфит германия) был открыт в значительном по минералогическим понятиям количестве в юго-западной Африке (Тзумеб). Окисная оловянная руда очень трудно поддается выветриванию. Гранит распадается на глинистые, песчаные массы, а содержащаяся в нем оловянная руда или содержащие оловянную руду кварцевые жилы остаются большими или малыми кусками, не распадаясь, причем песок и глина вымываются, и руда в виде элювиальной россыпи концентрируется на склонах гранитных гор или в плоскогориях гранитных горных хребтов. Где олово встречается в виде сульфидов, там конечно происходит интенсивное разложение

оловянной руды или содержащего олово серного колчедана. Однако такое разложение не ведет к растворению и сколько-нибудь значительному переносу олова, так как олово, освобождаясь при выветривании из колчеданов, скоро образует нерастворимые SnO_2. Благодаря этому совершенно так же, как и в виде первичной окиси, олово задерживается у выхода месторождений основной руды. Образовавшаяся из сульфидов оловянная руда принимает совершенно особую, отличную от большинства первичных окислов олова форму кристаллов. Руда эта образует концентрические стержневые массы, в роде красного железняка, называемые «деревянистыми оловянными камнями». Однако далеко не весь деревянистый оловянный камень в зоне выветривания образовался из разложения содержащих олово сульфидов. Очень интересно, что в таких шляпах сульфидных оловянных руд могут встречаться и силикаты олова в виде вторичных образований [1].

При дальнейшем переносе оловянная руда остается в своем первоначальном виде, безразлично песок ли это или деревянистый оловянный камень. Будучи достаточно твердыми, кусочки оловянной руды разламываются с большим трудом и вследствие высокого удельного веса очень медленно переносятся ручьями и реками, залегая на дне вместе с другими тяжелыми составными частями речного песка. Как известно песок, содержащий минералы с высоким удельным весом, называется «россыпью». Все месторождения оловянной руды, даже граниты, содержащие в твердой породе оловянную руду в количестве, не оправдывающем разработки, всегда со всех сторон, во всех долинах и древних речных террасах сопровождаются россыпями оловянной руды. Так как отдельные тяжелые зерна оловянной руды очень легко могут быть отделены от песка при помощи обогатительного процесса, то оловянные россыпи могут быть с выгодой разрабатываемы даже и при самом незначительном (0,5%) содержании олова. Однако такие пески не должны содержать наряду с оловом слишком много других тяжелых составных частей, так как для плавильных печей металлург требует концентрат, состоящий по крайней мере из 60% Sn, т. е. почти из 80% SnO_2.

Месторождения оловянной руды [2]

Самыми крупными месторождениями оловянной руды являются малайские месторождения [3]. Голландские колонии, в особенности о. Бангка и Биллитон (Straits Settlements), и Британская Малайя поставляют вместе взятые $^3/_5$ всей мировой добычи олова, равнявшейся в 1927 г. 156 000 *m*. Так как здесь разрабатываются главным образом россыпи оловянной руды, то мы очень мало знаем о природе малайских жил этой руды. На о. Биллитон известны настоящие грей-

---

[1] P a u l y. Bolivianit u. Silesit, Zwei neue Mineralien der bolivianischen Zinnlagerstätten. Zentralbl. f. Min. S. 43, 1927. A.

[2] F a w n s. The Tin deposits of the World., The Mining Journal, London 1905.

[3] W. W o l f f. Die Geologie der Zinnerzlager von Britisch-Malaya. Z. f. pr. Geol., S. 152, 1911.

зены [1], отличающиеся высоким содержанием топазов, а иногда и значительным содержанием турмалина. Этот последний минерал особенно часто встречается в северных месторождениях оловянной руды в Британской Малайе. Главнейшими оловоносными районами являются здесь Перак и Квала Лумпур. В этих обильных водой местностях оловянные руды часто добываются из песка при помощи «драг». Драги эти представляют собой не что иное, как плавучие обогатительные мастерские, снабженные впереди землечерпалкой, которая выгребает песок со дна или берега реки и ссыпает его непосредственно в находящиеся в трюме судна сортировочные машины. Эта плавучая мастерская автоматически спускает с кормы отработанные пески обратно в реку. Это сооружение медленно врезается в песочные банки и берега реки. К стоимости самого сооружения прибавляются только расходы по перевозке 60% концентрата. Вследствие этого при таком способе работ даже оловянные россыпи, содержащие дробные доли 1%, годны уже для разработки.

Главнейшие оловоносные районы находятся в Боливии. На стр. 215 мы уже указали, что здесь наряду с нормальными окисными оловянными рудами, связанными с гранитами третичной формации, т. е. очень молодыми, встречаются и богатые сульфидами месторождения оловянной руды, связанные с дацитом и риолитом, т. е. с изверженными породами, находящимися вблизи земной поверхности. Боливианская руда состоит на 30% из нормального «касситерита», на 60% из деревянистого оловянного камня и на 10% из силиката олова. Обычное в жилах оловянных руд содержание висмута в этих месторождениях очень значительно. Иногда он может преобладать настолько, что богатые сульфидами оловянные жилы становятся в действительности месторождениями висмута. В сульфидной руде содержится всегда и серебро, которое в верхних ступенях сильно сконцентрировано, вследствие чего образуется известный только в Боливии, весьма редкий тип оловянно-серебряных жил [2] (Cerro de Potosi, Oruro, Colquiri). Здесь наряду с сульфосурьмянокислыми солями серебра встречаются также и сульфогерманокислые сульфиды серебра.

С другой стороны, в Боливии известны также многочисленные жилы окиси олова с кварцем, содержащие мало сульфидов, преимущественно сульфидов висмута и связанные с молодыми гранитами или гранитпорфирами, т. е. с глубинными горными породами. Эти жилы богаты турмалином, причем турмалинизированы и боковые породы.

После боливианских месторождений оловянных руд третье место занимают австралийские месторождения. Они находятся в Квинсленде и в Тасмании. Частично здесь разрабатываются элювиальные и аллювиальные россыпи, покрывающие выходы месторождений и располагающиеся в примыкающих к ним долинах рек. Наиболее рентабельны из них месторождения в Квинсленде, в особенности в Гербертонском районе [3]. Здесь в гранитах и в контактовых областях в ре-

[1] Ck. Th. Groothoff. De primaire Tinerzafzettingen van Biliton. S'Gravenhage 1916.

[2] W. Myron Daly. Ore deposition in the Bolivian tin silver deposits. Econ. Geol., Sept. 1920.

[3] W. Edlinger. Der Herberton-Distrikt in Nord-Queensland Jahresber. Freiberger Geol. Gesel., S. 43—63, 1914.

зультате проникновения через трещины имеется проявление импрегнации оловянных руд и образование грейзена. Наряду с оловянной рудой здесь встречаются в большом количестве сульфиды, в особенности висмутовая руда, и всегда немного магнитного железняка. Некоторые жильные трещины заполнены смесью, содержащей до 12% SnO_2, кварца и хлорита с мелко распыленной оловянной рудой с магнетитом.

В западной Австралии также имеются жилы оловянной руды, например около Гринбуша [1]. Эти последние месторождения интересны в том отношении, что там вместе с оловянными рудами встречаются танталониобаты железа и марганца, и проявляется родство пегматитоподобных жил оловянной руды с пегматитами, содержащими иттрий, тантал и ниобий (ср. стр. 161).

Месторождение оловянной руды горы Цееган в Тасмании отличается от всех австралийских месторождений и тесно примыкает к боливианским месторождениям. Рудные жилы здесь берут свое начало вблизи гранитных массивов, они сульфидны и содержат преимущественно свинцово-цинковые руды с железным шпатом. Олово содержится в виде оловянного колчедана. Вблизи гранита жилы содержат и магнитножелезную руду, в стороне же от гранита являются чисто карбонатными жилами железного шпата. Содержащие оловянный колчедан руды рудника Оона содержат в концентрате 9% Sn.

Среди африканских месторождений оловянной руды все увеличивающееся значение приобретают оловянные руды окрестных районов Нигерии. Здесь ручным способом разрабатываются почти исключительно россыпи. Вследствие этого мы мало знаем о геологической природе первичных залежей оловянной руды. По всей вероятности и тут они связаны с гранитными породами.

В Южной Африке также находятся месторождения оловянных руд, имеющие промышленное значение. В большом Бушвельдском массиве [2] они связаны с верхней гранитной частью интрузии глубинных пород. Тут мы упомянем о месторождениях Энкельдорна, Влакклагты и Подгитерсруст. В последнем месте пропитанные оловянной рудой зоны тянутся в граните не вдоль трещин, а имеют форму рукавов, часто сильно перевитых между собой. Внутри эти рукава кварцитизированы, а снаружи турмалинизированы. Пары и пересыщенные растворы проложили себе путь повидимому через горячие, только что остывающие граниты. В районе Рёйберг оловянные руды связаны не только с кварцем, но и с позже образовавшимися карбонатами. Достойны еще упоминания монацитсодержащие пегматитоподобные жилы оловянной руды в Эмбабане в Свазиланде.

В Северной Америке очень мало месторождений оловянной руды. Некоторое значение имеют только месторождения полуострова Сеавард на Аляске. Европейские месторождения оловянной руды представляют собой чисто исторический интерес, так как в настоящее время они составляют только самый незначительный процент в мировой оловянной промышленности. В научном же отношении они изучены в совершенстве. Наше знакомство со своеобразной собиратель-

[1] P. Krusch. Die Zinnerzlagerstätten von Greenbushes. Z. f. pr. Geol., S. 378, 1903.

[2] Подробности см. в главе. о платине.

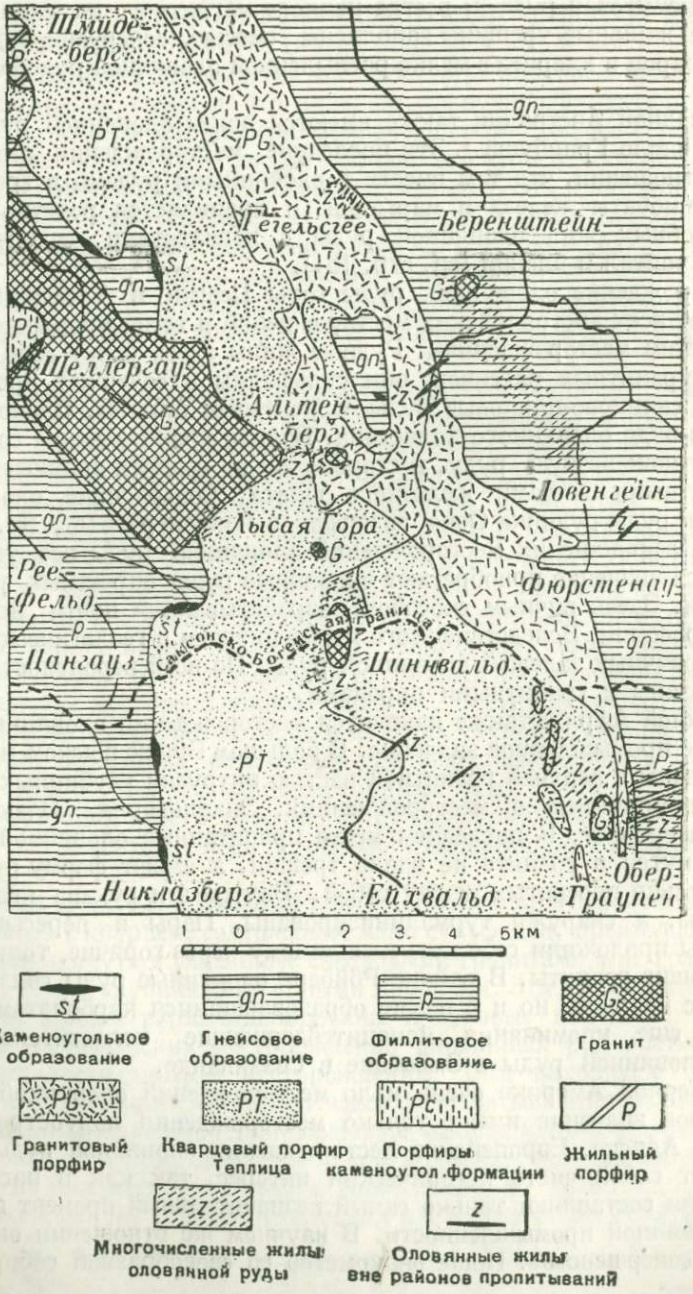


Рис. 55. Геологическая карта месторождений олова в Альтенберге, Циннвальде и Граупене.

ной природой оловянных месторождений и с образованием их из эксгаляций остывающих изверженных пород, а также и более точное познание способа образования магматогенных рудных жил в широком смысле этого слова ведет свое начало от изучения жил оловянных руд в Корнуэлле и в рудных горах. Жилы оловянных руд в Корнуэлле соединяются с вытянутыми в длину массивами турмалинового гранита и находятся как в самом граните, так и в примыкающем к граниту слабо контактно-метаморфном девонском сланце. Очень интересно, что многие жильные трещины, содержащие в самом граните только кварц и оловянную руду, как только они переходят в сланцы, превращаются внезапно в жилы медного колчедана с содержанием оловянных руд.

Самыми важными месторождениями оловянной руды в рудных горах являются месторождения в Альтенберге, Циннвальде и Граупене. Все эти три месторождения образуют небольшие круглые гранитные штоки, которые пересекают более древний кварцевый порфир и гранитный порфир, а отчасти и гнейс (рис. 55). Около Альтенберга вся верхняя часть гранитной вершины и соседних гранит-порфиров пронизана бесчисленными маленькими трещинками и сильно пропитана оловянной рудой. Благодаря этому горная порода, содержащая всего 0,1—0,9% Sn, разрабатывается в качестве оловянной руды. Гранит толчется и промывается. Концентрат содержит небольшое количество висмута (приблизительно $^1/_{80}$ содержания олова) и мышьякового колчедана.

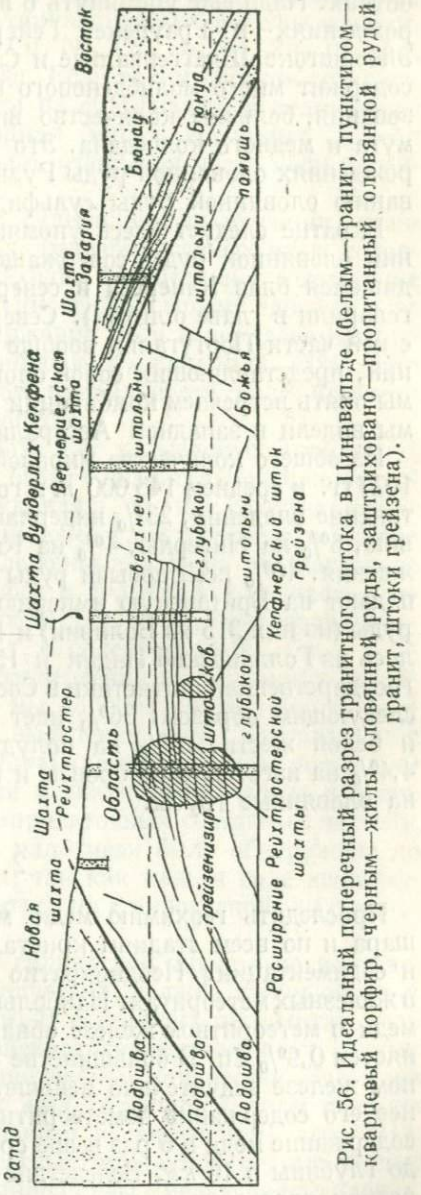


Рис. 56. Идеальный поперечный разрез гранитного штока в Циннвальде (белым—гранит, пунктиром—кварцевый порфир, черным—жилы оловянной руды, заштриховано—пропитанный оловянной рудой гранит, штоки грейзена).

В Циннвальде вершина одного гранитного массива ровно срезана. Гранит здесь не пропитан оловянной рудой, но превращен в грейзен, состоящий из смеси топаза, плавикового шпата и литиевой слюды. В этой породе жилы оловянной руды образуют плоские, куполообразные трещины (пласты) (рис. 56). Жилы эти состоят из пегматитообразной крупнокристаллической смеси кварца, полевого шпата и слюды

и содержат кристаллы оловянной руды величиной с орех и очень много кристаллов вольфрама величиной с кулак, которые и составляют главную руду в весьма скромных за последнее время горных разработках. Надо еще упомянуть о встречающихся в рудных горах месторождениях в Граупене, Гейере, Эренфридерсдорфе, Поберсгауе, Эйбенштоке, Шлаггенвальде и Садисдорфе. Последнее месторождение содержит много молибденового блеска и в виде более молодого образования, большое количество висмутового блеска, самородного висмута и медного колчедана. Это единственный случай, когда в месторождениях оловянной руды Рудных гор заметна склонность к образованию оловянной руды сульфидного типа.

Вкратце следует здесь упомянуть еще об интересном месторождении оловянной руды, содержащем фосфат лития (амблигонит), находящемся близ Кацереса в северо-западной Испании (о нем мы уже говорили в главе о литии). Северо-западная Испания и пограничные с ней части Португалии вообще имеют много небольших месторождений, представляющих собой оловянно-вольфрамовые жилы. В Авионе мы опять встречаем комбинации оловянной руды с ниобатами, как это мы видели в западной Австралии.

Из общего количества мировой продукции по добыче олова (1924—1927 гг. в среднем 145 000 *m* в год) на Малайю падает 67%, (33% британские владения, 23% нидерландские, 5% сиамские), 24% на Боливию, 6% на Нигерию, 4% на Китай и 3% на все остальные месторождения. 40% всей добычи руды и 80% металлургической продукции падают на Британскую империю. Германия ввозила в 1927 г. 760 *m* руды (из них 315 из Боливии) и 1 000 *m* металла, из коих 587 *m* ввозилось из Голландской Индии и 150 *m* из Великобритании. По данным государственной статистики в Соединенных штатах олово потребляется следующим образом: 36% идет на изготовление оловянных пластин и белой жести, 20% на полуду, 6,2% на изготовление станиоля, 4,4% на изготовление бронзы и букс, 4,4% на оловянное литье и 4% на оловянные трубы.

2. Медь

Проследить геохимию меди можно почти по всем зонам земного шара и по всем стадиям кристаллизации, распада силикатных магм и седиментации. Неоднократно было обнаружено содержание меди в железных метеоритах. Наибольшее до сих пор известное содержание меди в метеоритном железе обнаружено в метеорите в Октибее и равняется 0,9% Cu. В большинстве случаев содержание меди в метеоритном железе значительно меньше. По результатам 360 анализов среднее его содержание в метеоритном железе 0,06%. Тем не менее это содержание меди в 6 раз выше среднего содержания меди земной коры до глубины в 16 *км*. Вследствие этого мы должны считать, что в железном ядре земного шара содержится очень много меди.

Тем не менее медь мы не можем отнести к сидерофильным элементам. Наиболее характерной его чертой является халькофильность. За исключением железного ядра медь встречается почти исключительно в виде сульфидов и только в зоне выветривания в виде окиси или вернее в виде солей окиси. В зоне седиментации значительные концентра-

ции меди встречаются только там, где могло происходить седиментарное образование сульфидов.

Металлургия учит нас, что при отделении расплавленных сульфидов от расплавленных силикатов, т. е. при отделении «штейна» от «шлака» родство металлов с серой устанавливается по следующему, так называемому фурнетскому ряду: Cu, Ni, Co, Fe, Sn, Zn, Pb, Ag, Sb, As. Медь стоит во главе этого ряда. Если таким образом содержащая серу основная магма разлагается на сульфидную и силикатную фазы, то в первую очередь сульфидная магма воспримет в себя почти всю медь, и только сравнительно небольшая часть меди перейдет в силикатный сплав.

Вследствие этого в магматических сульфидных выделениях, главным образом в магнитных колчеданах, разрабатываемых из-за содержащегося в них никеля, мы всегда находим значительное содержание меди. Хотя земная кора в своей совокупности и содержит вдвое больше никеля, чем меди, тем не менее содержание меди в никелево-магнитном колчедане почти равно содержанию в нем никеля (1—3%). Это является еще одним доказательством правильности ряда Фурнета и в естественном магматическом процессе.

В метеорных магнитных колчеданах, так называемых троилитах, содержание меди, по большей части, бывает значительно ниже содержания никеля. Но это не должно нас удивлять, так как содержание никеля в метеорном железе, в котором заключены эти троилиты, в 145 раз превышает содержание меди. Расположенные дальше от железного ядра части окислосульфидной оболочки в сульфидной их части несомненно состоят из тех же составных частей, что и никелевомагнитные колчеданы в габбровых породах, т. е. содержат $\pm 1\%$ Cu.

В смысле подразделения процесса затвердения на первичную, главную и остаточную кристаллизации, мы должны рассматривать происходившие в сульфидном сплаве выделения как подразделение первичной кристаллизации. В первичную кристаллизацию, поскольку дело не идет о выделении пирита или магнитного колчедана в очень незначительных количествах в виде «придаточных составных частей», медь совершенно не входит. Так же мало меди было обнаружено до сих пор и в главной кристаллизации, так как медь в виде изоморфного силиката меди не может соединиться ни с пироксеном, ни с минералами полевого шпата.

Вся медь, которая останется еще в силикатной магме и после выделения дополнительных кристаллов колчедана, должна таким образом перейти в остаточные кристаллизации. В настоящих пегматитах медь не играет еще никакой роли, но из пневматогидатогенных остаточных растворов она выпадает всегда в значительном количестве. Здесь мы напомним о переходе корнуэллских жил оловянной руды в жилы медной руды при переходе их из гранита в сланец (см. стр. 221). В южной Норвегии и в Чили известны турмалиновомедные жилы, которые Фогт называет «жилами оловянной руды с медью вместо олова». Особенно богаты медью похожие на пегматит жилы, которые образовались из остаточных кристаллизаций более основных магм. «Габбро-пегматиты» часто содержат значительное количество медного колчедана. В сходных с пегматитом жилах титано-меднорудной формации в юго-западной Африке встречаются даже имеющие промышлен-

ное значение месторождения медной руды. Значительное количество медной руды отлагается часто из контактно-метасоматически действующих эксгаляций более значительных массивов изверженных горных пород. Контактово-медные месторождения представляют собой широко распространенный тип месторождений. По большей части богаты медью месторождения «интрузивной группы колчеданов», генезис которых еще спорен. По всей вероятности они образовались под влиянием очень сильного метасоматического действия (силикатный метасоматоз) сильно нагретых растворов, содержавших почти исключительно H_2S и тяжелые металлы. Возможно, что это были превратившиеся при доступе воздуха в растворы остатки магматически разложившихся сульфидных масс.

Все разновидности настоящих гидротермальных заполнений трещин в зависимости от содержания медной руды могут стать месторождениями медной руды. В Силезии и в рудных горах встречаются чисто кварцевые жилы медного колчедана, которые в редких случаях, благодаря содержащемуся в них полевому шпату, близко примыкают к пегматитам (Медная гора в Силезии—«Купферберг»). В южной части Рейнских сланцевых гор, в Альпах и в Карпатах встречаются иногда довольно значительные шпатовые залежи медной руды, относящиеся к карбону. Там же часто встречаются и баритовые медные руды. Медь редко встречается в группе месторождений гидротермально-метасоматических. Но содержащиеся в незначительном количестве в метасоматических месторождениях шпатового железняка и магнезита сульфиды обыкновенно богаты медью.

Медные сульфиды и медно-железные сульфиды (медный колчедан и пестрый медный колчедан), находящиеся в горячих растворах, при их постепенном остывании начинают выделяться через длинный температурный интервал. Этим объясняется то, что во всех возможных формациях рудных месторождений, начиная с жил оловянной руды, в мышьяково-колчеданно-кварцевых жилах, в жилах свинцово-цинковой руды, часто содержащих в виде второстепенного продукта медный колчедан вплоть до баритовых и кальцитовых руд, всегда попутно с ними встречается и медная руда. Что же касается метасоматически действующих растворов при образовании месторождений свинцово-цинковой руды, то в большинстве случаев эти растворы являются благодаря мелкому распылению их в породе уже совершенно остывшими и поэтому не выделяют больше медных руд.

Значительные месторождения меди, играющие в мировом хозяйстве заметную роль, возникают, когда под влиянием вулканических сил изверженные массы поднимаются близко к земной поверхности или даже выходят из нее и там под влиянием высокой температуры быстро затвердевают. Выбивающиеся из таких вулканических каналов пары и растворы, главным образом из каналов основных горных пород, обыкновенно как бы совершенно пропитывают медным колчеданом всю смежную породу и остывающие уже части изверженных масс. Вся горная порода пронизывается при этом мелкими, как бы порфировыми выделениями кристалликов и гнездышками богатого медью сульфида (обыкновенно медный колчедан, а при наличии мышьяка и энаргит). Вследствие этого такие медные руды называются порфировыми рудами. Месторождения порфировых руд содержат медь в количестве

по большей части 1—2 % и даже меньше. Большое протяжение содержащей руду породы, возможность добывать ее открытыми разработками при помощи больших экскаваторов и сравнительно легкий способ ее обогащения требуют при эксплоатации больших запасов руды и небольших производственных расходов.

Многочисленные, но в редких случаях имеющие промышленное значение медные руды, встречающиеся часто в мандельштейновых образованиях основных изверженных пород (базальт, мелафир и диабаз), тоже вулканического происхождения. В этих изверженных породах медь была распределена по всей породе мелкими крапинками и в результате поствулканических эксгаляций, выделявшихся из лавы и разложивших в сильной степени и саму лаву, медь была сконцентрирована в пустотах, газовых пузырях и трещинах. В близком родстве с этими месторождениями стоят мощные медные месторождения полуострова Кевенав на Верхнем озере (am Oberen See). Здесь однако не только мелафировые кровли, но и залегающие между ними конгломераты пропитаны медью, и образовались мощные, наполненные медью и цеолитами жильные трещины. Содержание меди во всей свите пластов настолько велико, что следует предполагать, привнос меди из вулканического очага извержений. Металл содержится здесь исключительно в виде самородной меди. Это явление связывают с высоким содержанием Fe_2O_3 в окружающей горной породе. Окись железа образуется в большом количестве при всех вулканических эксгаляциях из феррохлорида. Богатые хлорной медью и хлористым железом эксгаляции превращаются в соединении с водяными парами при понижающейся температуре не в окись меди и не в закись железа, а в металлическую медь и в окись железа:

$$2FeCl_2 + CuCl_2 + 3H_2O = Cu + Fe_2O_3 + 6HCl$$

Хлорное железо и хлорная медь образовались быть может при более высокой температуре под воздействием эксгаляций хлористого водорода на силикаты закиси железа и медные сульфиды.

Связь между содержанием меди и содержанием Fe_2O_3 можно проследить и в месторождении близ Корокоро в Боливии, где рыхлозернистые песчаники пропитаны медью, которая встречается здесь в виде самородной меди, а боковые породы Fe_2O_3.

В зоне выветривания медь очень легко растворяется. Однако в этом растворе медь не уносится далеко, так как из сульфатных растворов под влиянием металлического железа и железного колчедана она скоро опять выпадает. Это вторичное выпадение, называемое цементацией, является исключительно важным фактором для образования медных месторождений промышленного значения. Большинство медных руд является не чем иным как медно-железными сернистыми соединениями или же медным колчеданом ($CuFeS_2$) или наконец пестромедным колчеданом (Cu_5FeS_4). Если теперь месторождение таких руд окажется вблизи поверхности земли в тесном соприкосновении с кислородом воздуха, то образуется сернокислая окись меди и сернокислая соль закиси железа. Все это растворяется дождевой водой и просачивается в глубину. Там эти растворы приходят в соприкосновение с неразложенным сернистым железом (или с медной

рудой, содержащей сернистое железо). При этом образуется сернокислая соль закиси железа и сернистая медь Cu_2S (медный блеск). Если теперь месторождение состоит почти исключительно из сернистого железа и содержит только следы меди, то тем не менее вся медь, содержащаяся в руде между поверхностью земли и зеркалом грунтовых вод, осядет в трещинах и расселинах бедного медью сернистого железа (в большинстве случаев серного колчедана). По мере того как эрозия соседних рек все глубже и глубже размывает долины, понижается, но очень медленно и уровень грунтовых вод. Лишенные сернистых соединений верхние части месторождений, так называемая зона окисления, смывается, и немного уже обогащенная медью зона цементации превращается в зону сульфатов. В верхних частях неразложившейся руды медь опять задерживается. При медленно прогрессирующей эрозии процесс этот все продолжается. В конце концов в верхней зоне месторождения на пространстве сотни метров в глубину медь сконцентрируется в форме медного блеска. Первоначально же эта зона совершенно не содержала меди, и теперь еще в глубине своей она содержит только дробные доли процента меди. Большие месторождения колчедана в Рио-Тинто например содержат в еще неизмененных глубинах серный колчедан с 1,5% Cu. Верхние же горизонты мощной серноколчеданной массы, круто падающей в глубину по поперечному разрезу на несколько километров в длину и на несколько десятков метров в ширину, совершенно разъедены, выщелочены и пропитаны окисью железа. На границе между этой «железной шляпой» и неразложившимся колчеданом расположена зона мощностью в 1 *м*, состоящая почти исключительно из Cu_2S, содержащего 79,8% Cu. В течение многих десятилетий эта зона представляла собой богатейшее месторождение меди во всем мире. И в других местах в зоне цементации из совершенно бедных медью колчеданов образовались богатые месторождения медной руды. И другие металлы концентрировались в зоне цементации их месторождений. Но ни один металл, за исключением золота, в такой степени, как медь, не концентрировался.

При наличии CO_2, будь это в форме $CaCO_3$ или в форме, богатой углекислотой инфильтрационной воды, образовавшиеся из серных соединений сернокислые окиси меди очень легко превращаются в карбонаты. При этом образуются два мало растворимые в воде основные карбонаты $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (малахит) и $2CuCO_3, \cdot Cu(OH)_2$ (азурит). При частичном удалении кислоты могут образоваться и трудно растворимые основные сульфаты, как например $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ (брошантит), а при наличии коллоидальной кремнекислоты могут образоваться и медные силикаты геля (хризоколла). Все пути меди в трещинах, пустотах и пористых горных породах, по которым просачивались медные растворы, отмечены яркозелеными медными солями, которые очень трудно растворяются и медленно продолжают осаждаться. Даже на сравнительно большом расстоянии от крупных медных месторождений все горные породы часто пронизаны такими медными солями. Часто среди огромного количества признаков присутствия меди бывает трудно отыскать те именно места, в глубине которых находятся залежи, действительно стоящие разработки. И у выхода основных изверженных пород, серные колчеданы которых содержат некоторое количество меди, почти всегда встречаются слабые налеты мала-

хита, которые часто принимаются за признаки наличия мощных месторождений меди.

В осадочных горных породах засушливых климатических зон, где под влиянием сильного выветривания грунтовые воды превращаются в концентрированный раствор, медь, являясь наряду с железом и никелем самым распространенным тяжелым металлом, может выделиться между зернами красноцветных песчаников в виде малахита. Если в песчанике имеются небольшие известковые линзы или гниющие органические остатки, то местами медь может сконцентрироваться и в таком случае добывается в виде сернистой меди или в виде желваков углекислой меди. Подобные месторождения однако всегда бедны, и отдельные залежи встречаются только на небольших участках [1].

В континентальных или морских районах седиментации вообще не происходит вторичной концентрации, распределенной в растворах выветривания меди. Соляные залежи не содержат меди, а залежи калийных солей содержат ее только в минимальных количествах (0,00005%). Между тем существуют особые условия, при которых может произойти вторичная концентрация медной руды. К ним относятся морские осадки органических отложений, т. е. скопление битуминозных веществ на дне изолированных бассейнов, имеющих только поверхностные приток и сток воды. К таким бассейнам относится например Черное море. Условия седиментации в таких бассейнах подробно изучены Помпецким [2] и сравнены им с условиями, существовавшими в средней Германии во время образования медистых сланцев. Богатая кислородом свежая вода у поверхности Черного моря очень благоприятна для развития богатой фауны и микроорганизмов. Отмершие животные погружаются на дно моря и так как вода здесь не обновляется глубинными течениями, то остатки погибших животных образуют редуцирующий слой, в котором бактерии гниения превращают сульфаты в сульфиды. Конечно большинство образовавшихся таким путем сульфидов являются сернистым железом. Однако вследствие особых условий моря впадающие в него растворы содержат много меди. Это объясняется тем, что во время более древнего цехштейнового периода происходило усиленное выветривание образовавшихся в красном лежне основных изверженных пород. В ближайших окрестностях, в особенности в Рудных горах, образовавшиеся в период карбона рудные месторождения подвергались тоже сильному выветриванию. Впадающие в море растворы были сравнительно сильно сконцентрированы, так как на окружающем цехштейновое море материке был в то время исключительно сухой климат, что доказывается скоро наступившим осолонением этого моря.

При сульфидном выделении раствора, содержащего большое количество железа и сравнительно немного сернокислой окиси меди, в первую очередь выделяется вся сернокислая окись меди. Это происходит потому, что, как мы видели при объяснении процесса цементации, сернистое железо не может существовать наряду с сернокислой окисью

---

[1] J. W. Finch. Sedimentary Metalliferous Deposits of the Red Beds. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Technical. Publ. № 51.

[2] Pompeckj. Das Meer des Kupferschiefers. Branca-Festschrift.

меди, ибо сейчас же образуетя сернистая медь, а сернокислое железо восстанавливается [1]. Таким образом совершенно понятно, что в море, отложившем медистый, сланец, не образовалось обыкновенного морского «квасцового сланца» (битуминозный ил с высоким содержанием сернистого железа), а образовалась разновидность квасцового сланца, в который наряду с 1—3,3% Fe содержится 1—2,9% Cu. Таким образом образовалась очень бедная, но вследствие постоянности залегания имеющая промышленное значение залежь медной руды. Это замечательное месторождению содержит следующие 24 элемента (частью в поддающемся определение количестве, а частью в виде только следов): Ca, C, O, Si, H, Al, Mg. K, Na, P, S, Fe, Cu, Ag, Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Sb, Mo, V, Au, Se,

Самойлов указал на то, что между крустацеями и моллюсками существуют животные, которые в своей крови содержат вместо богатого железом гемоглобина богатый медью гемоцианин. Он предполагает поэтому, что медь в пермских пластах могла быть выделена животными, содержащими гемоцианин. Однако такое предположение и не нужно и неправдоподобно.

При метаморфизме горных пород (превращение осадочных пород в кристаллические сланцы) из богатых сульфидами осадочных пород возникли так называемые фальбанды, т. е. пласты, сланца в которых благодаря сборной кристаллизации образовались кристаллы колчедана величиной от просяного зерна и больше. Богатые медью фальбанды встречаются гораздо чаще, чем содержащие медь квасцовые сланцы. Происходит это потому, что во время перекристаллизации осадочной породы происходило цементационное обогащение меди. В этом случае мы должны упомянуть о медноколчеданном фальбанде в Коппарстранде, напоминающем в подробностях своего строениям ансфельдский меднистосланцевый пласт и являющемся метаморфизированной фацией докембрийскогом едистого сланца. Далее следует еще упомянуть содержащий медную руду сланец Сиянгели в Швабской Лапландии и в Наутанене в Норботтене (Nautanen in Norbotten), а также и рудные месторождения древнейших шведских горных разработок в Фалуне.

Медные месторождения

Главнейшие данные о медных месторождениях, их образовании и минеральном составе были нами даны в предыдущих главах. Поэтому нам остается теперь описать только их геологическое и промышленное значение. Местное распространение мировой медной продукции видно из следующего обзора. Цифры показывают количество добываемой горными разработками меди. Производство металлургическими заводами сырой меди несколько от них отличается, а производство заводами чистой электролитной меди отличается от них очень существенным образом.

---

[1] Сернистая медь встречается в медном сланце, как и в большинстве слабых зон цементации, в виде пестрого медного колчедана.

Мировая продукция меди в 1926 г. равнялась 1,65 млн. *т* и распределялась следующим образом:

Соединенные штаты	61%	мировой продукции, из них 60% Монтана и Аризона
Чили, Перу, Боливия.	7%	мировой продукции, из них 25% Верхнее озеро
Европа, главным образом Испания. . .	7%	мировой продукции, из них 15% другие месторождения
Африка и главным образом Конго . . .	6%	
Япония	4,5%	

Таким образом больше всего добывается меди в Монтане и Аризоне. Месторождения этих районов связаны по большей части с молодыми, не чисто гранитными изверженными породами. Мощные медные месторождения в Бьюте в Монтане, запасы меди которых исчисляются в 8—10 млн. *т*, образуют жилы в кварцевом монцоните. Непосредственно прилегающая к этим жилам порода пронизана бесчисленным количеством маленьких содержащих медь трещин. Благодаря этому могут быть с выгодой разрабатываемы не только 3—5 *м* мощности настоящих жил, но часто и целые зоны в 15 *м* и больше в ширину. Руды состоят из серного колчедана, медного колчедана, энаргита (Cu_3AsS_4), пестрого медного колчедана и медного блеска. Три первых руды несомненно являются первичными рудами. Огромные количества медного блеска и пестрого медного колчедана, найденные в верхних зонах, возникли благодаря цементации. Однако оба вида этой руды встречаются еще и на значительной глубине, но с иным строением, указывающим на то, что они находились там в незначительном количестве, как первичные образования, и в настоящее время, залегая на глубине 600—700 *м*, должны считаться первичными рудами.

Другими большими медными месторождениями южных и средних Скалистых гор являются Bingham в Юта, Ely в Неваде, Morenci, Bisbee, Globe, Miami в Аризоне. Все эти месторождения состоят из жил в монцонитовых и порфировых изверженных породах, к которым однако в виде главных рудных масс присоединяются и залегающие в прилежащем к изверженным породам известняке контактово-метасоматические штоки.

Совершенно таким же месторождением меди является большое месторождение Кананеа в Северной Мексике, расположенное непосредственно у аризонской границы. Двумя другими важными месторождениями в Северной Мексике являются Накоцари, расположенное немного южнее Кананеи и Болео на нижнем Калифорнском полуострове. Накоцари представляет собой вулканическую брекчию, совершенно пропитанную залегающей в маленьких гнездышках медной рудой. Поэтому она должна считаться порфировой рудой. Месторождение Болео представляет собой залегающий в туфе, далеко простирающийся пласт, сильно пронизанный кругловатыми желваками медной руды. В глубине эти руды представляют собой сернистые соединения, а над уровнем грунтовых вод окись меди, хлориды, карбонаты и аморфный силикат. В Болео встречаются также окислы Cu Mn.

Месторождения меди около Верхнего озера содержат значительно меньше меди, чем вышеперечисленные месторождения. Тем не менее они имеют большое промышленное значение, а несколько десятилетий

назад имели даже первенствующее значение. Они стоят в связи с широко распространенной ступенью верхней докембрийской системы мелафировых перекрывающих пластов с промежуточными слоями конгломератов. В главном районе изверженные перекрывающие пласты обладают общей мощностью в 3 800 *м*, а конгломераты в 700 *м*. Важнейшие рудники расположены на полуострове кевенав. Однако пласты, хотя и не всегда с достаточным для разработки содержанием меди, простираются на значительное расстояние по направлению к Висконсину и Минезоте и выступают также на канадском берегу озера. Самыми богатыми являются отдельные пласты конгломерата и залежи мандельштейна. Последние часто содержат только 0,88% Cu, приближаясь таким образом к типу порфировых руд. $^2/_3$ руды происходят из 7 важнейших залежей мандельштейна и приблизительно $^1/_3$ из конгломератов, из которых около $^9/_{10}$ падают на «калуметконгломерат», мощностью в 3—4 *м*. Встречаются также жилообразные наполнения трещин. Вся медь здесь содержится в виде чистого металла, в жилах она образует иногда глыбы в несколько тысяч килограмм весом. Горные разработки здесь производятся, начиная с 1867 г. Шахта Тамарак, являясь одной из глубочайших шахт мира, достигает глубины в 1 569 *м*. Большая часть канадской медной продукции падает на никелево-магнитные колчеданы в Сёдбери (стр. 195).

Чилийские медные залежи представляют собой частью жилы медного колчедана, тесно связанные с гранитом и содержащие турмалин, а частью (реже) — жилы энаргита и отдельные вкрапления в вулканических извержениях туфа и наполненных лавой трещинах. Последний вид месторождений стал серьезно разрабатываться только в течение последних десятилетий, после того как при разработке североамериканских медно-порфировых руд научились рентабельно добывать и обогащать на больших обогатительных фабриках встречающиеся в большом количестве содержащие медь и поддающиеся открытой разработке массы руды. Самым лучшим этому примером служит рудник El Teniente, принадлежащий Braden Copper Company. С своеобразным месторождением содержащего медь песчаника в Корокоро мы познакомились уже на стр. 225. В Африке мощное метасоматическое месторождение меди Катанга (главный рудник «Звезда Конго») имеет выдающееся значение. Много меди поставляет также и расположенное к югу от Катанга, в Северной Родезии, месторождение Бванам-Кубва. Катанга, которая добывает 90 000 *т* руды Cu, стоит теперь на третьемместе всех мировых месторождений меди и поставляет 5,5% всей мировой продукции. В Бванам-Кубва добывалось в последние годы 9,5 млн. *т* руды, содержащей 2% Cu, 2% Pb, 5% Zn и 30—90 *г/т* Ag. Рудник Тзумеб в Отави-Бергланде является тоже крупным поставщиком меди.

Японские медные руды по большей части тесно связаны с молодыми третичными вулканическими породами. Преобладают метасоматические руды пирита и жилы с медным колчеданом и с пестрым медным колчеданом.

В Австралии большинство районов распространения медной руды (Wallaroo, Burra-Burra, Great Cobar) являются районами медной руды. Наиболее значительное из них находится близ горы Моргани разрабатывалось прежде в верхних зонах на золото. Оно явлется

метасоматическим месторождением, в то время как гора Люэль в Тасмании представляет собой богатую медью линзу колчедана.

Примечание. В СССР местные месторождения известны на Урале (гидротемальные колчеданные залежи в сланцах) в Казакстане (меднопорфировые руды Коунрада, Бошекуля, Джезказган и др., в Средней Азии (медно-порфировые руды Алмалыка), на Кавказе (Алаверды, Агарок, Масхана и др.).

Германская медная продукция дает 1,5% всей мировой добычи меди. $^7/_8$ меди добывается там из мансфельдских медных сланцев и $^1/_8$ из жил медных руд или в виде меди, содержащейся в жилах свинцово-цинковой руды и шпатового железняка.

Медистый сланец распространен по всей средней Германии около основания цехштейновой формации в виде черного битуминозного мергелистого пласта, мощностью в 75—90 *см*. Верхние 25 *см* не оправдывают разработки и разрабатывается только $^1/_2$—$^2/_3$ *м*. В забоях горнорабочие работают лежа на боку и могут передвигаться только ползком. Очень часто выгодно разрабатывать можно только 20 нижних *см* пласта. Тем не менее с усовершенствованием металлургической техники в настоящее время стоит уже разрабатывать руды, содержащие менее 2% меди. Добытая медь содержит $^1/_2$% Ag, и таким образом единственный эксплоатирующийся медный район близ Мансфельда при годовой продукции в 12 000 *т* Cu дает 60 000 *кг* серебра, являясь таким образом главным производителем серебра в Германии. Разработка мансфельдских месторождений началась уже с 1200 г. В настоящее время ежегодно вырабатывается 1 млн. $м^2$ площади пласта. Из каждого квадратного метра пласта добывается 14 *кг* Cu и 70 *г* Ag.

3. Свинец и цинк

Геохимическая роль свинца очень близка к геохимической роли цинка. Они оба отличаются исключительной склонностью к халькофильности. В метеорном железе ни один из этих металлов еще не обнаружен. Более чем на 99% свинец и цинк встречаются в земной коре в виде сульфидов. В связи с магматическими сульфидными выделениями свинец и цинк, хотя большей частью в небольшом количестве встречаются почти всегда в виде свинцовых и цинковых сульфидов. Таким образом мы должны считать, что оба эти элемента в большом количестве сконцентрированы в сульфидной оболочке.

В силикатной коре оба эти металла принадлежат бесспорно к элементам остаточных магм. Когда в начале охлаждения сульфидные магмы разделяются, свинцовые и цинковые сульфиды вступают с ними также в реакцию. При затвердении этих богатых серой сплавов давление пара легко летучих компонентов S при наличии небольшого количества водяного пара ведет к отщеплению особых остаточных растворов, которые относятся к сульфидной магме так же, как обыкновенные гидротермальные остаточные растворы в кислой силикатной магме. В этих остаточных растворах происходит сильная концентрация свинца и цинка. Это проявляется в том, что остающиеся в основной изверженной породе массы никелево-магнитных колчеданов содержат в себе только немного свинца и цинка (свинцовый блеск и цинковая обманка исключительно в виде минералогической редкости),

в то время как жильные породы, сопровождающие месторождения никелевого колчедана, проникшие из изверженных масс в окружающую породу в виде апофиз жильных пород, часто содержат много этих обоих металлов. Месторождения интрузивной группы колчеданов содержат также, как например в районе Гуэльва, 0,5—1,5% Pb и 0,25—0,75% Zn. Месторождения колчеданов в Агордо в Фенетиене содержат свинцовый блеск и цинковую обманку главным образом в местах, особенно богатых кварцем, т. е. там, где отлагавшие руду растворы приближались по своему составу к обыкновенным гидротермальным жильным растворам и где встречается также мышьяковый колчедан, характерный для гидротермальных свинцово-цинковых жил. В Зильберберге близ Боденмайса тоже часто встречаются свинцовый блеск и цинковая обманка, а залежи колчедана в Авока (Ирландия) содержат в отдельных участках до 13% Pb+Zn.

Насколько известно, свинец не содержится в силикатных кристаллизациях, цинк же входит в небольшом количестве в железные силикаты, особенно часто он попадается в железо-марганцевых силикатах. Это можно объяснить сравнением радиусов ионов атомов рассматриваемых элементов с радиусами ионов свинца или цинка. В единицах Ангстрема (10^{-8} *см*) радиус двухвалентного Zn 0,83, Fe 0,83, Mn 0,91, Cd 1,03, Pb 1,32.

Радиус ионов свинца занимает среднее место между радиусами Sr и Ba, немного отличается от радиуса Ca и сильно от радиуса Mg. Свинец встречается в небольших количествах в единственно чистой соли кальция изверженных пород в хлористокальциевом фосфате (апатит), который благодаря тому, что выделяется всегда раньше других должен быть отнесен к первичной кристаллизации. В крошечных апатитовых иголочках, часто пронизывающих в огромном количестве горные породы базальто-диабазовой группы, Штельцнеру удалось обнаружить свинец. Вообще же можно сказать, что свинец и цинк встречаются в первичной и главной кристаллизациях только в очень небольшом количестве. Вследствие этого при затвердении больших масс силикатной магмы оба эти металла концентрируются почти исключительно в остаточных растворах. Из них же они начинают выделяться только при сравнительно низкой температуре. Пегматиты и пневматолитические выделения типа жил оловянной руды почти не содержат свинца и цинка, и только в виде исключения в них содержатся жилы свинцовой руды, содержащие турмалин. Наиболее благоприятными условиями выделения обоих элементов будут условия чисто гидротермального парагенезиса.

Наивысшая температура выделения указывает нам на то, что свинцово-цинковые руды всегда встречаются вместе с мышьяковым колчеданом, который, с другой стороны, часто встречается и в жилах оловянной руды. Часто кварцево-свинцово-оловянные руды образовывались при более высокой температуре, чем руды, смешанные с углекислыми шпатами, в особенности с железным шпатом, а свинцово-цинковые руды, содержащие тяжелый шпат, требовали в среднем самую низкую температуру кристаллизации различного свинцово-цинкового парагенезиса. Очень часто серебряные руды в виде более молодого образования встречаются вместе с кварцем или железным шпатом. В очень распространенных смешанных рудах руды, содер-

жащие мышьяковый колчедан, старше чисто кварцевых руд; эти последние старше руд, содержащих углекислые шпаты и барит. Это явление легко объясняется постепенным охлаждением растворов. Очень интересно и имеет большое промышленное значение то обстоятельство, что очень часто сульфиды цинка, так называемая цинковая обманка, выделяется при несколько более высокой температуре, чем свинцовый блеск. Благодаря этому в большинстве жил свинцово-цинковой руды по мере углубления уменьшается содержание свинца и увеличивается содержание цинка. Свинцовая руда ценится всегда дороже цинковой руды не только благодаря тому, что в ней почти всегда содержится серебро, но и вследствие более высокого процентного содержания металла, обусловленного более высоким удельным весом свинца. Вследствие этого рудники свинцово-цинковой руды по мере углубления теряют свою ценность в качестве свинцовых рудников.

В гидротермальных месторождениях метасоматического происхождения свинец и цинк часто являются главными металлами. Число контактовых месторождений свинцово-цинковых руд, велико. Величайшее в мире месторождение Брокенгиль в Австралии, поставлявшее до мировой войны 18% всей мировой продукции и теперь еще играющее большую роль на мировом цинковом рынке, должно быть отнесено к контактовым месторождениям. Точно так же и большое месторождение свинцовой руды Балия-Мэден в Малой Азии является контактовым месторождением. Безусловно контактовые месторождения с превращенными в роговики силикатовыми осадочными породами и известняками, превращенными в известковые силикаты, являются по общему правилу почти чистыми залежами цинка. Это особенно ярко мы видим по скандинавским месторождениям Гакедаль-Груа, Аммеберг и Лангфал. Богатство цинком многих контактовых месторождений Шнейдерхен объясняет следующим образом. Мы видим, что в пневматолитически рудном парагенезисе фтор и другие галоиды играют большую роль. Сульфиды в этом случае отходят на второй план, уступая место преимущественно окислам. По мере понижения температуры все больше и больше образуется сульфидов. Таким образом как будто получается уравнение реакции

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2HCl.$$

и при высокой температуре равновесие как бы отклоняется на левую сторону. Так как $ZnCl_2$ (вернее $Zn\ F_2$), при наличии воды конечно не может выкристаллизоваться, то при высокой температуре в нормальных условиях цинковые руды не выделяются. Они начинают выделяться, когда по причине понижения температуры равновесие переходит вправо. Если же налицо имеется легко разлагающаяся окружающая порода, главным образом известняк, то вследствие возможности HCl свободно отклониться от своего настоящего пути ZnS может быть уже устойчивым, и при высокой температуре, т. е. при температурах пневматолитического парагенезиса минералов может образоваться цинковая обманка. Такое объяснение весьма правдоподобно, но нужно заметить, что во всех контактовых месторождениях сульфиды выделяются последними. Благодаря этому действие извести как будто начинает проявляться только тогда, когда температура близко под-

ходит к точке сдвига равновесия слева направо. Близ Стерлинг-Хилла в Новом Джерси имеется очень интересное своеобразное контактовое месторождение, в котором цинковая руда в виде исключения залегает не в виде сульфида, а в виде окиси (красная цинковая руда ZnO) и в виде силиката (виллемит Zn_2SiO_4) и даже совместно с силикатом марганца и с сложным марганцево-цинковым ферритом (франклинит $(ZnMn)Fe_2O_4$).

Месторождения свинцовой руды, связанные с близостью контакта изверженных масс, расположены обыкновенно на некотором расстоянии от контактовой плоскости и не содержат по большей части контактовых минералов (как например месторождения Лэдвиль в Колорадо) или содержат их очень мало, как например месторождение Балия-Мэден (см. выше). Цинковая обманка и свинцовый блеск во всех месторождениях всегда значительно моложе контактовых силикатов (только силикаты цинка в новом Джерси одного возраста с другими контактовыми минералами). Это отличие от силикатной массы всегда яснее проявляется в свинцовом блеске, чем в цинковой обманке. Все это доказывает, что цинковая обманка выделяется обыкновенно при более высокой температуре, чем свинцовый блеск. В расположенных совсем в стороне от изверженных масс метасоматических месторождениях относительное содержание цинка, по мере понижения температуры, опять сильно увеличивается. Такие месторождения, как правило, образовались вследствие того, что гидротермальные растворы свинцово-цинковой руды перемешались с глубоко залегающими грунтовыми водами и под их влиянием пространственно расширились. Блейбергские месторождения в Каринтии, содержащие даже небольшое количество молибденового блеска, значительно богаче свинцом, чем верхнесилезские месторождения и месторождения Джоплинского района (Joplindistrikt) в Миссури. Причина этого заключается повидимому в том, что при соединении с содержащими кислород грунтовыми водами сульфиды частично превращаются в сульфаты и затем снова восстанавливаются. При этом сначала выпадает трудно растворимый сульфат свинца, вследствие чего остающиеся растворы относительно обогащаются цинком.

При выветривании сульфиды обоих этих металлов вызывают образование сульфатов. Однако вследствие различной степени растворимости $PbSO_3$ и $ZnSO_4$ скорость переноса в растворах выветривания очень различна. $PbSO_4$ образуется тоже значительно труднее, чем $ZnSO_4$ и обыкновенно 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, раз он только образовался, в очень редких случаях вновь выкристаллизовывается. Только при наличии известняка он задерживается вблизи месторождения в виде галмея, так как сульфат цинка образует с карбонатом извести карбонат цинка и сульфат извести. Сульфат свинца блуждает еще долгое время, выделяясь в виде кристаллов англезита вокруг места своего образования. Это происходит до тех пор, пока он окончательно не покинет железной шляпы своего основного месторождения. Окончательное удаление сульфата свинца задерживается еще тем, что он со всевозможными другими

кислотами образует трудно растворимые свинцовые соли, которые на короткое время (с геологической точки зрения) осаждаются в виде минералов железной шляпы. В первую очередь легко образуется карбонат свинца (церуссит), который в большинстве зон окисления залежей свинцовых руд значительно превосходит в количественном отношении содержащиеся там сульфаты. При известных условиях образуется фосфат (пироморфит), хлорид (фосгенит), арсенит (миметезит), молибдат (вульфенит), ванадат (ванадинит) или хромат (крокоит). Окончательное удаление сульфата свинца происходит обычно в богатых углекислотой поверхностных водах в форме двууглекислых солей.

В южном и западном предгориях Ейфеля мы находим в проницаемых пластах пестрого песчаника важные в промышленном отношении месторождения свинцовой руды совершенно особого рода, так называемые желваковые руды. Некоторые зоны песчаника совершенно пронизаны круглыми, величиной с горох конкрециями, в которых цементирующая песчаники среда заменена свинцовым блеском или церусситом. Эти желваки, составляющие приблизительно $^1/_{10}$ общей массы, годной для выработки породы, легко отделяются от окружающего их рыхлого песчаника простым промывным процессом и дают концентрат, содержащий приблизительно 20% свинца. Смежные и подстилающие пласты, в особенности ейфелевые известняки, пронизаны бесчисленными жилами свинцовой руды, но только в виде исключения представляющими промышленный интерес. До сих пор считали, что те же самые гидротермальные растворы, которые наполнили эти рудные жилы, пропитали и песчаники, отложив в них желваки свинцового блеска[1], которые впоследствии под влиянием окисления и химического обмена со свободной углекислотой превратились в карбонаты. Однако Ф. Беренд[2] доказал, что по крайней мере большинство желваков свинцового блеска образовалось из свинцово-карбонатных желваков вследствие дополнительной сульфитизации. Обогащение же свинцом произошло благодаря поверхностным растворам при выветривании уже тогда несомненно существовавших жил свинцового блеска Ейфеля. Примыкающие к ним южнее совершенно аналогичные, пропитанные медными рудами, твердые песчаники — несомненно карбонатного происхождения, что опять-таки говорит за обогащение, происшедшее в связи с действием растворов выветривания.

Только в виде исключения происходит концентрированная седиментация свинцовых и цинковых руд, в других случаях они вступают в реакцию с растворами выветривания. Происходит это совершенно так же, как и с медными рудами там, где этому благоприятствуют естественные условия седиментации сульфидов тяжелых металлов, в особенности железных сульфидов, т. е. в гниющих, стоячих глубоких водных бассейнах, как это мы видим в глубоких зонах Черного моря. Ввиду этого мы можем ожидать, что содержание PbS и ZnS в мансфельдском медном сланце должно соответствовать относительному распространению свинца и цинка, по сравнению с распростра-

[1] Beyschlag. Über die Veränderlichkeit der Form der Erzlagersttäten. Z. f. pr. Geol., S. 53, 1919.

[2] Behrend. Beobachtungen über Blei-, Zink- und Kobalterze im Gebiet von Mechernich. Z. f. pr. Geol. S. 185, 1925.

нением меди. В действительности это так и есть, но эти три металла сконцентрированы не в одинаковых пластах. В сильно битуминозных залежах преобладает медь, в слабо битуминозных—цинк и свинец, как это видно из следующей таблицы содержания Cu, Pb и Zn в различных ступенях нижнего цехштейна:

	Относительное распространение (в $^1/_{1000}$%) в земной коре		
	Cu 10	Zn 4	Pb 2
Перегной	0,15%	0,62%	0,05%
Покрывающие породы. . .	0,14%	0,46%	Следы
Черные горы	0,58%	0,90%	0,83%
Сланцевая головка	0,71%	2,11%	0,94%
Гребенчатая оболочка. . .	0,85%	2,04%	1,47%
Медный сланец	3,24%	1,85%	0,59%

Таким образом цинк сконцентрирован в сланцевой головке, свинец в гребенчатой оболочке, а медь в чистом медном сланце. Осадочные залежи колчедана в Меггене богаты цинком (свинца здесь очень мало), а серные колчеданы содержат 8% ZnS. Неясны соотношения в Раммельсберге, где хотя повидимому не залегают осадочные породы, но вторичные превращения и обогащение играют существенную роль. Руда серного колчедана 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; богатая медная руда содержит приблизительно двойное количество этих трех металлов.

Вторичная концентрация свинца и цинка в годных для разработки осадочных месторождениях происходит лишь в виде исключения. По большей части оба эти металла настолько мелко распределены в осадочных породах, что обнаружить аналитическим путем их можно только с большим трудом. Можно думать, что цинк, вследствие легкой растворимости его сульфатов, в конце концов целиком уносится в море, задерживаясь в известняках в виде мелко распыленного цинкового карбоната. В засушливых районах значительная часть свинца задерживается уже в материковых осадочных породах (ср. желваковые руды). Минимальное содержание свинца в морских осадках проявляется иногда совершенно неожиданно. Там, где под влиянием процесса гниения органических веществ образуется сероводород и не хватает железа для выделения с ним (в виде марказита) всей серы, встречаются иногда в самых неожиданных местах отдельные кристаллы свинцового блеска, хотя бы в раковине окаменелого аммонита и в центральных пустотах фосфористового желвака (Подолия) и т. д.

Месторождения свинца и цинка

Выдающихся в полном смысле этого слова месторождений свинцовой руды в настоящее время не имеется. Брекенгиль в Австралии долго занимал в этом отношении первенствующее положение. Но за последнее время и там промышленность обратила главное свое внимание на добычу цинка. Большое значение имели месторождения Ледвиля в Колодаро, но и в них содержание свинца сейчас тоже понизилось. Самым значительным районом свинцовых руд в настоящее время является Coeur d'Alène в Идаго. В нем добывается почти $^1/_3$ всей продукции свинца Соединенных штатов Северной Америки, т. е.

13% всей мировой продукции. Однако и здесь уже замечается уменьшение содержания свинцового блеска и увеличение количества цинковой обманки. В Европе больше всего свинца добывается в Испании. Но и испанские жилы свинцовой руды, которые встречаются как на юго-восточном берегу Карфагена, так и к югу от Мадрида близ Линары, тоже истощаются. Блейберг в Кернтене (юго-восточные Альпы) является тоже значительным месторождением свинца. Исключительно большим месторождением, разработка которого велась только последние десятилетия, является месторождение Боудин в Северной верхней Бирме. В нем добывается руда, содержащая 25% Pb, и запас руды в нем оценивается в 4,5 млн. *т*. За исключением этого месторождения, месторождения Coeur d'Alène и месторождения Брокенхиль вся свинцовая промышленность, отнюдь не сократившаяся, добывает свинец из имеющихся в большом количестве маленьких и средних месторождений. Кроме того свинец добывается теперь в виде побочного продукта и из нескольких значительных месторождений цинковой обманки.

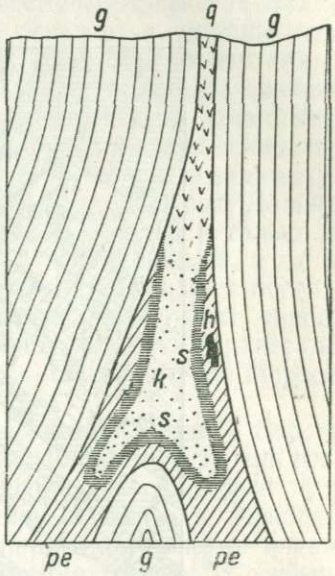


Рис. 57. Идеальная картина распределения руд у выхода главного пласта в Брокенхиле. *g*—гнейс, *pe*—первичная сульфидная руда, *s*—содержащая серебро сульфидная цементированная руда, *k*—содержащие серебро каолины, *q*—железистый кварц с каолином, *h*—пустоты.

Брокенхиль и Лэдвиль, несмотря на то, что они сильно отличаются друг от друга, можно считать контактовыми месторождениями. Брокенхиль представляет собою залегающую в кристаллических сланцах массу руды, следующую направлению седла складки. Мощность ее достигает 7—40 *м*, и простирается она на 2,4 *км* в длину. Руда сопровождается типичными контактовыми минералами, гранатом и марганцевым пироксеном. Вблизи не обнаружено еще другой более значительной массы изверженных пород. Большой интерес представляет здесь своеобразный контур нижней зоны окисления, содержащей каолин и серебро, а также контур ненормально богатой зоны цементации (рис. 57). В Лэдвиле руда примыкает непосредственно к большему порфировому массиву, но не содержит контактовых минералов. Блейберг в Керинтени представляет собою апомагматическое месторождение замещения в известняке.

Месторождения в Coeur d'Alène и испанские свинцовые руды представляют собой чистые жилы, содержащие отчасти кварц и отчасти кальцит. В Боудине залегают продолговатые, связанные с тектоническими зонами нарушения руды, образовавшиеся вследствие замещения содержащих полевой шпат песчаников и порфировых туфов.

Из месторождений цинковой руды самыми значительными являются месторождения дальних окрестностей города Иолин на границе Миссури и Канзаса. Руды здесь залегают в воронках выщелачи-

вания известняка каменноугольной формации. Известняк подобно мелу в Рюггене, содержит бесчисленные желваки кремния (здесь роговика). При выщелачивании они остаются в виде остроконечной осадочной брекчии. В промежутках между кусками роговика в виде обильного цементирующего материала отложилась цинковая

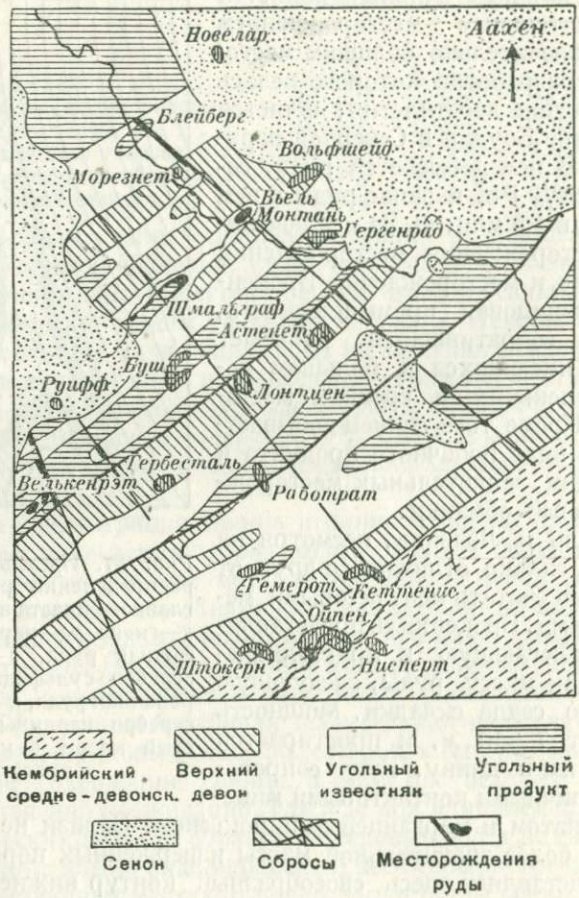


Рис. 58. Геологическая карта рудного района на юго-запад от Аахена.

обманка. Руда добывается во многих небольших, по большей части совершенно примитивных рудничных выработках. Хорошо развитая сеть узкоколейных дорог покрывает весь район. Благодаря этому общая добыча цинковой руды составляет несколько миллионов тонн в год. Подобные же замещающие основную породу месторождения в районе Миссисипи расположены дальше к северу в Висконсине и к западу на границе Южного Иллинойса и Кентуки. Мощное месторождение Брокенхиль в новом Южном Валлисе, поставлявшее в прежние времена главное количество свинцовой руды, за последнее

время превратилось в одно из самых крупных мировых месторождений цинковой руды.

Самыми важными месторождениями цинковой руды в Средней Европе являются силезские и аахенские месторождения. Оба они являются месторождениями замещения в известняке (верхняя Силезия—раковистый известняк, Аахен — углистый известняк). Аахенские залежи расположены в известняке сложенном в складке и связаны с точками пересечения известняков трещенами] (рис. 58), причем они не обладают правильной формой. Верхнесилезские свинцово-цинковые руды образуют около основания почти горизонтально залегающего пласта известняка широкую залежь руды, покрывающую площадь в несколько квадратных километров. Руда выделилась повидимому в загрязненном рудными растворами горизонте грунтовых вод. До войны большая часть обоих районов принадлежала Германии и только небольшая часть на востоке принадлежала русской Польше, а на западе — Бельгии. Так как в обоих этих районах Германия переплавляла много руды, то до войны она производила 29% всей мировой цинковой продукции. Теперь же значительная часть Верхнесилезскоко рудного района отошла к Польше, а Аахенского (до Моресне) к Бельгии.

Третьим значительным цинковым месторождением Средней Европы, является Райбль, принадлежавшее раньше к Кернтену а теперь Югославии. Руда залегает в известняках альпийской триасовой формации и образует многочисленные отдельные глыбы в несколько метров толщиной. Они расположены по линиям пересечения пластовых плоскостей с крутопадающими плоскостями трещин. В особенно большом количестве руда концентрировалась под покрывающим непроницаемым сланцевым пластом, который задержал поднимающиеся из глубины рудные растворы. В Верхней Силезии, Аахене и Райбле наряду с цинковой рудой встречается много свинцовой руды. Надо упомянуть еще об одном, имеющем некоторое значение, не содержащем свинца месторождении цинковой руды. Месторождение это находится близ Аммеберга в Швеции и состоит под контролем бельгийских цинковых рудников. Оно образует далеко простирающуюся залежь в гнейсе мощностью в 12 *м* и связано с контактовыми минералами.

В СССР месторождения свинцово-цинковых руд известны на Кавказе (Садон), Азтае, Каратау (Тулан в средней Азии и др., Нерчинский район, Тетюхэ (Дальний Восток).

Для свинцовой и цинковой промышленности Германии имеют также значение свинцово-цинковые руды Рейнских сланцевых гор. На юге близ Эмса, Браубаха и Нидерланштейна они представляют собой почти чистые жилы свинцовой руды. На западе Зигерланда их можно назвать содержащими свинцовую руду жилами железного шпата. Дальше на северо-запад, с одной стороны близ Бенсберга, недалеко от Кельна, с другой стороны близ Вельберта, на восток от Дюссельдорфа, они представляют собой известково-шпатовые жилы свинцовоцинковой руды. Прежде в них добывался почти исключительно содержащий серебросвинец, а теперь, после того как достигли больших глубин, добывается преимущественно цинковая обманка. Залежи свинцово-цинковой руды в рудных горах Ерцгебирге и Гарце являются в сущности месторождениями серебряной руды, так как

разрабатываются они только ради содержащегося в них серебра. Мировая продукциия свинца составляла в 1927 г. 1,68 млн. *т*. Из них 39% добывалось в Соединенных штатах Северной Америки, 13% из содержащих серебро пластов свинцовой руды в Мексике, 9% в Испании и по 5% во Франции и Германии.

Мировая продукция цинка в 1927 г. составляла 1,32 млн. *т*. Распределялась она по различным странам следующим образом: Соединенные штаты 48%, Бельгия 15%, Польша 10%, Франция 8%, Германия 7%, Канада 6%, Австралия 5% и Англия 1%.

4. Таллий, галлий, индий, кадмий

Из этих четырех металлов только кадмий имеет техническое значение, которое он приобрел недавно. Геохимически они связаны между собой постольку, поскольку все они иногда встречаются в цинковой обманке в очень небольшом количестве в виде примеси. Другими словами они связаны тем, что они могут сконцентрироваться благодаря гидротермальной остаточной кристаллизации. К кадмию это относится безусловно, так как он встречается с сульфидной цинковой рудой и только с ней.

Таллий еще чаще, чем в цинковой обманке, встречается в происходящем также из гидротермальных остаточных растворов серном колчедане. В виде большой редкости встречаются два особых сульфидных минерала таллия: кроокезит (CuTeAg)Se, содержащий 17% Tl и берцелианит ($TlAs_2SbS_5$), содержащий 29% Tl. Таллий был впервые открыт в 1861 г. в заводской пыли и в камерной грязи завода серной кислоты, откуда он добывается и по настоящее время по мере спроса на него. Однако кроме цинковой обманки и серного колчедана имеются и другие источники для его получения, а именно месторождения солей калия. При выветривании сульфидных рудных месторождений, содержащих таллий, этот элемент, содержащийся в таких месторождениях в крайне малом количестве, совершенно пропадает. Однако радиус ионов одновалентного таллия почти равен радиусу ионов рубидия. Вследствие этого TlCl и TlBr с RbCl и RbBr совершенно изоморфны, и при испарении остатков водных растворов выветривания оба выкристаллизовываются с хлорноватистокислым калием. При техническом отделении Rb от K и Tl таллий концентрируется в солях рубидия настолько, что может быть оттуда извлечен. Изоморфность галлоидных солей, в первые годы их открытия, привела к ложному выводу, будто таллий является щелочным металлом.

Галлий в сколько-нибудь значительном процентном содержании, допускающем его добычу, содержится только в некоторых цинковых обманках. Но в минимальных количествах, обнаруживаемых только спектроскопическим анализом, он широко распространен во всех алюминиевых соединениях. Это объясняется исключительно большим сходством радиусов[1] атомов. В элементарном ромбоэдре кристаллов корундового типа радиус для Al_2O_3 — 5,154.10^{-8} *см*, для Ga_2O_3 — 5,281. В гексагональной призме Al_2O_3 — 9,58, Ga_2O_3 — 9,52. Спектроскопическим анализом можно обнаружить Ga почти во всех алюминиевых

[1] V. M. Goldschmidt. Isomorphie und Polymorphie des Sesquioxyde etc. Videnskap Selskapets Skrifter, № 7, Oslo 1927.

силикатах. Особенно много этого редкого элемента находится в продуктах выветривания расщепляющего алюмокремнекислоту, т. е. в боксите. Считают, что эта смесь минералов, содержащая много AlOOH (диаспор), содержит также и небольшое количество GaOOH, изоморфное по отношению к этому гидрату окиси алюминия.

Скрытый в силикатах алюминия главной кристаллизации галлий становится видимым только вследствие его халькофильности, благодаря которой часть его попадает в остаточный раствор и концентрируется в гидротермальных сульфидных месторождениях. Цинковые обманки и блеклые руды часто содержат этот элемент. Особенно много концентрируется его в фальэрцообразном сульфогерманате — германите.

Технического значения галлий еще не имеет. Очень важным свойством этого металла является то, что он плавится уже при 29,7° (в эвтектической смеси с Al он плавится даже при еще более низкой температуре), но зато до 1 000° имеет еще очень незначительное давление пара. Вследствие этого, применяя капиллярный из кварцевого стекла галлиевый термометр, устроенный по образцу обыкновенных ртутных термометров, можно уверенно отсчитывать температуры от 30 до 1 000°.

Индий в геохимическом распространении еще очень мало известен. Он был до сих пор обнаружен в сколько-нибудь значительном количестве только в некоторых цинковых обманках. Он имеет бросающуюся в глаза индиго-синюю спектральную линию. Открыт был в 1863 г. В самых минимальных, видимых только в спектрах количествах он встречается также во многих силикатах алюминия, в которых он скрыт подобно галлию вследствие его изоморфности с алюминием.

Кадмий не только благодаря своей халькофильности, но и по занимаемому им в периодической системе месту как двувалентный металл одного и того же вертикального ряда связан самым тесным образом с цинком. Он также изоморфно скрыт в цинке, если только это выражение применимо к элементу, составляющему в некоторых цинковых рудах свыше 2% содержания в них металла. Кадмий всегда встречается вместе с цинком. Не доказано еще, имеется ли хотя бы минимальное количество кадмия в очень небольшом количестве цинка некоторых содержащих марганец силикатов главной кристаллизации. Вероятно там он не содержится, так как Cd обладает более высокой степенью халькофильности, чем Zn. Большая часть цинка переходит в сульфидные остаточные растворы, а от кадмия поступает туда, вероятно, сравнительно большая часть, т. е. практически туда переходит весь содержащийся в магме кадмий. Апомагматические гидротермальные месторождения цинковой обманки обычно содержат больше кадмия, чем перимагматические, как например контактовые месторождения.

При выветривании кадмий ведет себя несколько иначе, так как вследствие более сильной халькофильности он выпадает охотнее в зоне цементации. Благодаря этому образуется единственный самостоятельный минерал кадмия — греенокит (CdS), выделившийся в виде мелких кристаллов на трещинах цинковой обманки. В кислых растворах Cd выпадает уже вместе с Zn. Этим объясняется и его боль-

шее распространение в тех месторождениях, которые содержат сульфид цинка не в виде правильно кристаллизованных цинковых обманок, а в виде гексагонально выкристаллизовавшегося вурцита. Мы ведь знаем, что ZnS выкристаллизовывается главным образом из слабокислых растворов.

Важно, что $CdSO_4$ с $CaCO_3$ сильнее реагирует, чем $ZnSO_4$. Вследствие этого массы галмея, встречающиеся в зоне окисления месторождений цинковой обманки, всегда содержат больше кадмия, чем сульфиды. В Верхней Силезии цинковая обманка содержит 0,15% Cd, а галмей 0,3—0,5%. Галмей из Вислоха в Бадене содержит даже 2—5% Cd. Таким образом в зоне цементации, а при возможности образования галмея и в зоне окисления, Cd удерживается сильнее, чем Zn. Он относится к цинку подобно тому, как калий относится к натрию. В цинковых месторождениях района седиментации, как например в цинке, содержащемся в медном сланце, Cd еще не обнаружен.

Самостоятельных месторождений кадмия не существует. Весь кадмий добывается в виде побочного продукта из цинковой руды. В настоящее время больше всего кадмия добывается из богатых кадмием цинковых руд Рисдона в Тасмании (в 1925 г. почти половину мировой добычи). Наряду с этим имеют в этом отношении значение цинковые рудники в Верхней Силезии, в руде которых содержится 0,1% Cd, и рудники бассейна Миссисипи, руда которых содержит 0,2% Cd. Богаче всего кадмием Брокенхиль, руда которого содержит 0,36% Cd (см. стр. 237). Вероятно в скором времени получит большое значение и кадмий северокавказских и алтайских цинковых руд и небольших Нерчинских и Владивостокских цинковых рудников, где Cd составляет до 1,7% содержания цинка. Рекорд по содержанию кадмия побила цинковая обманка рудника Тзумеб в плоскогории Отави, которая содержит 2,5—2,9% Cd. Соотношение галмея здесь почти равно Zn : Cd (по Шнейдерхену, см. стр. 201). За последнее время техническое применение кадмия значительно возросло. Он применяется для плакировки стали и железа вместо никелировки или вместе с ней. Кроме того этот металл служит для производства Ni—Cd аккумуляторов. В прежнее время только незначительная часть кадмия извлекалась из его материнского металла. Технический процесс извлечения кадмия был далеко несовершенен и цена на него была высока. В 1919 г. кадмий добывали только приблизительно в количестве 80 *т*, и цена на него стояла немного выше 7 марок за фунт (немец. фунт=500 *г*). В 1928 г. было добыто почти 1 100 *т* кадмия при цене в 1,75 марок за немецкий фунт.

5. Ртуть

Распространение ртути в геохимическом смысле очень узко ограничено. В метеоритах мы ее не встречаем, и вообще ртуть не соединяется с железом. Таким образом мы можем почти уверенно сказать, что в железном ядре земного шара ртуть не содержится.

Халькофильность ртути довольно значительна. Вследствие этого можно предполагать, что этот элемент содержится в сульфидноокислой оболочке. Однако в магматически образовавшихся месторождениях никелево-магнитного колчедана, представляющих собой единственные месторождения, тождественные сульфидным залежам сре-

ней глубины земли, Hg еще не обнаружена. Вследствие этого мы не можем еще судить об относительном распространении и условиях концентрации ртути в этой зоне.

Мы знаем точно, что Hg не входит ни в первичную, ни в главную кристаллизации застывающей силикатной магмы. Она стало быть концентрируется в остаточных кристаллизациях. Однако и в пневматолитической стадии она еще не выделяется, так как при образовании этой стадии кристаллизации температура держится выше точки кипения Hg и диссоциационной точки большинства соединений Hg. Ртуть концентрируется только в позднейших выделениях гидротермальной фазы. Так как наиболее сильное охлаждение растворов происходит вблизи земной поверхности, то все месторождения ртути являются образованиями, близкими к поверхности земли. Если растворы происходят из эксгаляций глубинных горных пород, которые нагревают на несколько километров вокруг все соседние горные породы, то ртутные месторождения образуются только на значительном расстоянии от очага магмы. В таком случае они бывают связаны с большими тектоническими системами трещин, достигающими значительной глубины. В районе таких трещин руды обыкновенно отлагаются только на главных циркуляционных путях термальных вод, т. е. в сильно проницаемых зонах. При этом совершенно безразлично, образовались ли эти зоны вследствие того, что некоторые горные породы благодаря своей первичной пористости легко проводили воду или вследствие того, что при образовании глубоких трещин в вообще непроницаемых горных породах образовались зоны брекчий. Руды большого Испанского ртутного месторождения в Алмадене связаны с пористыми кварцевыми песчаниками, а руды месторождения Идрия связаны с брекчиями большой зоны сбросов. В Идрии играет также большую роль сопутствующий брекчиям черный сланец. Поднимающиеся в зоне сбросов растворы были им задержаны, и содержащимся в сланце битумом было вызвано выпадение ртути.

В районах проявления глубинных интрузий, а также в районах вулканической деятельности ртутные руды могут осаждаться и вблизи быстро остывающих изверженных пород. Ртутные руды часто встречаются в молодых вулканических районах и являются здесь несомненно осадками поствулканических эксгаляций — термальных вод, которые спустя тысячелетия после затуханий вулканов, подымаются еще в районе бывших кратеров и лавовых полей. Прекрасным примером этому явлению служит ртутное месторождение в окрестностях Монте-Амиаты в Тоскании. Это месторождение состоит из нескольких средних и малых месторождений, расположенных вокруг мощной трахитовой вершины горы Амиата. Одно из месторождений ртути, а именно месторождение Abbadia San Salvatore, имеет мировое промышленное значение. Точно так же и широко известные ртутные месторождения в Калифорнии находятся в районе очень сильной поствулканической термальной деятельности. Близ Sulphur Banks и Steamboat Springs в термальной воде было обнаружено содержание ртути, и в осадках источника найдено свежее образование киновари. Выяснилось, что ртуть растворена в воде не в виде простого сульфида, а в виде двойных натриевортутных сульфидов $HgS \cdot n Na_2S$. Выделение киновари происходит следующим образом: Na_2S в соединении с угле-

кислотой, всегда встречающейся в большом количестве во всех вулканических газовых эксгаляциях, образует NaHS и Na_2CO_3 ($2Na_2S + H_2O + CO_2 = 2NaHS + Na_2CO_3$).

Если в растворе содержится NaHS, то HgS скоро выпадает из раствора. Так как $2NaHS = Na_2S + H_2S$, то этому процессу соответствует следующая формула действия масс (С—концентрация):

$$\frac{C(H_2S) \cdot C(Na_2CO_3)}{C(Na_2S) \cdot C(CO_2)} = \text{константе}$$

Если имеется мало CO_2 ввиду легкого улетучивания этого газа, то должно быть много Na_2S. Соответственно с этим небольшое количество S связано в форме H_2S, тогда как HgS остается в растворе. Если углекислота накапливается под непроницаемым пластом, то образуется много Na_2CO_3, количество Na_2S уменьшается, а количество H_2S увеличивается; таким образом происходит интенсивное выделение киновари. Содержащие ртуть термальные воды дают нам возможность производить непосредственно наблюдения над отлагающими руду растворами. Вследствие этого мы можем точно установить химический процесс выделения и понять, каким образом перекрытие непроницаемыми пластами может вызвать отложение ртутных руд.

В виде первичных ртутных руд почти во всех ртутных месторождениях встречается только сульфид HgS, который по большей части находится в форме красной киновари и только редко в черной, аллотропной модификации метациннабарита. В битуминозных сланцах Идрии на поверхности сланцев часто встречается и чистая ртуть в виде маленьких капелек. Однако такую ртуть надо считать вторичным образованием из киновари.

В ртутных месторождениях имеется мало сопровождающих металлов и руд. Изредка встречается только пирит и чаще сурьмяный блеск (см. главу о сурьме). В виде жильной породы встречается известковый шпат, SiO_2 часто в виде халцедона и очень часто гипс и целестин ($SrSO_4$). Образование гипса легко объяснимо, так как выделение ртути происходит всегда вблизи земной поверхности, где в поры породы попадает содержащая кислород вода, а при известных обстоятельствах и воздух. При этом из Na_2S образуется Na_2SO_4 и это последнее с вездесущим $CaCO_3$ (очень часто смежная порода является песчаником) превращается в $CaCO_4$. Еще неизвестно, основано ли обильное образование $SrSO_4$ на превращении содержащегося в известняке в небольшом количестве Sr или же на том, что термальные источники приносят стронций из глубины.

Там, где между отложениями ртутных руд и отлагающимися на большей глубине рудами свинца, цинка и меди существуют постепенные переходы, в этой переходной зоне часто образуются ртутные блеклые руды [$4HgS(SbA_s)_2S_3$].

Это явление мы иногда встречаем в верхних зонах свинцовоцинковых рудных жил. Иногда вблизи железной шляпы происходит концентрация ртути в виде вторичного образования киновари. Ртуть встречается в исключительно сложных «молодых» (т. е. вулканических) золотосеребряных жилах в виде ртутного теллурида, а иногда и в виде амальгамы. Встречается ртуть и в виде ртутной блеклой руды также

и в близких к земной поверхности жилах шпатового железняка в Коттербахе.

При выветривании киноварь не разлагается. Мы встречаем еще неразложившиеся сульфиды ртути в виде маленьких зернышек в россыпных месторождениях[1]. Так как киноварь очень легко крошится, то этот минерал очень скоро размалывается между песчаными зернами в пыль и в недалеком расстоянии от первичного месторождения окончательно исчезает в общей массе продуктов выветривания. В осадочном цикле еще не обнаружено вторичной концентрации ртути. Так в геохимическом процессе ртуть появляется в конце гидротермальной фазы наподобие кометы для того, чтобы скоро опять бесследно исчезнуть.

Месторождения ртути

Существуют только три ртутных месторождения, имеющих выдающееся значение: Алмаден в средней Испании, Аббадия Сан-Сальваторе в Тоскании и Идрия в перешедшей после войны к Италии части Крайна. Алмаденское месторождение обязано своим образованием залежам пористых кварцевых песчаников в обширном районе круто залегающих силурийских сланцев. Эти песчаники служили восходящим термальным водам циркуляционными путями и пропитались ртутными рудами, ввиду чего они содержат теперь 2% Hg, а часто и более. В Алмадене добывается больше половины всей мировой добычи ртути.

Аббадия[2] расположена в молодом вулканическом районе на северном конце тянущейся от Неаполя через Албанские горы и Бользенское озеро вулканической горной цепи. По всему району выбиваются на поверхности земли горячие источники и газы. Там, где под обширными потоками лавы или под скалами вершины горы Амиата был прегражден путь иссякших или почти иссякших источников, все известковые сланцевые осадочные породы, сильно раздробленные вулканическими сотрясениями, были пропитаны киноварью.

Месторождение Идрия[3] обязано своим образованием мощным, проникающим на значительную глубину, тектоническим нарушениям горных пород, принадлежащим к динарской системе альпийских складок. Старый палеозойский «гайльтальский сланец» возвышается над доломитами раковистого известняка в покрове с неправильно складчатой нижней поверхностью. Этот сланец удивительнейшим образом смял и раздробил доломиты с содержащимися в них богатыми углеродом пластами сланцев, превратив их в брекчии. В трещинах доломита и в этой брекчии скопились руды, а пласты сланца местами совершенно пропитались рудой.

В СССР известно Никитовское месторождение (Донбасс), Хайдархан и др. (Средняя Азия), в Сибири (россыпи).

В Испании, т. е. в Алмадене, добывается в среднем за последние годы 2 450 *m* Hg в год. В Италии, т. е. в Аббадии, считая вместе с небольшим рудником в окрестностях горы Амиата, и в Идрии, добы-

---

[1] E. Wittich. Über das Vorkommen von Quecksilbersulfiden in Sanden der Goldseifen bei Guadalcazar. Z. f. pr. Geol. S. 91, 1921.

[2] H. Troegel u. F. Ahlfeld. Die Zinnober Vorkommen in der südlichen Toskana. Z. f. pr. Geol. S. 21, 1920.

[3] F. Kossmat. Über die geologischen Verhältnisse des Bergbaugebietes von Idria. Jahrb. Österr. Geol. Reichsanstalt. H. 2, 1899.

вается в среднем 1 600 *т* в год. В вышеупомянутых нами месторождениях Калифорнии добывалось приблизительно 400 *т* и в Мексике 100 *т*. В Мексике близ Паломаса и Гуитцуко ртутные руды встречаются в известняке тоже вблизи молодых вулканических горных пород и действующих еще горячих источников.

Цена на ртуть регулируется соглашением трех главнейших предприятий по добычи ртути, которые, форсируя свое производство, во всякое время могут покрыть всю мировую в ней потребность. Цена на ртуть за последнее десятилетее поднялась на 300% против довоенной цены. В виду этого имеющиеся в большом количестве в Северной Америке (например Терлингуа в Техасе), в Южной Америке (Гуанкавелика в Перу) и в Европе (Авалаберг близ Белграда, Никитовка в СССР, Литтай в Крайне) маленькие рудники возобновили добычу ртути, но в большинстве случаев в небольших масштабах. Единственные в Германии месторождения киновари, близ Мошелландсберга в Пфальце, относятся к области истории (расцвет в XVI столетии). В настоящее время, несмотря на высокие цены на ртуть, они более нерентабельны.

6. Сурьма

Геохимия сурьмы состоит в близком родстве с геохимией ртути, несмотря на то, что отличительные свойства сурьмы не так ярко выражены.

Сурьма не содержится в метеоритах и потому ее нет и в железном ядре земного шара. Она халкофильна и потому представлена в окисло-сульфидной оболочке очень богато. Однако в магматически дифференцированных никелевомагнитных колчеданах она не содержится. Она не содержится также ни в первичной, ни в главной кристаллизации. Ее нет ни и в пневматолитической, ни в пневматогидатогенной фазе остаточной кристаллизации. В чисто гидротермальных месторождениях она выступает раньше ртути. Почти все месторождения свинцовоцинковых руд содержат в свинце значительное количество сурьмы. Многие медные месторождения, в особенности стоящие дальше от магмы, главным образом месторождения известкового шпата, содержат медные сульфосоли сурьмяной кислоты, т. е. блеклые руды, содержащие часто немного ртути (Брикслег, Коттербах). Много свинцовых сульфосолей сурьмяной кислоты и серебряных сульфосолей сурьмяной кислоты содержится в богатых серебром, ближе стоящих к золотосеребряным месторождениям свинцовосеребряных образованиях, таких как например Фрейбергская кварцевая формация в Андреасберге. В Андреасберге находится также напоминающее амальгаму молодых золотых залежей сурьмяное серебро «дискразит».

Можно привести длинные ряды свинцовосульфосолей и серебряных сульфосолей сурьмяной кислоты (эти ряды ясно обнаруживают увеличивающуюся по мере охлаждения концентрацию сурьмы в образующих руду растворах, причем в одном и том же месторождении всегда встречаются вместе только два смежных из указанных элементов): цинкенит ($PbS.Sb_2S_3$), джемсонит ($4PbS.FeS.3Sb_2S_3$), буланжерит ($5PbS.2Sb_2S_3$), миаргирит ($AgS.Sb_2S_3$), пираргирит ($3AgS.Sb_2S_3$), стефанит ($5AgS.Sb_2S_3$), полибазит ($9AgS.Sb_2S_3$).

Так как сурьмяные руды отложились из значительно более горячих растворов, чем ртутные, то у них метасоматоз играет бо́льшую роль, чем у ртутных, но меньшую, чем при образовании свинцовоцинковых руд. Эти последние встечаются в известняке почти исключительно в метасоматической форме. Сурьмяные руды часто заполняют в брекчированных зонах известняка только промежуточные пространства, насильно вытесняя куски известняка.

В чисто сурьмяных месторождениях первичного происхождения сурьма встречается по большей части только в виде Sb_2S_3. Сопровождающие сурьму руды и минералы почти те же, что у ртути. Чистые сурьмяные месторождения содержат обычно наряду с сурьмяным блеском только пирит. Жильными породами являются известковый шпат и кварц. SiO_2 встречается редко и только в виде халцедона; в ртутных месторождениях он встречается гораздо чаще.

Очень характерно высокое содержание сурьмы в расположенных близ земной поверхности молодых золотосеребряных залежах, связанных с вулканическими образованиями. Тут очень часто встречаются сурьмяный блеск и сульфосоли сурьмяной кислоты серебра.

В зоне выветривания сурьмяная руда разлагается скорее ртутной руды. Образуются окиси и бедные водой гидраты окисей, «сурьмяные цветы» Sb_2O_3 и стибилит (сурьмяная охра) $H_2Sb_2O_5$. Иногда там, где примыкают свинцовые сульфосоли сурьмяной кислоты, образуются свинцовые окиси солей сурьмяной кислоты («свинцовые почки», названные так благодаря своей форме, действительно напоминающей почку). Своеобразное место занимает месторождение Sidi Rgheiss в Алжире. В промышленном отношении это месторождение не имеет никакого значения, но с минералогической точки зрения представляет очень большой интерес. Оно совершенно похоже на метасоматическое месторождение в известняке. Определенные пласты известняка, принадлежащего к меловой формации, совершенно пронизаны главным образом около границы непроницаемых зон гнездами сурьмяной руды и отдельными кристаллами. Однако руда эта в очень незначительной своей части представляет сернистое соединение, по большей же части является окислом, а в отдельно расположенных кристаллах представляет собой редкую форму восьмигранного сенармонтита. Такое своеобразное месторождение могло образоваться тремя путями. Быть может оно еще до диагенеза известняка образовалось из просачивающихся в глубь растворов выветривания. С другой стороны, возможно, что восходящие растворы, до того как отложилась содержащаяся в них руда под влиянием притекающего к ним кислорода, превратились из растворов, содержащих сернистые соединения, в окислые растворы. Наконец быть может сначала имелось месторождение сурьмяного блеска, который впоследствии превратился в сурьмяную окись. За последний способ образования говорит то, что сенармонтит встречается вместе с содержащим сурьму галмеем, который указывает на богатое сурьмой месторождение свинцовоцинковых руд. Если считать, что рассматриваемое нами месторождение возникло именно третьим способом, то после окисления сернистых соединений должны были произойти сильные перекристаллизации. Близ «На-По», на Квантунском полуострове, окись сурьмы вымывается из речных наносных отложений, что является редким случаем аналогии с поверхностными

оловянными россыпями в Мексике. Материал этот содержит 50% Sb и совершенно не содержит As_2O_3, так как последняя окончательно выщелочена речной водой. Вследствие этого намытая из песка примитивным ручным способом сурьмяная руда ценится очень высоко.

Нам неизвестно, что происходит с сурьмой после окисления сурьмяной руды. По всей вероятности она превращается в легко растворимые щелочные соли сурьмяной кислоты и скрывается в этом виде в растворенных солях Na, K, Ca и Mg, содержащихся в огромном количестве в речной и озерной водах. Только в медном сланце, т. е. в районе сульфидной седиментации, мы встречаем опять сурьму в виде небольшого содержания Sb в осадочной руде. Очень загадочно содержание сурьмы (0,1%) в залеже красного железняка близ Вильмансдорфа в Силезии. Это тем более интересно, что в окрестностях, даже сравнительно отдаленных, не имеется жил сурьмяной руды, из которых могла бы проникнуть сюда сурьма. Быть может несмотря на то, что рудная залежь согласно залегает в окружающем древнепалеозойском сланце, это месторождение все же является гидротермальным месторождением и содержание в нем сурьмы можно объяснить образовавшимися в глубине блеклыми рудами.

Месторождения сурьмы[1]

Статистически очень трудно определить большую часть мирового потребления сурьмы. Это происходит потому, что сурьма добывается из содержащих небольшое ее количество свинцовых руд и идет на производство сурьмяного «твердого свинца» и таким образом не изолируется при металлургической обработке свинцовых руд. Добываемая из содержащих сурьму свинцовых и медных руд в виде побочного продукта сурьма составляет значительный процент мировой добычи сурьмы. Самыми крупными месторождениями сурьмы являются китайские месторождения. Они расположены внутри страны, в провинции Хуань, и представляют собой узкие, но многочисленные жилы сурьмяного блеска, пирита или же пропитанные сурьмяным блеском вполне окаменелые доломиты (в этой местности и происходит вышеупомянутая нами добыча сурьмы в россыпях близ «На-По»).

По сравнению с добычей сурьмы в виде побочного продукта и из китайских месторождений все другие месторождения сурьмы не имеют почти никакого значения. Из европейских стран наиболее богата сурьмой Франция, которая однако значительно отстает в добыче от Китая. Сурьма добывается во Франции в Центральном плато близ Массиака (Канталь) и близ Фрейсине (Оверн), близ Ла-Люсетт, Уш и Бупэр (Вандея), а также в Бретани близ Мартини. К французским месторождениям относятся еще месторождения близ Матра на Корсике и вышеупомянутые нами своеобразные месторождения окиси сурьмы в Алжире. Часто сурьма встречается в районе молодых вулканических горных пород на Карпатах. Из них наиболее значительным является богатое пиритом месторождение в Пернеке на Малых Карпатах. Наибольший интерес представляет собой месторождение Шлайнинг близ Рехнитца, так как в нем наряду с сурьмяным блеском

[1] E. Halse. Antimony Ores. Monographs on Mineral Resources. Imp. Institut, London.

в примыкающих графитовых сланцах встречаются места, пропитанные одновременно сурьмяным блеском и киноварью. Надо еще упомянуть о Чуксоме, Розенау и Костайнике, расположенном в Сербском районе Карпат. Часто встречаются месторождения сурьмяной руды и в вулканических районах Японии. Знамениты кристаллы сурьмяного блеска толщиной с руку и длиной в 1 *м*, встречаемые в Ичинокова на Шикоку. В Германии имеется несколько очень незначительных сурьмяных месторождений в Тюрингии близ Шлейца, в Гарце близ Вольфсберга, в Вестфалии близ Арнсберга и Нуттлара, недалеко от Брилона, близ Брюке на Ааре и еще в нескольких других местах. В СССР месторождения сурьмы известны в Донбассе (Никитовка), в Средней Азии (Хайдаркан и др.), на Кавказе (реальгар и аурипигмент).

В 1928 г. Германия импортировала 1 600 *т* сурьмяной руды и 186 *т* металла. Из этого количества $^2/_3$ получалось из Китая.

Всего в 1922 г. добывалось сурьмы: в Китае 14 316 *т*, во Франции 814 *т*, в Австралии 641 *т*, в Алжире 513 *т*. В других государствах добывалось менее 500 *т* руды.

7. Висмут

Химическая роль висмута удивительным, но вполне закономерным образом отличается от химической роли сурьмы. Висмут тоже халькофилен и потому едва ли встречается в железном ядре земного шара. Он так же, как и сурьма, сильно сконцентрирован в окисло-сульфидной оболочке. В первичной и главной кристаллизациях висмут неизвестен и встречается, как и сурьма, только в остаточных кристаллизациях. Висмут не содержится в пегматитовых остаточных магмах, а только в остаточных растворах, но в них он занимает совершенно противоположное положение, чем сурьма. Висмут связан не с последними наиболее холодными фазами остаточных растворов, а наоборот, с наиболее горячими фазами, переходными ступенями между пневматолитическими и гидротермальными заполнениями трещин и метасоматозом. Очень характерно то, что он встречается во многих жилах оловянной руды, в особенности в тех, которые совершенно не содержат вольфрама или содержат его очень мало, но зато содержат известный процент сульфидных руд. Так например висмут добывается путем выщелачивания из обогащенных концентратов, содержащих оловянную руду пород Альтенберга в рудных горах, которые наряду с оловянной рудой содержат и много мышьякового колчедана. Важнейшие в мире Боливианские месторождения висмута связаны переходными ступенями с жилами этого района, богатыми сульфидами и содержащими оловянный колчедан. Эти жилы однако в большинстве случаев расположены в стороне от гранита, в сопровождающих его смежных породах. Оловянного колчедана в них мало, но зато много магнитного колчедана. Висмут встречается во многих контактовых месторождениях, т. е. в пневмагидаовогенных перимагматических замещениях. Здесь он обыкновенно бывает старше сульфидных, свинцовых, цинковых и медных руд. Он хотя и встречается в виде сульвидов (Bi_2S_3), но относится к разряду контактовых силикатов, а не к позднейшим сульфидам, вытесняющим и разъедающим эти силикаты. Среди залежей медной руды, по температуре своего образования

идущих за залежами оловянной руды, те из них более богаты висмутом, которые благодаря содержащемуся в них турмалину больше всего приближаются к залежам оловянной руды. При переходе к чистым гидротермальным заполнениям жил, которые не указывают на присутствие легко летучих минерализаторов, содержание висмута быстро падает до нуля. Однако имеется сравнительно редкий тип богатых висмутом гидротермальных залежей, в которых висмут содержится вполне или отчасти не в форме сульфида висмутового блеска, а главным образом в виде самородного висмута. Такой тип висмутовых залежей встречается в рудных кобальто-висмутовых месторождениях в Шнеберге, Иогангеоршенштадте и Иоахимстале. То обстоятельство, что и здесь еще происходит выделение при сравнительно высокой температуре, доказывает нам, что здесь висмут встречается вместе с ураном, который находится в жилах оловянной руды и даже в пегматитах. Шведские кобальтовые фальбанды, содержащие немного висмута, сходны со Шнебергскими месторождениями.

При выветривании образуется более тяжелая по удельному весу и относительно труднее растворимая висмутовая углекислая соль. В щебне выветривания содержащих висмут рудных залежей этот элемент некоторое время задерживается, но так как углекислая соль рыхлая, то при переносе водой она быстро размельчается и исчезает совершенно так же, как ртуть и сурьма. Мы не знаем дальнейшего геохимического пути этого элемента.

Месторождения висмута [1]

Важнейшие месторождения висмута расположены в Боливии. Лучшими из них считаются Тасна и Хоролк (Tasna и Chorolque), являющиеся настоящими месторождениями висмута. Они связаны с дацитами, т. е. с молодыми вулканическими породами, расположенными вблизи земной поверхности. Тасна одна могла бы покрывать всю мировую потребность в висмуте. В Боливии висмут добывается почти во всех богатых сульфидами залежах оловянной руды. Значительное количество висмута добывается и в Австралии, по большей части тоже из залежей оловянной руды. Особенный интерес представляет здесь месторождение Mt. Zeehan (см. стр. 219) в Тасмании, где олово встречается только в виде оловянного колчедана и перемешано с железным шпатом и свинцовоцинковыми рудами.

Из европейских небольших месторождений можно упомянуть о содержании висмута в южных норвежских медных месторождениях (Телемаркен). Здесь наряду с висмутовым блеском встречается и самородный висмут. Близ Кьенера (Kjenner) между Драмменом и Осло встречается висмутовый блеск в одном месторождении контактовых силикатов (гранат, гельвин) и плавикового шпата. В качестве мировых поставщиков висмута наряду с Боливией, Австралией и Норвегией, но значительно уступая им в количестве, идут горные разработки в Верхнерудных горах, хотя их добыча в 1927 г. упала до 92 *m* смешанных руд Co—Ni—Bi. Жильные месторождения в Шнееберге, Иогангеоргшенштадте и Иоахимстале (принадлежащие Чехо-

[1] R. Allen. Bismuth Ores. Monographs on Mineral Ressources. Imp. Institut, London.

Словакии) расположены на периферии большого гранитного массива послекарбонского возраста. Среди контактовых месторождений Баната по содержанию висмута выделяется месторождение Рецбания. Соединенные штаты добывают висмут в виде побочного продукта при плавке свинцовых и серебряных руд. Впрочем и немецкие свинцовые заводы добывают немного висмута из руды.

В СССР висмут известен совместно с вольфрамовыми и молибденовыми рудами, а также в качестве примеси в полиметаллических рудах. Более значительными являются Белуха, Букука, Тетюхе. В Средней Азии известны месторождения Адрасман (Кара-Мазар), Бриг-Мулла.

Небольшую часть (приблизительно 5%) мировой потребности в висмуте покрывает Квантунская провинция в Китае. Однако геологическая природа китайских месторождений висмута совершенно еще неизвестна. Применяется висмут главным образом для изготовления легкоплавких лигатур: быстрая пайка, электрические предохранители, на изготовление которых одна только американская большая фирма «Всеобщей кампании электричества» истратила в 1927 г. 2 500 *кг* этого металла, металлические ванны для закалки стали и наконец литье для клише. Далее висмут содержится в общераспространенной лигатуре—баббите.

Точно так же и все кислотостойкие лигатуры содержат висмут. При различных химических контрольных процедурах висмут служит катализатором. Соли висмута применяются и в медицине. В фарфоровой и стекольной промышленностях висмут применяется в качестве красящего вещества. В стекольной промышленности, в виду некоторых его благоприятных свойств, он при изготовлении свинцового стекла заменяет частично и свинец.

V. Благородные металлы

(Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru)

1. Золото

Геохимия золота нами вполне изучена, так как «auri sacra fames» человечества с древнейших времен отыскивало золото, в каких бы малых количествах оно ни встречалось. Изучению золота содействует и то, что золото сравнительно легко обогащается даже в больших подлежащих анализу навесках, благодаря чему и очень небольшое содержание золота до 0,1 *г* в *т*, равное 0,00001%, может быть количественно точно определено. Иногда небольшие следы золота встречаются и в метеоритах, так что мы можем считать, что и в железном ядре земного шара сконцентрировано небольшое количество золота. В сульфидной оболочке несомненно сконцентрировано сравнительно много золота. В каждом магматическом сернистом выделении встречается золото. Хотя содержание золота тут очень незначительно, но технически добыча его не представляет труда, так как все золото концентрируется в никелевой смеси, т. е. в отделяющемся при плавке от шлаков соединении мышьяка с никелем. Кроме того при электролизе этой никелевой смеси весь этот благородный металл концентрируется в осадках распадающегося анода, так называемом

«анодном иле». Немного золота содержат и рудные месторождения интрузивной группы колчеданов, которые вероятно образуются из остаточных растворов магматически выделенных сульфидов и богатых сульфидами силикатных магм.

В первичной кристаллизации чисто силикатных горных пород золото встречается только в очень незначительном количестве. Оно связано здесь с маленькими кристалликами сульфидов (пирит и магнитный колчеда), которые в мелко распыленном виде содержатся почти во всех изверженных породах в виде первичного выделения. В главной кристаллизации золота совершенно нет, так как оно подобно всем тяжелым металлам не может вступать в реакцию ни с одним из распространенных силикатов (Mg, Ca, Al, K, Na). Все золото, которое переживает выделение сульфидов и первичную кристаллизацию сульфидов, концентрируется поэтому в остаточных кристаллизациях.

Мы видим, что золото все снова и снова концентрируется с сульфидами, и тем не менее халькофильность золота является понятием не вполне определенным. В природе в виде самостоятельных минералов сульфидов золота не встречается, но имеются лишь теллуриды золота, а может быть и селениды золота. Они кристаллизуются всегда с сульфидами других тяжелых металлов, так что пространственно они всегда с ними тесно связаны.

Концентрация золота происходит всегда в первых более или менее пегматитовых фракциях остаточной кристаллизации. Вследствие этого можно было бы ожидать, что золото всегда обильно сконцентрировано в залежах оловянной руды. Однако это не так. Хотя мы и знаем много содержащих полевой шпат, похожих на пегматиты, золотоносных кварцевых рудных жил, но они однако никогда не содержат ни олова, ни вольфрама, в то время как сходные с пегматитами оловянные и вольфрамовые залежи никогда не содержат золота. При этом замечательно, что пегматитоподобные золотоносные кварцевые жилы в химическом отношении всегда склоняются в сторону содержащих натрий альбитовых пегматитов, а пегматитовые залежи оловянной руды стоят ближе к содержащим калий ортоклазовым пегматитам. Самым главным и наиболее показательным моментом является однако способность растворов поглощать кислород, т. е. степень кислотности. В залежах оловянной руды все более древние выделения являются окислами, вследствие чего в этой фазе золото держится в растворах. Позже, когда начинают выделяться сульфиды, золото распределяется по огромной массе этих сернистых соединений такими мелкими частицами, что не поддается аналитическому определению. Обнаружить в них присутствие золота можно только при помощи сильного технического способа обогащения. Свинец, добываемый плавкой из сульфидов этих руд, далеких от магмы, но связанных с жилами оловянных руд, стоящих по типу ближе к магме, всегда содержит в себе серебро, которое в свою очередь содержит золото в небольшом количестве.

Содержание золота выше в тех гидротермальных рудных образованиях, которые еще в пегматитовом состоянии начали выделять сульфиды. Они образуются на большей глубине из близких к магме экгаляций преимущественно гранитовых или диоритовых изверженных масс. Вследствие этого вблизи земной поверхности их можно найти

только там, где эти недра земли были вскрыты глубоко захватывающей эрозией, продолжавшейся в течение геологического периода времени. Таким образом они известны только в сравнительно древних геологических формациях (аналогичные с ними залежи золотой руды более молодых интрузий гранита и диорита еще не обнаружены). Бейшлаг, Круш и Фогт называют золотые жилы этой группы старыми жилами золотой руды в противовес нижеупомянутым нами молодым жилам золотосеребряной руды.

Древнейшими минеральными выделениями в этих жилах являются почти всегда железные сульфиды. Вследствие этого в таких жилах мы всегда встречаем золото, связанное с серным колчеданом S_2 или с магнитным колчеданом FeS(+S). Если растворы содержат много мышьяка, то образуется мышьяковый колчедан, который как бы особенно склонен к восприятию золота. Мышьяковоколчеданные древние жилы золотой руды часто бывают особенно богаты. Пневматолитические минералы несмотря на часто ясно выраженную пегматитовую природу древних жил золотой руды по большей части отступают на задний план. Тем не менее известен целый ряд месторождений, содержащих турмалин, образование которых вызвало даже значительную турмалинизацию окружающих горных пород. В этом отношении знамениты богатые золотом кварц-мышьяково-колчеданные руды в Пассагеме (Бразилия), связанные с лакколитом ультракислого гранитного дифференциата мощностью в 10 *м*, залегающего между слабо наклонными пластами. Кроме железа, серы и мышьяка в древних золотоносных месторождениях другие металлогенные выделения встречаются редко. Характерно, что чаще всего встречается в небольшом количестве висмут. Теллур встречается только там, где концентрация золота в сульфидах очень высока.

С понижением температуры образования и в этих колчеданных золотоносных жилах все больше и больше выступают свинцовые и цинковые руды. При этом содержащееся в них золото в значительной степени истощается, и золотоносные свинцовоцинковые рудные жилы древней золотоносной группы ничем больше не отличаются от групп, возникших из пегматитовых эксгаляций, минуя промежуточную ступень оловянновольфрамовых образований. Иногда и кварцевые жилы с сурьмяным блеском содержат золото (Гольдкронах в Фихтельгебирге, Милезоф и Красная гора в Богемии, Магурка в Венгрии). Однако подобные месторождения не имеют промышленного значения.

Так как золотоносные жилы по большей части образуются из горячих термальных растворов, то не удивительно, что мы иногда встречаем золото в виде металла в контактовых месторождениях. Обыкновенно золото в таких месторождениях связано с медными колчеданами. В крупном месторождении золотой руды Элкгорн [1] в Монтане золото связано не только с медью, но и с висмутом. Часто встречается не только сульфид висмута (висмутовый блеск), но и сернистый теллур—висмут (тетрадимит). Совершенно особенный интерес как связующее звено между золотыми и платиновыми месторождениями представляют

[1] W. H. Weed. Geology and Ore Deposits of the Elkhorn Mining District. U. S. Geol. Surv., 22. Ann. Rep. Washington, 1901.

собой описанные Гуссаком [1] палладиевозолотые месторождения Кандонга и Конгосакко в бразильском штате Минас Герес. Богатые золотые руды содержат здесь до 5% Pd. По геологической природе и эти бразильские палладиевозолотые месторождения должны считаться контактовыми залежами, так как их всегда сопровождает волластанит ($CaSiO_3$), являющийся типичным контактовым минералом. Кроме того они образовались вблизи большого гранитного массива, под влиянием метасоматического превращения известняков. Золотокварцевые участки в пластах доломита Трансваальской системы вероятно принадлежат к метасоматическим образованиям.

Впрочем, почти все золотые месторождения «старой группы золотых залежей» в широком смысле содержат в первичной зоне очень немного золота. Обыкновенно в 1 *m* породы содержится всего несколько граммов золота ($^1/_{10000}$ доля процента). Высокая стоимость золота и сравнительно легкое извлечение его из руды путем амальгирования, выщелачивания при помощи цианистого калия делают золотые скопления «полезными месторождениями» с таким малым запасом этого металла, при котором месторождения почти всех других металлов никоим образом не могли бы быть отнесены к этой группе «полезных месторождений». Во всяком случае золотое месторождение, содержащее 3 *г* золота на 1 *m*, должно рассматриваться как местная концентрация этого благородного металла, превышающая в 3 000 раз относительное его распространение во всей земной коре. Многие месторождения из числа принадлежащих к старой группе золотых залежей, можно даже сказать большинство из них, в первичной глубинной зоне нерентабельны. Только процессы цементации, которые будут нами описаны при рассмотрении находящегося в зоне выветривания золота, превращают расположенные близ земной поверхности месторождения в рентабельные. По мере углубления в недра земли добыча золота к сожалению слишком часто становится уже невыгодной. Тем не менее и тут бывают исключения. Если золотое месторождение имеет промышленное значение и ниже зоны цементации в области распространения первичных руд, то горные разработки могут продолжаться до очень больших глубин, так как расходы по добыче составляют в таком случае только небольшой процент стоимости этого высокоценного продукта. На этом основании была пройдена самая глубокая во всем мире шахта рудника S. John del Rey (см. стр. 10) в штате Минас Герес в обыкновенном золотоносном пирите филитовых сланцев.

От вышеописанных месторождений весьма существенно отличаются несравненно более рентабельные месторождения «молодой золото-серебряной группы». Они имеют близкое отношение к изверженным породам, но образовались вблизи поверхности земли. Вулканические магматогенные месторождения отличаются всегда мощным перекрытием минеральных образований, которые в других случаях всегда бывают отделены от изверженных пород и залегают иногда вблизи их, а иногда и далеко в стороне от них. Перимагматические и апомагматические минеральные месторождения всегда как бы вдвинуты друг в друга наподобие отдельных частей подзорной трубы. Отсюда

[1] E. Hussak. Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. Sitz. Ber. Ak. d. Wiss. Wien **113**, № 1, 1904.

происходит введенное американскими геологами выражение «Telescoping»; реювенация (см. стр. 64) происходит тоже часто. Вулканические потоки и пробки лавы проникают в окружающую породу неравномерно медленно, по сравнению с большим, единообразным гранитным штоком. Благодаря этому уже отложившиеся и остывшие продукты эксгаляции снова нагреваются, снова поглощаются растворами и вторично осаждаются где-нибудь в другом месте. Этим создаются богатые возможности для цементации без растворов выветривания, т. е. для первичной цементации. Благодаря этому происходит усиленная концентрация благородных металлов, значительно превосходящая концентрацию в период плутонического образования месторождений.

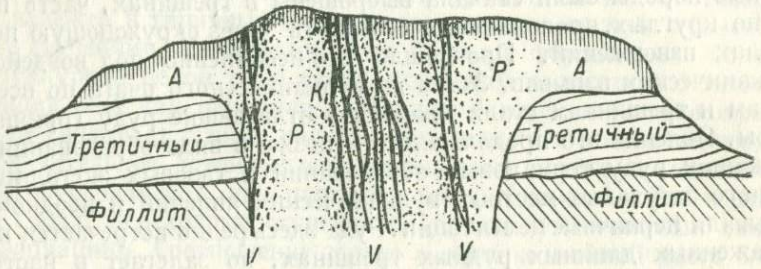


Рис. 59. Идеализированный разрез месторождения золотой руды в Нагиаге (по Инкею). *A*—андезит, *P*—пропилит, *K*—каолинизированный пропилит, *V*—зоны трещин, содержащих руду.

Вследствие всех этих вулканических особенностей образований металлов и минеральный состав молодых золотосеребряных месторождений существенно отличается от минерального состава «старых месторождений золота», в то время как в старых месторождениях золотые руды встречаются только в виде исключения и золото находится в них только в медном, мышьяковом, серном колчеданах и т. д., причем и первичное свободное золото встречается в крайне редких случаях. В молодых месторождениях много свободного золота и золотых теллуридов встречается в виде типичных руд: калаверит $(AuAg)Te_2$, сильванит $AuAg(Te_4)$, петцит $(AuAg)_2Te$ и т. д. Также и сульфосоли серебра и свинца—миаргирит (Ag_3SbS_3), стефанит (Ag_5SbS_4), бурнонит ($PbCuSbS_3$) и т. д. широко распространены в этих месторождениях. Наряду с ними встречаются и серебряный блеск, самородное серебро и самородный мышьяк. Иногда встречаются и сурьмяный блеск, реальгар и аурипигмент. Почти всегда имеется немного и богатого серебром свинцового блеска и светлой цинковой обманки. В виде жильной породы часто встречаются кварц, известковый шпат и особенно часто марганцевый шпат, нередко и цеолиты. В виде признаков местных высоких температур часто, но не всегда, в небольшом количестве встречается адуляр (чистый как вода калиевый полевой шпат). Очень интересный парагенезис дают нам залежи золотой руды Редьянг-Лебонг (Redjang Lebong) на Суматре. Здесь золото распределено микроскопическими зернышками в мелкокристаллических мелкослоистых кварцевых сталактитах, образовавшихся в одной трещине, из которой и теперь еще выбивается несколько горячих источ-

ников. Речь идет стало-быть о залегающих вблизи земной поверхности, образовавшихся в источниках, сталактитах. В термальных источниках золото находилось не в виде теллуридов, но в виде селенидов, как это доказывает высокое содержание в золоте селена (41 *г* Au, 318 *г* Ag, 150 *г* Se) (рис. 25). Все встречающиеся здесь жильные породы стоят в близкой геологической связи с молодыми вулканическими изверженными породами в форме штоков и жил, но не с эффузивными (как например месторождение чистой меди) поверхностными извержениями (Deckenergüsse) [1]. Молодой возраст сопутствующих золоту изверженных пород объясняется тем, что соответствующие расположенные вблизи земной поверхности изверженные породы более древних формаций в большинстве случаев уже денудированы. Изверженные породы были сначала выброшены в трещинах, часто в абсолютно круглых, проложивших себе путь через окружающую породу, жерлах извержений. Произошло это несомненно под воздействием вулканических взрывов. Затем из вулканического очага по всем трещинам и трещинкам стали проникать отлагавшие руду горячие растворы. Явление это продолжалось и позже в виде образования несодержащих руду термальных образований и газовых эксгаляций до полного затухания местных вулканических явлений и неоднократно вызывали первичные цементации. Руда здесь редко встречается в ярко выраженных длинных рудных трещинах, но залегает в настоящем лабиринте маленьких трещин шириной от 0,2 до 30 *см* (рис. 59).

Кое-что мы можем сказать и о природе отлагающих руду растворов. Наряду с содержащими руду трещинами мы часто встречаем целый ряд очень характерных видоизменений окружающей горной породы. Это явление называется «пропилитизацией» [2]. Часть пропилитических превращений, на что недавно указал Шнейдерхён [3], старше эпохи рудообразования. В особенности это относится к превращениям силикатов в гидросиликаты и сложных силикатов в смесь силикатов. Однако мы встречаем небольшие превращения всех железных силикатов в пирит. Это заставляет нас подозревать, что растворы содержали много HS-ионов или щелочных сульфидов, которые с содержащими железо силикатами легко превращаются в сульфиды железа и щелочные силикаты. Если мы вспомним высокое содержание серы в большинстве вулканических эксгаляций, то это содержание серы и серной щелочи станет легко понятным. То, что так часто встречаются цеолиты, указывает на образование богатых щелочами силикатов насыщенными рудой растворами. В термальных источниках тяжелые металлы были растворены щелочными сульфидами и сероводородом. По большей части

[1] Введенное некоторыми исследователями выражение «экструзивно-магматическое образование металлов» неверно и на практике повело ко многим недоразумениям.

[2] Превращенные горные породы, которые прежде принимались за первичные изверженные породы несколько более древнего возраста, чем непревращенные, назывались пропилитами, так как считали, что они открывали собой ряд вулканических пород. Крупнозернистость и превращение полевых шпатов в агрегаты, характеризующие пропилиты, т. е. пропилитизирование в узком смысле этого слова, относится к более древней дометаллической фазе во всем ряде процессов превращения (пропилитизирование в более широком смысле этого слова).

[3] H. Schneiderhöhn. Die jungeruptive Lagerstättenprovinz in Serbien, Siebenbürgen und Ungarn. Zentrbl. f. Min. S. 404, 1928 A.

они вероятно были растворены в виде сульфосолей, как это мы видим среди контактовых руд по многим сульфосурьмяным, сульфомышьяковым солям и т. д. Где углекислота имела доступ к вновь образовавшимся щелочным силикатным растворам, она разлагала щелочные силикаты и вызывала сильное окремнение всех пропитанных растворами смежных пород. Где имел доступ кислород из сероводорода и из только что образовавшихся сульфидов тяжелых металлов, образовалась серная кислота, которая превратила содержащийся в разложившихся силикатных породах алюминий в трудно растворимый алунит ($K_2SO_4.3Al_2O_2SO_4.6H_2O$). Алунитизация смежной породы очень распространена в рудных месторождениях (например Гольфильд в Неваде).

Несмотря на характерные особенности вулканических золотосеребряных залежей в типичных месторождениях, они связаны промежуточными ступенями с очень многими другими формациями. Содержание теллура в целом ряде чисто кварцевых колчеданных золотосодержащих жил как например небольшие богемские золотокварцевые жилы связывает с ними группу плутонических золотокварцевых жил. Значительное преобладание свинцового блеска и цинковой обманки обусловливает, как например близ Хемница в Венгерских рудных горах, переходные ступени к колчеданнообманковым свинцовым формациям. Соотношение золота и серебра в общей массе благородных металлов в вулканических месторождениях сильно разнится от такого же соотношения в плутонических месторождениях. В старых жилах золотой руды соотношение Au: Ag=4:1 до 9:1. В Трансильвании в типичных вулканических жилах соотношение Au: Ag= =—1:1 до 1:3, в Шемнице (Карпаты) 1:50 и в Колорадо и Неваде часто встречаются соотношения 1:80 и даже 1:100. Если превалируют благородные серебряные руды, то при жиле, содержащей много кварца, мы имеем переходные ступени к «кварцевой формации», а при наличии большого количества известкового и марганцевого шпата получаются переходные ступени к «бурошпатовой формации рудносеребряных жил» (например в Мексике). Из залежей медной руды близко стоят к вулканическим золотосеребряным рудам энергит-медные залежи, содержащие первичные медные сульфосоли, т. е. содержащие блеклую руду. Энергитовые месторождения Бор в Сербии сопровождаются например третичными сульфидными пропилитизациями. Переходные ступени ведут даже к оловяннорудным жилам, так как в виде исключения как например в Black Hills вольфрамит был найден и в таких жилах, а шеелит встречается в целом ряде золотоносных рудных жил более молодой формации.

Как мы уже указывали на стр. 254, исключительно важную роль в образовании рентабельных золотых месторождений играет содержание золота в зоне выветривания. Золото является благородным металлом и очень мало склонно вступать в реакцию с кислородом, серой или с другими легко растворимыми соединениями. Можно было бы думать, что оно подобно оловянной руде никогда не изменяется и остается у выхода месторождения в виде элювиальной россыпи и только медленно, механическим путем уносится в сторону. Однако это не так. Имеется много различных и часто встречающихся растворителей золота, уносящих его на известное расстояние. Эти про-

цессы в конце прошлого столетия были впервые изучены и объяснены американскими учеными. Только с тех пор были познаны интересные процессы цементации «secoudary enrichement of gold and silver veins[1] и выяснено, почему так часто богатые золотые жилы, даже на незначительной глубине, совершенно неожиданно превращаются в не имеющие цены жилы серного и мышьякового колчедана с минимальным содержанием золота.

Самым повсеместно распространенным растворителем золота, встречающимся в любом количестве в каждом выветренном месторождении золота, содержащим пирит, является сернистокислая соль окиси железа. Доказано, что раствор этой соли может поглотить значительное количество золота; если эта соль восстанавливается в глубине с закисью сульфата, то золото из нее опять выпадает, и образуется зона цементации [2].

Как известно, золото в виде хлорного золота легко растворяется везде, где в растворе имеются свободные ионы хлора и достаточное количество кислорода для одновременного связывания ионов H. Разжиженные растворы выветривания показывают всегда сильную диссоциацию и постоянно содержат большое количество NaCl. Было замечено, что концентрация золота в зоне цементации значительно совершеннее, когда жилы содержат в первичной зоне марганцевый шпат и соответственно с этим в зоне окисления много MnO_2.

Цементационное обогащение золота всегда бывает очень значительно. В зоне цементации часто встречаются золотые самородки величиной с кулак, и нередко в одной тонне породы содержится несколько сот граммов золота. В первичной же руде на глубине имеется только смесь кварца и серного колчедана, содержащая всего 2—3 *г* золота на 1 *т* породы. Вторичное выпадение золота происходит очень скоро, а вторично золото растворяется очень медленно. Вследствие этого раздел между истощением золота в железной шляпе и обогащением золота в зоне цементации, т. е. верхняя граница последнего по большей части выражены неясно. Почти у самой земной поверхности рудных жил, в ржаво-бурых разъеденных породах мы встречаем золото. При этом часто золото в виде почти незаметных светло-бурых пылеобразных масс бывает перемешано с бурой железной охрой $Fe_2(OH)_6$ («горчичное золото») [3]. При вторичном выпадении золота образуется всегда чистый металл. Новообразований теллуридов и селенидов до сих пор еще неизвестно.

Каждый золотой самородок и каждая золотая пылинка, механически обнаженная дождем или морозом из находящейся у выхода золотого месторождения руды в виду присущих золоту как благородному металлу свойств, не изменяется и остается в виде чистого золота во всех стадиях седиментации. В этом алювиальном золотом зернышке тоже

---

[1] S. F. Emmons. The secondary enrichment of ore deposits. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 1900.

[2] Пирит и марказит разлагаются при этом соответственно особенностям структуры их молекул по различным формулам:

$$11\ Fe_2(SO_4)_3 + 2FeS_2\ (\text{пирит}) + 12H_2O = 24FeSO + 12H_2SO_4 + S$$
$$8Fe_2(SO_4)_3 + 2FeS_2\ (\text{марказит}) + 8H_2O = 18FeSO_4 + 8H_2SO_4 + 2S.$$

[3] Весьма вероятно, что здесь имеется выпадение коллоидальных растворов окиси железа, содержащих коллоидально растворенное золото.

заметны следы растворения и вторичного выпадения. Россыпное золото всегда бывает высшей пробы, чем золото месторождений, из которых оно происходит. Это объясняется тем, что содержавшееся в этом золоте серебро растворилось, но золотые зернышки тем не менее никогда не кажутся пористыми, но бывают всегда вполне компактны. Раньше также считали, что встречающееся иногда в золотоносных речных песках (золотые россыпи) огромные золотые самородки образовались под влиянием сборной кристаллизации из мелкой золотой россыпи. Возможность таких процессов быть может кое-где и представлялась. Однако большие золотые самородки никогда не содержат в виде налета, как это бывает у большинства конкреций, посторонних тел и не встречаются в восстанавлиающих местах россыпи. Далее, такие самородки никогда не содержат в себе песчинок в виде включенных в них загрязнений. Наконец встречающиеся в золотых россыпях самородки, из которых самый крупный весил 71 *кг*, ничем не отличаются от самых больших самородков, встречающихся в зоне цементации. Ввиду всех этих данных вышеописанный процесс образования крупных самородков не может считаться доказанным. Однако верно то, что минимальные количества золота растворяются грунтовыми и речными водами или, вернее, остаются в растворенном виде, так как известно, что в морской воде содержится небольшое количество золота (0,04—0,001 *мг* в 1 $м^3$). Во всех океанах вместе взятых содержится много миллионов тонн золота. По Габеру, в морской воде золото содержится в виде золотохлорных водородных кислот и в виде их щелочей.

Разработка золотых россыпей, промывка золота из речных песков, песков террас и из щебня откосов представляет всегда первую фазу золотых горных разработок. Так было в 1848 г. в Калифорнии, так было 1870 г. в Южной Африке и в 1898 г. в Аляске. Не требующая капитальных влажений промывка золота всегда привлекала во вновь открытые золотоносные районы тысячи и тысячи старателей. Постепенно, по мере работ, открывались потом золотые месторождения, из разрушения которых образовались золотоносные пески. После этого следовали очень выгодные примитивные горные разработки на небольшой глубине в зоне цементации. Только после того, как разработка верхней зоны оказывалась рентабельной, возникали крупные организованные золотопромышленные предприятия. Так как однако старатели могли промывать ручным способом только богатые участки россыпей, то обычно значительно более крупные участки бедных россыпей во время золотой лихорадки оставались не разработанными. Только позже образовывались крупные товарищества, которые и разрабатывали такие бедные россыпи совершенными техническими средствами. Для разработки прибрежных песков применялись большие плавучие драги (см. гл. олово). Для разработки бедных россыпей на террасах и склонах часто, в особенности в Америке, применяется гидравлический способ. Песочные и земляные массы отмучиваются сильными струями воды, и вода эта отводится в особые желоба, в которых и осаждаются более тяжелые по удельному весу зерна. Золото из общей массы тяжелых составных частей экстрагируется при помощи ртутной амальгамы. Так как в россыпях все золото содержится всегда в виде чистого металла, то амальгамированием оно может быть полностью

извлечено из окружающей его породы. Почти во всех россыпных месторождениях золото концентрируется непосредственно на подстилающем слое (Bedrock). Большинство россыпей залегает не среди мощных наносных масс, а составляет их нижний примыкающий к материнской постели слой. Больше всего золота встречается непосредственно над постелью в особенности в ее впадинах (рис. 60). Если верхние слои породы разрушены и пронизаны трещинами, то в таких трещинах часто встречается и золото. Часто золото концентрируется между большими валунами, залегающими на дне ручьев под поперечными клиньями более твердой породы. Это интересное явление объясняется тем, что образование россыпей является скорее явлением эрозии, а не концентрации. Содержащие небольшое количество золота пески во время больших периодов дождей спускаются с верховьев рек, в которых залегают распадающиеся золотые месторождения, вниз, по течению не равномерно, а как бы толчками. Затем такие песчаные наносы медленно уносятся дальше более слабым течением, причем золото осаждается и после уноса всего песка концентрируется в каменистом грунте. Новые половодья приносят новые массы песка и вновь значительная часть содержащегося в нем золота отлагается на дне. Если этот процесс оканчивается аккумуляцией, то последние наносы более не обогащаются и не промываются, если же процесс кончается эрозией, то постепенно все золото уносится дальше.

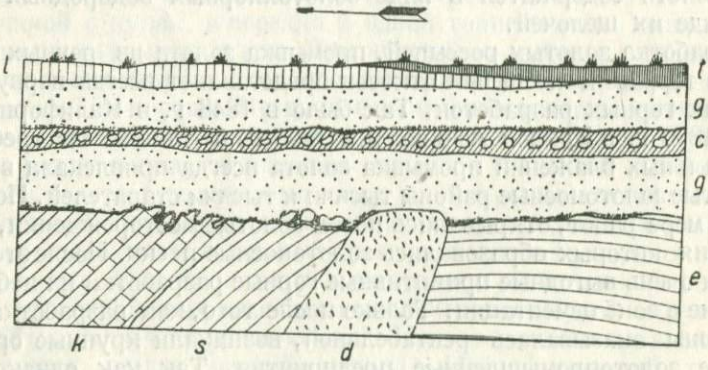


Рис. 60. Идеальный профильный разрез золотой россыпи. *s*—сланец, *k*—известняк, *d*—диабаз, *g*—галька и пески, конгломератные зацементированные пласты валунов (Falsebottom), *l*—глина и *t*—торф, пунктиром—богатые золотые участки.

В каждом гидротермальном месторождении тяжелых металлов встречаются следы золота (см. стр. 252), а небольшие гидротермальные месторождения встречаются в каждом более древнем районе отложений и во всех древних или молодых изверженных массах. Благодаря этому в песке почти всех больших рек земного шара можно обнаружить следы золота. Это часто ведет к неправильным выводам и отчасти также к злостной спекуляции. Если, выражаясь популярным языком, в песке содержится так мало золота, что добыча его в количестве, равном по весу золотой монеты в 20 марок, обходится дороже 20 марок, то можно сказать, что такой песок не представляет собой золотого

месторождения. Часто при оценке бедных золотоносных алювиальных отложений и других золотых месторождений ссылаются на значение, которое они имели в средине века. При этом однако необходимо сопоставить колоссальное понижение покупной способности золота. Вычислено, что мировой запас золота с 1500 г. возрос в 50 раз (с 1,8 на 88,1 млрд. марок).

Как известно, из песков реки Рейна после наводнений можно намыть немного золота, в особенности если взять песок из вершин песочных банок в верховьях этой реки около Келя, Вормса и т. д. До середины прошлого столетия окрестные крестьяне добывали его там. Вычислено, что при 10-часовой работе они намывали золота приблизительно на 50 пфеннигов (25 коп.). Во времена меновой торговли, когда деньгами оплачивались только предметы роскоши и люди добывали себе сами всю пищу и сами выделывали себе почти всю нужную одежду, человек, зарабатывавший в год несколько талеров чистыми деньгами, считался уже завидным Крезом. Этим и объясняется то, что эти сами по себе нищенские месторождения золота превратились в народной молве в неисчислимые сокровища «золота Рейна». Так как золото растворяется только в минимальном количестве, то золотое месторождение не может возникнуть осаждением выделений. Осадочные золотые месторождения являются вследствие этого всегда механическими отложениями, т. е. ископаемыми россыпями в широком смысле этого слова. К ископаемым россыпям относится теперь и самое крупное в мире золотое конгломератовое месторождение в Трансваале (Витватерсранд). С этого месторождения мы и начнем описание важнейших месторождений золота.

Золотые месторождения

Самыми крупными в промышленном отношении золотыми месторождениями являются южноафриканские месторождения. Из конгломерата Витватерсранда добывается 40—45% всей мировой продукции золота, равняющейся 150—165 млн. марок в год. За последние десятилетия во всех вместе взятых золотых месторождениях южной Африки добывается больше половины всей мировой добычи золота.

Содержащие золото конгломераты представляют собой пласты горной породы (Reefs) мощностью от 2 до 8 *м*. Местами мощность их достигает 20 и 30 *м*. При высоком содержании золота и менее мощные пласты оправдывают разработку. Среднее содержание золота составляет 11—12 *г* на 1 *т* породы. Пласты считаются рентабельными и при содержании 8 *г* золота в 1 *т* породы, а при благоприятных условиях разработки даже и при 5—6 *г* на 1 *т*. Высший предел золота в породе не поддается определению. Безусловно в первичных рудах неоднократно встречалось золото до 43 *г* в 1 *т*, а где вблизи выхода месторождения происходили вторичные превращения, то и в количестве 1 500 *г* на 1 *т* и даже больше.

Сравнительно одинаковой рентабельностью отличаются три важнейших горизонта конгломератов южного склона Витватерсранда горного хоебта близ Иоганнесбурга, протяжением в 80 *км* при пологом уклоне свыше 1 200 *м* в глубину. Здесь имеются таким образом мощные, равномерные массы руды, в чем и заключается секрет успеха.

Так как запасы руды данного района поддаются, подобно угольным пластам, приблизительному предварительному определению, то и краевые конгломераты могут разрабатываться в большом масштабе с применением всех современных технических вспомогательных средств при больших капитальных затратах. Золотоносный район с средним содержанием золота в 8 *г*, в котором пришлось бы отыскивать отдельные жилы и золотоносные участки и обнажать их при помощи трудных и дорогих работ по вскрытию пластов, был бы безнадежно нерентабельным.

В течение многих десятилетий не могли разрешить вопрос, каким образом возникли эти конгломераты. И по настоящее время научный спор по этому вопросу еще не окончен. Сначала считали, что конгломераты представляют собой золотые россыпи, но оказалось, что это не так. Во-первых в конгломератах золото содержится не в виде свободного золота и не встречается в гальках. Оно распределено в виде марказита со значительным содержанием золота в маленьких конкрециях и кристаллах связующего гальки вещества. Последнее, а так же и то, что золото сконцентрировалось не на постели пластов конгломерата, привело к заключению, что содержащее золото сернистое железо было занесено сюда гидротермальными растворами, которые затем и пропитали пористые конгломераты. Этому объяснению однако противоречит полное отсутствие здесь других гидротермальных минералов. Наоборот в конгломератах встречается платина, осмистый иридий, турмалин, корунд, циркон, алмаз и другие типичные тяжелые по удельному весу минералы россыпей. С точки зрения гидротермальной теории трудно объяснить также и то, что золото содержит отдельные пласты конгломерата, в то время как другие, залегающие между ними пласты или совершенно его не содержат или содержат очень мало. С другой стороны, в пользу теории о признании их россыпями говорит то, что они представляют собой не наносы в долинах рек, а как бы дюны у устья впадавших в море рек. Равномерное распределение золота по всей толще конгломератов объясняется переработкой их ударами морских волн. Надо принять во внимание еще и то, что конгломераты относятся к докембрийскому, т. е. к очень древнему возрасту. Везде можно обнаружить сильные перекристаллизации и главным образом образование минерала хлоритоида, встречающегося кроме того и в кристаллических сланцах. Поглощение вновь образовавшимся сернистым железом металлического золота вполне возможно, хотя еще не выяснено, откуда попала в эти скопления галек сера. В общем взгляд наиболее выдающихся исследователей [1] все больше и больше склоняется к признанию этих конгломератов осадочными месторождениями, хотя и претерпевшими после отложения значительное превращение.

После южной Африки большая часть золота добывается в Северной Америке. Знамениты Калифорнийские месторождения, заразившие в половине прошлого столетия все человечество международной «золотой лихорадкой». Авантюристы всех стран десятитысячными толпами направлялись в западные Rocky mountains, и мировые запасы золота

[1] Mellon. Inst. Min., Met., Bd. 25, (1915—1916). R. B. Young. The Banket, 1917.

за 1847—1870 гг. возросли с 13,8 до 25,5 млрд. марок, т. е. почти вдвое. Калифорнийские золотые месторождения являются пиритовыми кварцевозолотыми жилами с небольшим содержанием теллуридов золота. Сначала разрабатывались колоссальные богатые зоны цементации, и в долинах рек промывались легко доступные россыпи. В настоящее время эксплоатируемые еще жилы содержат по большей части только 15—20 *г* золота на 1 *т*. Знаменита большая, во многих местах оправдывающая разработку кварцевая жила «Mother lode». Она простирается на 120 *км* в длину. Россыпи, залегающие на поверхности земли, давно уже разработаны. Только золотоносные пески в недрах старых заброшенных русел рек и перекрытые базальтовыми пластами пески кое-где еще разрабатываются в большом масштабе. Во всяком случае теперь еще в Калифорнии добывается золота приблизительно на 17 млн. долларов в год. Другим знаменитым Североамериканским золотым месторождением является месторождение Cripple Creek [1]. Это—залегающие в молодом фоналите и в окружающем его граните рудные жилы. Их минеральное содержание сильно отличается от большинства других залежей золотой руды: кварц и фиолетовый плавиковый шпат, часто тесно переплетающиеся между собой, затем теллуриды золота, блеклые руды и немного молибденового блеска. Это месторождение было открыто только в 1891 г. среди первобытного леса. Через 9 лет Cripple Creek превратился уже в город с 20 000 населением, и там добывалось на 18,6 млн. долларов золота в год. С тех пор содержание золота в руде, составлявшее в дни расцвета в среднем 93 *г* золота на 1 *т*, стало постепенно падать, а вместе с тем и падала годовая добыча золота, а также и уменьшалось население города.

Древнейшим большим месторождением благородных металлов, самым крупным по месту концентрации благородных металлов, когда-либо известным человечеству, является месторождение Comstock Lode [2] в Неваде. Это месторождение представляет собой жилу золотоносной руды, простирающуюся однородной массой на 3 *км* в длину, а с разветвлениями с обоих концов на 7 *км*. Местами эта жила достигает 100 *м* в ширину, но по мере опускания в глубину она быстро уменьшается в мощности. Только небольшая часть этой мощной жилы, приблизительно $^1/_{600}$, оправдывает разработку, но местами содержание в ней золота доходит до 500 *г* на 1 *т*, а содержание серебра до 1,8%. Таким образом здесь в значительной степени преобладает серебро и месторождение может считаться золотосеребряным.

Comstock Lode был открыт в 1859 г. во время калифорнийской золотой лихорадки и до 1889 г. выпустил на рынок 4,8 млн. *кг* серебра и 214 000 *кг* золота. В 1889 г. горные разработки на глубине 900 *м* натолкнулись на горячий минеральный источник с температурой почти в 70°С и были потому прекращены.

Рудник Homestake в южной Дакоте заслуживает особого внимания тем, что в нем в громадном количестве добывается очень бедная руда—сланец, пропитанный золотоносным колчеданом, содержащим только

[1] W. Lindgren u. F. L. Ransome. Geology and Gold deposits of the Cripple Creek Districkt. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 54, 1906.

[2] G. F. Becker. Geology of the Comstock Lode. U. S. Geol. Surv. Monogr. III, 1882.

6,5 *г* Au. Ежедневно там добывается 4 000 *т* руды, которая размалывается и промывается мощными бегунами. О месторождении Гольдфильд в Неваде с его алунитизированными молодыми изверженными породами мы упоминали уже на стр. 257. Расцвет его был в 1911 г., когда в нем было добыто на 10,3 млн. долларов благородных металлов (Au и Ag).

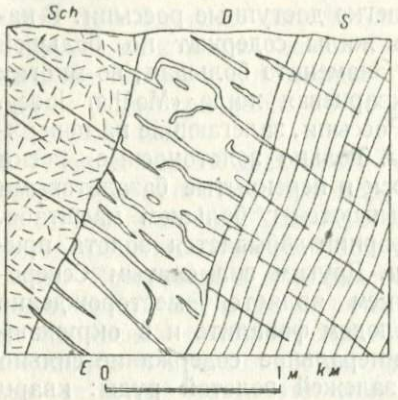


Рис. 61. Поперечный разрез небольшой диоритовой жилы рудника Treadwell. *Sch*—шальштейн, *D*—диорит, *S*—черный сланец, *Kl*—не содержащие руду расселины, *E*—содержащие руду прожилки.

В конце прошлого столетия славились открытые тогда золотые месторождения в Аляске. В особенности прославились месторождения в Клондайке и в районе Юкона, переходящие далее в Канадские владения, а также золотоносные пески вдоль побережья близ Cape Nome. В настоящее время золотая лихорадка и промывка золота и там сильно снизились. Из золотых месторождений в коренной породе этих россыпей только одно получило некоторое значение, а именно месторождение Alaska Treadwell-Mine. В штокох и жилах все диориты совершенно испещрены наполненными кварцем и колчеданом прожилками, которые в более узких диоритовых жилах часто расположены поперек направления жил (лестничные жилы, рис. 61). Соседняя с прожилками порода тоже совершенно пронизана золотосодержащей рудой. Благодаря этому, хотя среднее содержание Au и составляет здесь только 4 *г*, все это месторождение в целом может быть рентабельным.

Недавно в Канаде, близ Поркупины, в Северном Онтарио, близ Гудзонбея открыты новые, имеющие мировое значение, золотые месторождения.

В Южной Америке, главным образом в южной Бразилии, в штате Минас Герес, расположены большие золотые месторождения. На стр. 253 мы уже упоминали о содержащем турмалин золотомышьяковом месторождении в Пассагеме. Еще крупнее горные разработки кварцевых жил и зон вкрапления близ Моро-Вело. Там шахты достигают 2 200 *м* глубины и добываются содержащие 20—40 *г* золота на 1 *т* руды.

Очень значительны и многочисленны золотые месторождения Австралии. Следует упомянуть о богатом теллуридами месторождении в самом сухом районе западной Австралии (Калгорли и Колгарди) и затем месторождении Бендиго с его своеобразными золото-кварцевыми жилами, которые следуют за очертаниями волнообразных плоскостей сильно складчатых пластов (так называемые «седлообразные жилы»). Далее назовем еще золотоносный участок Гаураки на северном о. Новой Зеландии и месторождение балларата, первое из открытых в Австралии золотых месторождений, вызвавшее еще в 1851 г. усиленное переселение на этот отдаленный материк. В то время разраба-

тывались только золотые россыпи, залегавшие вблизи месторождений в щебне склонов и в примыкающих к ним долинах рек. В этой именно местности был найден второй в мире по величине золотой самородок весом в 67,3 *кг*.

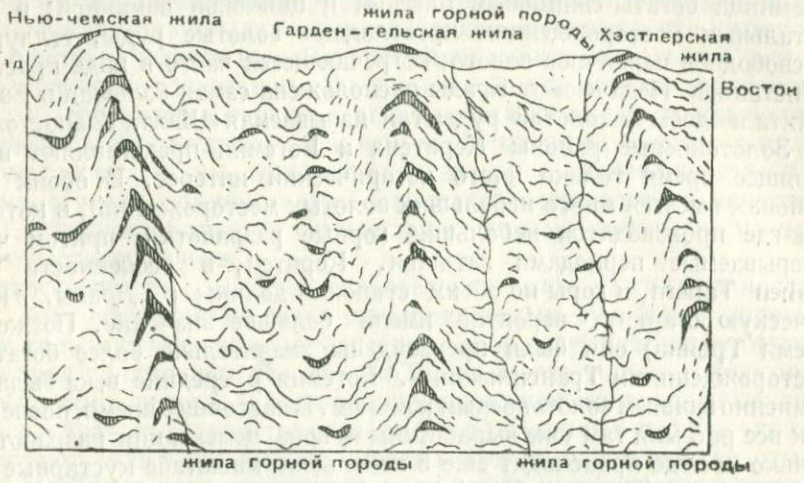


Рис. 62. Идеальный разрез золотого месторождения Бендиго с седлообразными жилами.

В Европе и в Азии имеется очень мало золотых месторождений большого промышленного значения. Значительно богаче других золотое месторождение Коларфельд в индийском штате Мизоре. Кварцевые жилы встречаются в кристаллических сланцах. Они интересны тем, что содержат много турмалина и что наряду с серным и мышьяковым колчеданом в них встречается и шеелит ($CaWO_4$). Мы уже упоминали об интересных богатых селеном золотых месторождениях Redjang Lebong на Суматре. В Сибири[1] имеется много золотых месторождений, однако эксплоатация их, в особенности на востоке, ограничивается почти исключительно промывкой россыпей. Наиболее крупными в настоящее время являются россыпи в районе Олекмы. Коренные месторождения представляют собой обыкновенно пирито-кварцевые жилы, стоящие очень часто в близкой связи с гранитом и пегматитом. То же можно сказать и об уральских золотых месторождениях, из которых самым значительным является месторождение Березовское. Жилы образуют характерные ступенчатые жилы (см. стр. 264), расположенные поперек жил микрогранита. Среднее содержание золота в них равняется приблизительно 13 *г* на 1 *т*. В Европе значительные золотые месторождения находятся только на внутренней стороне Карпат. Там имеется три крупных золотых района: на север от Будапешта близ Кремница и Шемница в северной Трансильвании (Тайский район источников), близ Нагибании, Капника и Фельзебании и на запад от южной части Трансильванского бассейна (в Трансильванских рудных горах), близ Оффен-

[1] J. Ahlburg. Die neueren Fortschritte in der Erforschung der Goldlagerstätten Sibiriens. Z. f. pr. Geol., S. 105, 1913.

бании, Нагиаге и Брада. Во всех этих трех районах месторождения находятся в связи с молодыми пропилитизированными изверженными породами. Первый из этих районов принадлежит теперь Чехо-Словакии, два последних—Румынии. Месторождения Кремница и Шемница богаты свинцовым блеском и цинковой обманкой; в двух остальных месторождениях преобладают золотые руды, теллуриды и свободное первичное золото, встречающееся часто в виде красивых кристаллов. Недалеко от Брады расположена самая большая в Европе шахта по добыче золотой руды, так называемая «Шахта 12 апостолов».

Золотоносные районы Кернтена и Богемии представляют в настоящее время только чисто исторический интерес. В обоих этих районах имеется много небольших золотых месторождений, в которых кое-где производятся небольшие горные разработки, притом часто прерываемые периодами затишья. Кернтен, в особенности горы Hohen Tauern, и горы по обеим сторонам долины р. Дравы, в классическую старину вероятно имели большое значение. Позже (во время Трояна) они были превзойдены значительно более богатыми месторождениями Трансильвании. Богемия в средние века была несомненно важным золотоносным районом. В настоящее время, после того как все россыпи там уже выработаны и зона цементации разработана, только кое-где происходят еще в небольшом масштабе кустарные разработки руд (Roudny, Kasejovic, Libcic, Krasnahora, Milesov).

В Германии совершенно нет золотых месторождений. В начале средних веков промывались бедные золотом пески на верхнем Рейне, в Ейфеле, в восточной Тюрингии и близ Гольдберга в Силезии. Немного золота находили у выхода бедных жил сурьмяного блеска в Гольдкронахе. Единственным месторождением в Германии, в котором и в настоящее время добывается ежегодно приблизительно 70 *кг* золота, является Рейхенштейн в Силезии. Здесь в районе контакта доломитовый известняк превратился в известково-магнезиальную силикатную породу. Во время последующих гидротермальных фаз гранитной инъекции горячие растворы серпентинизировали (серпентин есть не что иное как магниевый гидросиликат) и сильно пропитали мышьяковым колчеданом ($FeAs_2$) магнезиальные селикаты. Мышьяковый колчедан содержит золото, и в течение столетий золото добывается там из осадка мышьяковистых возгонов.

После открытия в 1851 г. Калифорнийских месторождений мировая добыча золота равнялась 68 млн. долларов в год. Постепенно она повышалась, и с 1860 до 1890 г. ежегодная добыча золота колебалась между 106 и 134 млн. долларов. После открытия южноафриканских месторождений добыча золота быстро поднялась до 400 млн. долларов и в 1915 г. достигла наивысшей точки своего развития—469 млн. В 1922 г. хозяйственные затруднения послевоенного времени снизили добычу золота до 319 млн. долларов, а в 1927 г. она опять поднялась до 403 млн. В среднем 55% всего золота идут на нужды промышленности и 45% для изготовления монет.

Распределение добычи золота по отдельным странам в 1922 г. было следующее: южная Африка 55,4%, Соединенные штаты 14,1%, Канада 6,9%, Мексика[1] 4,4%. Прочие страны 19,2% (Трансильвания 1,6%).

[1] Содержание золота в богатых серебряных рудах.

2. Серебро

Геохимия серебра очень близка к геохимии золота, но в отличие от последнего серебро чаще встречается со свинцом. Мы уже видели, что в сульфидных свинцовых рудах золото почти всегда встречается в очень незначительном, даже минимальном количестве и что главная масса золота находится в особых месторождениях по большей части вместе с серным колчеданом. Главная же масса серебра наоборот связана со свинцовыми рудами и редко встречаются самостоятельные серебряные месторождения. Наряду со свинцовыми рудами и медные руды часто также содержат значительное количество серебра (в таких случаях наряду с серебром всегда встречается и немного золота). Главным образом это относится к богатым блеклыми рудами медным месторождениям.

Халкофильность серебра значительно выше халкофильности золота. Мы совершенно не знаем самостоятельных сульфидов золота и знаем только его теллуриды. Серебро, как исключение, встречается тоже в виде теллуридов (гессит—Ag_2Te), но всегда только совместно с теллуридами золота. Самая распространенная минералогическая форма серебра—это сернистое серебро (Ag_2S). Наряду с этим большую роль играют соли мышьяковой кислоты и соли сурьмяной кислоты. Чистое серебро в виде первичной руды хотя и часто встречается, но во всяком случае реже чистого золота. Дискразит (Ag_3Sb) является очень редкой серебряной рудой.

Ярко выраженная халкофильность серебра заставляет нас предполагать, что этот элемент не содержится в железном ядре (в метеоритах серебро еще не найдено), а сконцентрирован в сульфидной оболочке. Оседающая на аноде масса при электролизе магматического никелево-магнитного колчедана содержит много серебра. Ни в силикатах, ни в первичной, ни в главной кристаллизациях серебро не встречается. Незначительное количество сульфидов первичной кристаллизации тоже бедно серебром. Почти все серебро силикатной коры входит вместе с висмутом, золотом, медью, цинком, свинцом и сурьмой в остаточные кристаллизации, и так как серебро не встречается и в пегматитах, то оно таким образом входит в гидротермальные остаточные растворы. При высокой температуре висмут, золото и большая часть меди выделяются из гидротермальных остаточных растворов. В этой фазе серебро в главной своей массе остается еще растворенным (этим объясняется низкое содержание серебра в золоте древних плутонических золотых жил). Таким образом серебро вместе со свинцом и цинком переходят в общую фазу охлаждения. Сначала и цинк с малым содержанием серебра выпадает в виде цинковой обманки, которая по большей части содержит в 10 раз меньше серебра, чем свинцовый блеск. Вследствие этого свинец воспринимает почти все серебро (наряду с небольшим количеством сурьмы). Микроскопические исследования Шнейдерхöна [1] показали, что серебряные и свинцовые сульфиды вероятно выделяются при высокой температуре сначала в виде изоморфной смеси. Образовавшийся таким путем свинцовый блеск вы-

[1] H. Schneiderhöhn. Entmischungserscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen. Metall u. Erz, S. 501, 1922.

деляет содержащееся в нем серебро только при охлаждении в виде мириадов ультрамикроскопических частичек Ag_2S, покрывающих поверхности трещин свинцового блеска.

При быстром охлаждении и под небольшим давлением, т. е. под влиянием вулканических, а не плутонических условий, серебро переступает фазу выделения сернистого свинца. Это происходит быть может потому, что сернистый свинец разлагается только при температуре распадения смеси $PbS+Ag_2S$. Тогда сернистое серебро вступает в реакцию с сернистой сурьмой и образуются в большом количестве сульфосурьмянокислые соли серебра. Таким образом образуются благородные серебряные руды. При недостатке сурьмы чистое сернистое серебро превращается в самостоятельные кристаллы (стало-быть не в виде богатого серебром свинцового блеска), а при недостатке серы образуется самородное или сурьмяное серебро. Конечно одновременно образуется и сульфосурьмянокислый свинец (бурнонит, буланжерит) и сульфосоли меди; блеклые руды, энаргит и благородные серебряные руды соединяются с благородными золотыми рудами, т. е. образуются золотые теллуриды.

Вследствие сжатия лантанидов (см. стр. 40) радиус атомов серебра близко совпадает с радиусом атомов золота. Для чистого серебра радиус его ионов равен 1,26, а для чистого золота—1,37 Å. Так как вследствие этого в серебряном блеске, содержащемся в свинцовом блеске, всегда содержится немного золота, то в кристаллическую решетку золотых теллуридов всегда входит в довольно большом количестве и серебро (отсюда высокое содержание серебра в золоте в случае наложения фаз рудообразования (Teleskopierung) золотых и серебряных руд).

Если минералы, подверженные действию наложения фаз (Teleskopierung) принадлежат больше к типу не золотых пегматитов, а пегматитовых залежей оловянной руды, то образуются богатые серебром сульфооловяннокислые соли и олово-серебряные месторождения. Имеющийся в этом случае в небольшом количестве германий образует с серебром в виде аргиродита $4\,Ag_2S \cdot GeS_2$ самостоятельные кристаллы.

При выветривании сернистого серебра образуется довольно легко растворимый сульфат. Из сернистой меди и сернистых свинца и цинка он выпадает в виде Ag_2S. Таким образом в зоне цементации образуется исключительно богатый серебром свинцовый блеск, «стекловидная цинковая обманка» и т. д. От соединения сернистокислого серебра с сернистокислым железом может образоваться сернистокислое железо и чистое серебро может выпасть

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

что мы в большом количестве часто и встречаем в зоне цементации содержащих серебро залежах свинцово-цинковой руды. Мы уже упоминали, что нормальный, образовавшийся в результате гидротермального процесса, свинцовый блеск по большей части содержит немного сурьмы. В зоне окисления сурьма освобождается и при цементации образует в соединении с серебром сульфосоли сурьмы: сурьмянисто-красную серебряную руду, стефанит, миаргерит, часто тоже встречающийся в богатых серебром зонах цементации.

В местностях с сухим климатом, где грунтовые воды содержат много солей, в особенности NaCl и другие щелочные галлогениды, в зоне цементации встречается особая, свойственная только серебру (в некоторой степени и меди), концентрация, а именно роговая серебряная руда. Она является настоящим галлоидным серебром, главным образом AgCl. Однако встречается и совсем сходный с ним эмболит AgBr и в редких случаях также и зеленоватый иодистый аргерит Agj. Последний встречается почти исключительно в серебряных месторождениях в пустыне Атакама, где грунтовые воды содержат много $NaNO_3$ («чилийская селитра») и значительное количество иода. Если в зоне цементации под богатыми хлористым серебром шляпами содержится сернистая медь, то хлористое серебро, опускаясь в глубину, не может сохранять свой вид и тогда образуются хлористая медь и сернистое серебро

$$Cu_2S+2AgCl=Ag_2S+2CuCl$$

Растворенное в области выветривания серебро уносится реками и потоками грунтовых вод в море. Только часть этого серебра попадает в море, так как его соли, в первую очередь сернокислое серебро, под влиянием органических веществ очень легко выпадают. Таким образом постоянно вновь образуется сернистое серебро, которое в районе выветривания при достаточном доступе кислорода вновь превращается в сульфид, а восстановленное в прежнем виде образованием сульфидов вновь задерживается на недалеком расстоянии. Прекрасный пример подобного процесса представляет собой даже временно разрабатывавшийся в виде самостоятельного месторождения «серебряный песчаник» Washington County в штате Юта. Он представляет собой очень богатый растительными остатками рыхлый и потому пористый песчаник триаса. Прорезывающие его потоки грунтовых вод содержали немного серебра, и серебро это в виде сульфида осело на растительных остатках. Богатые растительными остатками участки песчаника обогатились таким путем серебром в среднем на 0,085%. Большой окаменелый древесный ствол содержал только 0,25% серебра, а превратившаяся в бурый уголь его кора содержала не меньше 15% серебра. Вблизи земной поверхности наряду с самородным серебром содержится также много хлористого серебра (мы говорим о засушливом районе). В океанах в 1 $м^3$ воды содержится приблизительно 20—160 *мг* серебра, стало быть в 500—4 000 раз больше золота. При легком выделении серебра под влиянием органических веществ совершенно понятно, что образовавшийся в пониженных районах моря медистый сланец содержит сравнительно много серебра. На 2,75% Cu приходится 0,014% Ag. В Вестфалии «медистый сланец», т. е. стратиграфически соответствующий ему битуминозный пласт мергеля, встречается тоже, но здесь этот пласт содержит очень мало меди, так как эта часть цехштейнового моря лежала на большом расстоянии от больших излияний лавы времен красного лежня и от рудных жил Гарца и Рудных гор. Однако и здесь имеется серебро в неуступающем Мансфельдскому району количестве. Возможно, что серебро здесь происходит от залежей свинцовой руды Рейнских сланцевых гор. Само собой разумеется, что этот пласт в отношении добычи серебра не является рентабельным.

80% всего серебра добывается не из настоящих серебряных месторождений, а в виде побочного продукта из свинцово-цинковых месторождений, из богатых серебром золотых месторождений и, в особенности в Японии, из медных месторождений. В Германии большинство серебра добывается из сульфидных месторождений мансфельдского медистого сланца осадочного происхождения, так как горные разработки свинцово-серебряных руд в Рудных горах совершенно прекратились. При разработке мансфельдских сланцев в 1924 г. добыто 91 381 *кг* Ag, а в 1916 г. при усиленных разработках во время мировой войны даже 114 461 *кг*.[1]

Самой богатой по добыче серебра страной является Мексика. Там добывается ежегодно приблизительно 3 млн. *кг*, т. е. 40% всей мировой серебряной продукции. В 1925 г. добыча серебра в Мексике достигла высшей точки, а именно в этот год равнялась 7,7 млн. *кг*. Мексиканские залежи серебряной руды стоят в близком родстве с залежами молодых золотосеребряных формаций и связаны с молодыми изверженными породами, причем содержание в серебре золота значительно превышает содержание золота в свинцово-цинковых рудах (Au : Ag = 1 : 150—200). Главной жильной породой является почти всегда кварц, и жилы очень часто выступают на поверхность земли в виде белых кварцевых барьеров, видимых на далекое расстояние. Наряду с окрашенным часто в фиолетовый цвет кварцем, т. е. аметистом, часто встречаются и полевой шпат, марганцевый шпат, адуляр и всевозможные цеолиты. Главными рудниками являются Гуанаюато, Цакатехас, Пахука, Фреенилло и Сан-Луи Потози. Месторождения Мапими следует отнести к метасоматическим месторождениям свинцовой руды. Они благодаря своему содержанию серебра играют большую роль в серебряной промышленности Мексики.

После Мексики больше всего серебра добывается в САСШ и в Канаде. В САСШ в 1923 г. было добыто 28% мировой продукции серебра, а в Канаде 7%, что вместе взятое составляет 35% всей мировой добычи серебра. В САСШ следует назвать упоминавшееся уже нами среди золотых месторождений месторождение Lomstock Lode. Это месторождение содержит серебра в 25 раз больше золота. Содержащее золото серебряное месторождение Тонопа в Неваде имеет еще большее отношение между этими металлами (Au : Ag = 1 : 100). Оба эти месторождения тесно связаны с молодыми изверженными породами и стоят таким образом в близкой связи с молодыми формациями золотой руды.

В Канаде наиболее крупным поставщиком серебра является месторождение у Темискаминского озера, близ Кобальт-Сити, на границе Онтарио и Квебека. Рудные жилы этого района залегают в докембрийских сланцевых горах и связаны с большими интрузивными залежами диабаза. Жилы очень мелки, но весьма многочисленны. Жильной породой являются кварц и полевой шпат. Спутниками серебра, которое почти всегда встречается в самородном виде и образует иногда самородки до 750 *кг* весом, являются мышьяковистые соединения кобальта, шпейсовый кобальт $Co\,As_2$, кобальтин CoAsS, красная никелевая руда

[1] W. Hoffmann. «Mansfeld», Gedenkschrift zum 725-jährigen Bestehen. Berlin (Eckstein). 1925.

$NiAs$ и хлоантит $NiAs_2$, а иногда в небольшом количестве и висмут. Жилы резко отличаются от жил молодой золото-серебряной формации и близко приближаются к кобальто-висмутовым жилам верхних рудных гор, которые также содержат много серебра. Канадские серебряные месторождения были открыты в 1903 г. и вызвали большое падение цен на кобальто-мышьяковом рынке. Это произошло потому, что оба эти элемента добывались здесь почти без всяких затрат в виде побочного продукта в очень рентабельных по содержанию серебра горных разработках. После войны и тут разработка значительно сократилась.

В Африке серебро добывается из конгломератов, содержащих благородные металлы (см. стр. 261). Несмотря на то, что отдельные участки содержат здесь в 10 раз больше серебра, чем золота, серебро по своей ценности составляет только побочный продукт. Большой медно-свинцовый рудник Трумеб поставляет тоже значительное количество серебра, составляющее $^1/_{500}$ часть добываемой там меди.

До начала второй половины прошлого столетия европейская серебряная промышленность занимала командующее положение на мировом рынке. Знаменитые серебро-свинцовые жилы в Рудных горох и в Гарце играли значительную роль. В 80-х годах прошлого столетия, вследствие возобновления работ на мексиканских рудниках цена на серебро упала почти на одну треть, после чего все европейские рудники, рентабельность которых опиралась на серебро, содержащееся в свинцовых рудах, стали совершенно нерентабельными. Дальше могли разрабатываться только чисто свинцово-цинковые рудные жилы, как например жилы в Рейнских сланцевых горах и несколько жил в верхнем Гарце. Это объясняется тем, что добываемым при разработке этих жил серебром покрывалась только самая незначительная часть дохода. Во Фрейбергском районе с его густой сетью рудных жил, идущих в самых разнообразных направлениях и очень часто с весьма различным минеральным содержанием, имелось три типа рудных жил с богатыми благородными серебряными рудами. В северной части города залегает «благородная кварцевая формация» (кварц, благородные серебряные руды, содержащий серебро магнитный колчедан), в южной—«благородная формация бурого шпата» (богатые марганцем карбонаты, серебристые блеклые руды и исключительно богатый серебром свинцовый блеск). В местах пересечения более молодых фтористо-баритовых жил (плавиковый шпат, тяжелый шпат) с более древними колчеданно-обманковыми жилами (мышьяковый колчедан, цинковая обманка, свинцовый блеск) были отложены благородные серебряные руды с небольшим количеством купферникеля и чистого мышьяка. Такие «места пересечения жил» во время постепенного упадка горных работ несколько раз временно повышали рентабельность разработки. Богатейшие жилы благородной кварцевой формации еще недавно разрабатывались небольшими предприятиями, довольствовавшимися малыми прибылями.

Маломощные и короткие, но богатые рудные жилы Андреасберга в Верхнем Гарце, содержавшие много самородного серебра, серебряного блеска, сурьмяного блеска и т. д., представляли собой совершенно особые серебряные месторождения, которые однако по мере углубления разработок тоже перестали быть рентабельными. В близком родстве с ними состоят жилы серебряной руды Консберга в Норвегии.

С 1624 г. эти жилы беспрерывно разрабатываются (добыча свыше 1,1 млн. *кг* Ag). И здесь, как и в Андреасберге, главной жильной породой является известковый шпат, а серебряный блеск и чистое серебро являются почти единственными рудами. Серебро находится здесь в тесно скученных, как бы проволочных пучках, которые часто так плотно нанизаны на серебряном блеске, точно они из него образованы. Вследствие этого Фогт считает, что все серебро этих жил отложилось под влиянием перегретых водяных паров из сульфида

$$3\ Ag_2S + H_2O = 6Ag + 2H_2S + SO_2$$

Впрочем конгсбергские жилы богаты и рентабельны только там, где они пересекаются с сильно пропитанными серебряным колчеданом пластами горных пород (фальбандами). Вне фальбандов эти жилы бедны и не имеют никакого значения. Это явление стоит в самом тесном родстве с фрейбергскими рудными жилами, богатыми пересечениями жил бедной фтористобаритной формации и с формацией богатых колчеданом более древних рудных жил. В обоих случаях имело место вызванное более старыми рудами электролитное выделение из очень бедных гидротермальных растворов, т. е. так называемая «восходящая цементация».

Мировая добыча серебра 1880 г. (75 млн. унций), беспрерывно поднимаясь, увеличивалась по настоящее время в $3^1/_2$ раза (1926 г.— 253 млн. унций). Добыча главнейших по серебру стран составляла в 1927 г. в миллионах унций [1]: Мексика 104, Соединенные штаты 59, Южная Америка 27, Канада 23. Таким образом из 250 млн. унций серебра в одной только Америке добывалось 215 млн. унций, а во всех остальных четырех частях света вместе взятых добывалось всего только 37 млн. унций. Мировая торговля серебром сосредоточена в Лондоне.

3. Платина

Геохимия платины сравнительно ясна и проста. В метеоритах встречаются часто «следы» платины, но во всяком случае платины в них содержится больше, чем это соответствует среднему содержанию Pt в силикатной коре земного шара. Преобладающая часть найденной в земной коре платины содержит весьма много железа. Нет никакого сомнения в том, что платина безусловно сидерофильна. Мы можем считать, что в металлическом ядре земного шара платины содержится по крайней мере столько же, или вернее больше, чем в земной коре. Для земной коры содержание платины определяется в $12 \cdot 10^{-10}$. Таким образом в никелево-железном ядре платина содержится в небольшом количестве. Высказываемая иногда гипотеза[2], говорящая, что в центре земли никелевое железо заменено более или менее плотными благородными металлами, ни на чем не основана и наоборот даже совсем невероятна. Несмотря на сидерофильный характер платины, она должна встречаться и в окислосульфидной оболочке. Во внешней земной коре всегда встречается металлическая платина в теснейшей связи с хромисто-железной рудой $Fe_2Cr_2O_4$ и все месторождения никелевомаг-

[1] Одна унция равна 31,2 *г*.

[2] H. S. Washington. The chemistry of the earth crust. Franklin Inst. Journal, vol. 190, 781, 1921.

нитных колчеданов хотя и в минимальном количестве, но всегда содержат платину. Однако в средних частях земной оболочки в значительной степени преобладают хромистожелезные окиси и никелевожелезные соединения серы. Быть может в этих глубинах содержатся хромистожелезные сернистые соединения, подобные найденным в метеоритах добреелитам $FeCr_2S_4$.

В силикатной земной коре платина безусловно принадлежит к первичной кристаллизации и в особенности, как мы об этом уже упоминали, к выделениям хромистожелезной руды и никелевомагнитных колчеданов. Оба они однако связаны с ультраосновными горными породами, образовавшимися вследствие того, что из магм среднего состава в виде первичного силиката выкристаллизовался оливин $MgSiO_4$, который потом опустился в глубину и, расплавившись вторично, вызвал в имевшемся там сплаве недостаток кремневой кислоты и избыток магния. Платина везде в большом процентном отношении связана с оливинными породами (дунитами) или с содержащими оливин пироксенитами и только в небольшом количестве связана с лабрадоритами и норитами, т. е. с содержащими оливин пироксеновыми породами и полевыми шпатами. В магматических сернистых соединениях платина в виде $PtAs_2$ (сперрилит) связана не с серой, а с всегда сопутствующим сере в небольшом количестве мышьяком, встречающимся в виде маленьких, а изредка и больших кристаллов.

В главных кристаллизациях платина еще никогда не была обнаружена. В остаточных же кристаллизациях она кое-где встречается. Однако в $^9/_{10}$ таких случаев удается доказать, что в данном случае происходила не остаточная кристаллизация нормального течения гранитной диференциации, а происходили бедные остаточные кристаллизации, в которых продолжали выделяться входящие по закону действия масс соответствующие элементы.

Если платина в виде исключения залегает в породе не в чистом виде, то при выветривании она всегда превращается в чистый металл. Сперрилит распадается на $Pt+As_2O_3$. В этом случае он образует маленькие зернышки с высоким удельным весом, которые в недалеком расстоянии опять концентрируются в россыпных месторождениях. Так как и в сравнительно богатых платиной магнезиальных горных породах содержание платины исчисляется только в стотысячных долях процента, то платина добывается главным образом из обломков горных пород при помощи механического обогащения. Только совсем недавно в южной Африке были открыты значительные залежи платины в коренной породе, допускающие разработку первичных месторождений. Мельчайшие частички металла повидимому могут перейти в незначительном количестве в несколько более богатые темными составными частями осадочные породы, так называемые «граувакки» Однако содержание платины в этих породах еще не обнаружено. Содержание платины в западногерманских граувакках интересовало многих почти целое десятилетие. Однако указание на содержание в граувакках платины оказалось ошибкой анализа. Ошибка эта объясняется тем, что все аппараты в лаборатории были заражены следами платины, так как ими часто пользуются при обращении с платиновыми препаратами. В виду того что платина абсолютно не растворяется, исключена всякая возможность осаждения ее в электролитах.

Самыми значительными месторождениями платины, покрывавшими до 1905 г. 95% всей мировой потребности в платине, являются платиновые месторождения на Урале. На Урале имеются три платиноносных района. Первый из них расположен на западном склоне Урала в Нижнетагильском районе и только немного захватывает восточный склон. Остальные два района раположены на восточном склоне горной цепи в окрестностях горы Качканар и в Николо-Падинском округе. Эти месторождения очень подробно описаны Л. Дюпарком[1], которому мы обязаны целым рядом исследований по этому предмету. Содержание платины в дунитовых породах Фогт[2] определяет только в 0,1—0,25 *г* в 1 *т*. Такое низкое содержание платины не оправдывает разработку коренных горных пород. Рентабельно разрабатывать можно только естественные концентрации платины в щебне горных склонов и в речном песке (элювиальные и аллювиальные россыпи). Такая концентрация платины встречается очень часто, так как Урал представляет собой очень древний горный хребет, вследствие чего большие массы горных пород уже разрушились, силикаты магния вынесены химическим и механическим путем и платина в значительном количестве сконцентрировалась в обломках выветренных пород. Во всех бесчисленных углублениях и трещинах, спускающихся по склонам почти голых серпентинных гор, собираются рыхлые наносы и обломки горных пород, составные части которых спустились только на несколько метров от своего первоначального места залегания. Щебень этот отводится в долину и там промывается на платину. Платина встречается и в менее основных породах Урала, в так называемых пироксенитах (оливин Mg_2SiO_4 и пироксен $MgSiO_3$). Это объясняется тем, что ручьи, обмывающие пироксенитовые массивы, также уносят платину. Вся сырцовая платина, как известно, содержит значительные массы железа и целую смесь «спутников платины» Ir, Os, Rh, Pd и по большей части немного Cu. Интересно то, что платина из дунита по своему химическому составу (83% Pt, 11% Fe, 1,3% Cu, 4,7% Ir, Os, Rh, Pd) несколько отличается от платины из пироксенита (89% Pt, 7% Fe, 0,9% Cu 3,1% Ir, Os, Rh, Pd).

В виде редкости в уральских серпентинах были найдены маленькие, годные для разработки гнезда богатой платиновой руды. По большей части платина встречается сконцентрированной в хромисто-железных рудах, залегающих в оливиновых породах в виде отдельных участков, очень богатых хромом. В ширину эти гнезда достигают по большей части только нескольких сантиметров при нескольких дециметрах в длину. Во всяком случае при благоприятных условиях удавалось иногда добыть из одного такого гнезда несколько килограммов платины. Из таких же гнезд были добыты самородки платины величиной от ореха и до кулака, какие находятся иногда и в россыпях. Самый большой из всех известных до сих пор платиновых самородков весил 10 *кг*. Местные концентрации платины могут быть с выгодой разрабатываемы до содержания платины в 22 *г* на 1 *т*. Прежде

[1] L. Duparc u M. N. Tikanowitsch. Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde. Genf 1920.

[2] J. H. L. Vogt. Geology of the Platinum Metals. Econ. Geol., p. 321, 1927.

ручным способом промывали только самые богатые места россыпи и получали благодаря этому среднее содержание платины в россыпи от 100 до 140 *г*. С тех пор как перешли к механическому способу добычи платины стали разрабатывать породу и со значительно меньшим содержанием платины. При применении на реках плавучих драг разрабатываются даже породы, содержащие только 0,1 и даже 0,06 *г* на 1 *т*. Благодаря этому среднее содержание платины понизилось до 3,3 *г* на 1 *т*.

Начиная с 1905 г. в качестве крупного производителя платины наряду с Уралом выступила и южноамериканская республика Колумбия[1]. Когда вследствие войны и революции уральская промышленность сильно пала, Колумбия временно даже превзошла Урал (1924 г. Урал —1 240 *кг*, Колумбия—1 400 *кг*). Колумбийская платина происходит тоже из серпентинных районов. Здесь однако разрабатываются исключительно россыпи, содержащие не ниже 0,8 *г* на 1 *т*. Состав колумбийской платины несколько отличается от состава уральской платины (84% Pt, 7,7% Fe, 6,7% Ir, Os, Rh, Pd, 0,5% Cu, 1% Au). Обогащение оправдывающих разработку платиновых россыпей объясняется здесь не большим геологическим промежутком времени, а скорее интенсивностью процесса выветривания, вызванной влажным теплым климатом.

Небольшие платиновые районы уральско-колумбийского типа известны еще в Туламеене, в Британской Колумбии и совершенно незначительные—в некоторых местах Орегона и Калифорнии. Оба эти района не имеют мирового промышленного значения. Они интересны тем, что в них спутники платины при преобладании осмия и иридия составляют 40% содержания платины. В Европе временно разрабатывалось только платиновое месторождение «Сиерра Ранде» в южной Испании (близ Малаги).

В последнее время в южной Африке открыты обширные платиновые месторождения[2]. Здесь имеется только самое незначительное число россыпных месторождений, и платина должна добываться из твердых пород. А так как правильный путь к их выгодной добыче еще не найден, то месторождения эти не приобрели еще большого значения. Верно только то, что здесь сосредоточено значительное количество платины, сконцентрированной в количествах, оправдывающих разработку. Только часть южноафриканской платины сконцентрирована в ультраосновных породах в виде чистого металла, как это имеет место в уральских и колумбийских месторождениях. Все эти месторождения принадлежат к интрузивному, длиной в 550 *км* и шириной до 200 *км*, району Бушвельда, расположенному непосредственно около Претории, несколько к северу от нее. Интрузивная масса внизу состоит из основных дунитов, выше из основных норитов и кверху постепенно переходит в кислые гранитные породы (рис. 63). В самых нижних частях, главным образом близ Лиденбурга, находятся горизонтальные, мощностью ± 1 *м* пласты хромистого железняка. Эти пласты разрабатываются уже давно и известно, что они содержат

[1] J. G. Kellner. Die Platinlagerstätten der Republik Columbien. Z. f. pr. Geol. S. 1, 1928.

[2] P. A. Wagner. Occurrence of the Platinum metals in South Africa. Econ. Geol., p. 109, ff. 1926.

немного платины (в лучшем случае 10—19 *г* на 1 *т*). Большое значение имеют месторождения гортоналита или месторождения типа «Onverwacht». Гортонлит является очень богатой железом разновидностью оливина, почти чистым Fe_2SiO_4. В большой массе оливиновых пород он образует гнезда приблизительно по 100 *м* в длину и ширину. Своими крупными кристаллами он несколько напоминает пегматит. По Вагнеру, эти гнезда пронизывает нормальный дунит вертикальными, впоследствии интрудированными массами. Из многочисленных гортоналитовых масс, видимых на поверхности земли по образуемым ими холмикам, 3 или 4 содержат значительное количество платины. У выхода они содержат 35 *г*, а на глубине 50 *м* 11 *г* на 1 *т*. Сырцовая платина сходна с уральской (84% Pt, 12,8% Fe, 3,2% Ir, Os, Rh, Pd).

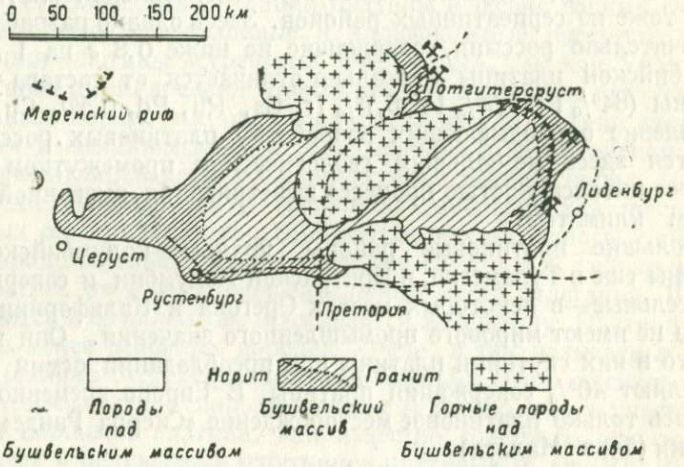


Рис. 63. Геологическая карта Бушвельского массива с главнейшими платиновыми месторождениями.

Другие важнейшие месторождения платины связаны с залежами никелево-магнитного колчедана. В больших месторождениях никеля в Сёдбери в Канаде, общий запас руды, исчисляемый в 70 млн. *т* (см. стр. 195), содержит 0,21 *г* на 1 *т* платины. Конечно такое количество платины не оправдывает разработку руды, но при электролизе добытого никеля она легко добывается в виде побочного продукта. Норвежское месторождение никелево-магнитного колчедана тоже содержит платину, но здесь по сравнению с Сёдбери платины содержится менее, чем наполовину (в Сёдбери 1 *кг*, в Норвегии 0,4 *кг* Pt на 100 *т* металла Ni).

В южной Африке тоже имеются месторождения никелево-магнитных колчеданов и там они тоже содержат платину и даже в значительно большем количестве, чем в других местностях. Руды никелево-магнитных колчеданов в Инсицве (Insizwa), приуроченные к дунитовым донным залежам большой интрузии, содержат 0,8—1,7 *г* Pt, что соответствует содержанию 10 *кг* на 100 *т* металла Ni. Главнейшим платиновым месторождением южной Африки в будущем явится так называемый меренский горизонт, залегающий в норите и содержащий никелево-магнитно-колчеданную залежь. Эта залежь тянется на несколько сот километров в одном определенном горизонте бушвельского комплекса.

В бушвельском массиве этот горизонт залегает приблизительно на 200 *м* выше хромовых жил на том уровне, где горная порода вследствие постепенного перехода от перидотита к граниту уже состоит из богатого полевым шпатом норита или анортозита. В отношении добычи никеля и меди это месторождение почти не оправдывало бы разработки. Процентное содержание обоих этих металлов, вместе взятых, составляет только 2—3%, так как нориты здесь только пропитаны рудой и никаких ее скоплений нет. Отношение же Ni к Pt здесь очень благоприятно, по Фогту 200 *кг* Pt на 100 *т* Ni. При этом нужно заметить, что платина только в незначительной части связана в виде сперрилита с мышьяком, и встречается главным образом в виде чистого металла. Самые богатые рудой мощностью от $1^1/_2$ до 10 *м* пласты содержат свыше 10 *г* Pt. Вследствие очень правильного слабонаклонного положения меренского горизонта, простирающегося на сотни квадратных километров, его можно разрабатывать рациональным способом в большом масштабе, и притом можно надеяться, что разработка останется рентабельной даже в том случае, если под влиянием усиленного производства цена на платину понизится даже наполовину против теперешней цены на нее.

Около местечка Ваалкоп норит Бушвельда, содержащий никелево-магнитный колчедан, переходит в особую фазу. Эта порода образует здесь горизонтальную границу изверженных масс. Она почти не содержит полевого шпата и состоит таким образом почти исключительно из бронзита $(MgFe)\,SiO_3$, содержа много никелево-магнитного колчедана. Этот колчедан встречается не только в самом бронзите, но и в боковой породе. Боковые породы и доломит под действием контактового метаморфизма превратились в известково-силикатный и в серпентинизированный магниево-силикатный полевые шпаты. Как в бронзите, так и в контактно-метаморфном доломите содержится довольно значительное количество платины, в среднем 13 *г* на 1 *т*. Иногда же содержание платины возрастает и до 38 *г*. Вся эта картина очень похожа на отпрыски (апофизы) на нижней поверхности месторождений никелево-магнитных колчеданов в Сёдбери. Известково-силикатную содержащую платину породу можно назвать контактовым месторождением платины.

Такие контактовые магнитные колчеданы с небольшим содержанием платины неоднократно встречались и в других местах, но всегда в виде контактового продукта чисто основных горных пород. Барт[1] описывает например имеющиеся в Бальфиорде в Норвегии две небольших горных вершины, состоящих из сангвадито—очень богатой Mg изверженной горной породы. В самих этих породах содержится правда только 0,73 *г* Pt, но в окрестных горных породах платины содержится вдвое больше. Достойно внимания также содержание платины в контактном медном месторождении в Сипонги на Суматре. В самом месторождении платины содержится в минимальном количестве, но по данным Гундесгагена[2], в зоне выветривания платины содержится 6 *г* на 1 *т*.

---

[1] Th. Barth. Norsk Geol. Tidskr. S. 271, 1926. Ref. N. Jb. f. Min. S. 9, 1928.
[2] L. Hundeshagen. The occurrence of Platinum in Wollastonit etc. Inst. Min. Met., London 1904.

Если платина вместе с конактными метаморфизирующими растворами может проникнуть в окружающую породу, то нет ничего удивительного, что платина в виде исключения может встретиться и в гидротермальных жильных месторождениях, и так как остаточные растворы при прогрессирующей диференциации все более и более обогащаются кремнекислотой, то может наступить и редкий парагенезис кварца с платиной. Таковы содержащие платину кварцевые жилы железного блеска у северной границы Бушвельского массива. Здесь в фельзитовом порфире выходит на земную поверхность кварцевая жила длиной свыше 1 *км* и мощностью до 10 *м*. От нее ответвляется боковая ветвь. В главной жиле и в боковой ветви содержится много железного блеска, сконцентрированного в большом количестве. В этой руде встречаются и платиновые зернышки до 6 *мм* в диаметре. Главная жила содержит платину в количестве от 185 до 465 *г* на 1 *т*, а в смежной породе иногда удавалось находить платину на довольно больших участках даже в количестве до 0,5% породы, что на 1 *т* составляет свыше 5 000 *г*. Эти цифры являются высшими аналитическими величинами платины, которые в горных породах удалось обнаружить до настоящего времени.

Здесь уже необходимо указать на то, что сырцовая платина этих гидрометасоматических жил содержит совершенно ненормальное количество палладия. В главной жиле палладий содержится в количестве 7—8%, а в боковой ветви до 40%. Этим содержанием палладия Ритфонтенские жилы приближаются к палладиево-золотым месторождениям Бразилии (Гонго-Соко, ср. стр. 254). В россыпях этой местности Бразилии, в Serra do Espinhaco была также найдена платина с высоким содержанием палладия[1]. В золотых россыпях Salt-Chuck на Аляске известны тоже богатые палладием платиновые россыпи.

Наивысшее содержание палладия в платине из гидротермальных остаточных растворов наблюдается в жилах медной руды Ромблера в Виоминге. В этих жилах содержится 12,5% Cu, 79 *г* Ag, 9 *г* Au и 6 *г* Pt, а также 7 *г* Pd. Здесь палладия содержится даже больше, чем платины.

Мировая платиновая промышленность за последнее время подвергалась сильным колебаниям. Вместе с колебаниями добычи платины колебалась и цена на нее, а последнее обстоятельство сильно отражалось и на потреблении платины. Чем выше по сравнению с золотом подымалась цена на платину, тем больше ее экономили в техническом производстве. В то же время высокая ценность платины побуждала к производству из нее ювелирных изделий. Когда в 1891 г. цена на платину только немного превышала цену на золото, то 19% всей добываемой платины потреблялось химической промышленностью, 32% электрической, 44% зубоврачебным делом, 4% шло на прочие промышленные цели и только 1% шел на изготовление ювелирных изделий. Когда же в 1927 г. цена на платину превысила цену на золото в 5 раз, то на ювелирные изделия шло уже 63% всей платины. Электропромышленность потребляла только 13%, зубоврачебное дело—13% и химическая всего только 8%.

[1] E. Hussak. Über das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. Ber. Akad. d. Wiss. Wien 113, I.

Главным производителем платины все еще является СССР, а за ним близко следует Колумбия. Прочие страны поставляют только самую ничтожную часть платины, так как в южной Африке добыча платины еще не развилась. В общем можно сказать, что со времени мировой войны и русской революции мировая добыча платины сильно пала, чем и объясняются высокие цены на нее.

Год добычи	Мировая добыча	Место добычи
1900	6 200 *кг*	Из них в России 95%
1905	6 500 »	» » » » 95%
1913	8 300 »	» » » » 90%
1918	1 900 »	» » » СССР. 40%
1920	2 200 »	» » » » 48%
1920	—	Колумбии 48%
1926	5 500 »	Из них в СССР. 56%
1926	—	Колумбии 38%

(В 1927 г. в Соединенных штатах Северной Америки было добыто всего 7,3 *кг* платины).

4. Спутники платины (Pd, Os, Ir, Rh, Ru)

Геохимия спутников платины близко соприкасается с геохимией самой платины. Они, как и сама платина, сидерофильны, а стало быт содержатся еще и в железном ядре. Вместе с платиной эти элементы встречаются в хромисто-железной руде, из чего можно заключить, что они содержатся и в окислосульфидной оболочке. В земной коре эти элементы связаны с первичными кристаллизациями ультраосновных магм и образовались в результате осаждения под влиянием силы тяжести. Что осмий и иридий всегда встречаются в тесном единении с платиной, понятно по месту положения их в периодической системе. Что и другой триплет Ru, Rh, Pd так тесно примыкает к платине зависит и того, что один триплет стоит до, а другой за сжатием лантанидов. Величина атомов поэтому почти одинакова.

Геохимия палладия является самой интересной. Палладий—единственный металл, в редких случаях встречающийся в перивичном виде без платины. Содержание палладия в различных месторождениях платины служит показателем основности данной материнской породы. С увеличением основности породы уменьшается содержание в них палладия.

Платина уральских россыпей в районе распространения дунитов содержит.	0,26% Pd	и 3,71% Os+Ir
» гортонолитовых копей в южной Африке содержит	0,30% »	2,30% »
» кодумбийских россыпей (3 анализа Спеера) содержит.	0,62% »	2,88% »
» уральских россыпей в районе распространения пироксенита содержит	0,90% »	1,93% »
» меренского горизонта содержит	20% »	
» боковых, содержащих платину ответвлений Ритфонтэна содержит	35—40% Pd	

В медных рудах Рамблерского рудника в Вайоминге Pd содержится в 1,7 раза больше чем Pt. В рудах рудника Босс, в Неваде, содержится Pd в 3,75 раза больше чем Pt.

В тех месторождениях никелево-магнитного колчедана, к которых платина содержится не в виде чистого металла, а в виде следов спирилита, всегда в значительной степени преобладает палладий. Норвежская медно-никелевая порода (выплавленная из руды сера) содержит Pd в 2,4 раза больше Pt, а тот же песчаник в Сёдбери содержит Pd в 1,5 раза больше Pt. То, что среди всех спутников платины палладий занимает особое место, с полной очевидностью объясняется тем, что из всех пяти спутников платины палладий наиболее легко растворяется в кислотах. Вследствие этого и в остаточные растворы палладий входит в значительно большем количестве, чем другие спутники платины.

Большая часть очень небольшой мировой продукции палладия идет на изготовление палладиево-золотой лигатуры, применяемой в зубоврачебном деле.

Химические свойства осмия и иридия во многих отношениях противоположны химическим свойствам палладия, как это уже видно из небольшой таблицы, в которой приведены составные части палладия, осмия и иридия различных месторождений. Иридий и осмий являются самыми тугоплавкими и трудно растворимыми элементами всей группы; палладий плавится и растворяется легче всех. Обыкновенно величины осмия плюс иридия держатся на 2—5% (для иридосмия приводятся иногда те же цифры). В некоторых месторождениях содержание осмия плюс иридия значительно повышается. Колумбийские россыпи содержат иногда 10,5%, россыпи в Омутнинском районе на Урале 27 и 15%. Больше всего этих минералов содержится в североамериканских россыпях: в Туломеи до 37% Os+Ir, в Калифорнии и в Арионе до 23—28%. Содержание осмиридия в налетах, отлагающихся на аноде при рафинировании никеля, т. е. в платиново-мышьяковых месторождениях, довольно высоко и доходит до $^1/_3$ и до $^1/_{30}$ содержания платины.

Очень интересно, что иногда встречаются месторождения, в которых иридий и осмий находятся вместе с золотом при полном отсутствии платины или же при самом ничтожном ее содержании. К таким месторождениям относятся золотые россыпи Savage River в Тасмании, покрывающие часть мировой потребности в осмиридии (1926 г. 98 *кг*, 1927 г. только 20 *кг*). Больше всего этого продукта добывается в последнее время в южной Африке, так как следы осмиридия встречаются в золотоносных конгломератах береговой полосы озера Уайтцотер. Добыча осмиридия из этих конгломератов началась после того как был оставлен способ амальгамирования и перешли к интенсивному механическому способу обогащения. Во всяком случае количество его чрезвычайно мало—одна унция на 1 212 *т*, или 0,025 *г* на 1 *т*. На руднике Van Rhyn даже одна унция на 9 285 *т*=0,0035 *г*/*т*. Таким образом из всех разрабатываемых в настоящее время концентраций элементов, концентрация осмиридия является наименьшей. Однако вследствие колоссального количества разрабатываемых в южной Африке конгломератов береговой полосы озера Уайтуотер добывается ежегодно 200 *кг* осмиридия общей стоимостью в 2 500 тыс. марок (1924 г. 178 *кг* на 2 050 000 марок).

Состав южноамериканского концентрата иридия, выведенный в среднем по четырем анализам, следующий:

Os	39,5%	Rh	0,26%	Pd	следы
Ir	31,9%	Pt	8,2 %	остаток в виде нерастворимого осадка (7,8%)	
Ru	12,1%	Au	0,24%		

Техническое применение иридия ограничивается главным образом лигированием с платиной для придачи платиновым сосудам большей твердости. Осмий применяется для изготовления нитей для накала ламп.

Родий встречается только в бедной палладием железистой платине и притом в очень незначительном количестве. Обыкновенно он встречается в количестве 1—2%. Только туламейские россыпи и некоторые колумбийские месторождения содержат родий в количестве 2,5%. Рутений является самым редким из всех нам известных элементов. Он по большей части составляет только самый ничтожный процент содержащегося в сырцовой платине Rh+Pd. Странно, что он встречается в значительном количестве в концентрациях осмидирия Витватерсранда. Тут вероятно происходило обогащение благодаря твердости. Почти весь родий, большая часть платины и весь палладий были растерты гальками зоны прибоя. Иридий, осмий и рутений сохранились в виде пленок.

VI. Радиоактивные элементы

(Po, Em, R, Ac, Th, Pa, U)

Целью этой книги не может служить описание месторождения радиоактивных элементов короткого периода распада и концентрации их в элементах более высокой степени диссоциации. Полоний, эманий, актиний и протактиний встречаются только в связи с их исходными элементами. Они не имеют собственной геохимии и не могут ее иметь. Даже сам радий с периодом существования в 50 000 не может с точки зрения геохимии и науки о месторождениях полезных ископаемых считаться самостоятельным элементом. Только в редких случаях можно встретить урановую руду столь молодой формации, что в ней не сконцентрировалось еще достаточного количества радия для поддержания равновесия между исходным элементом и продуктом распада, находящимся во второй стадии распада, а именно не установилось равновесие в 1 часть радия на 3 000 000 частей урана. Равным образом в природе радий только крайне редко изолируется от урана и окончательно диссоциируется в гелий и свинец. Такая диспропорция для меры времени геолога представляет собой совершенно преходящее явление, которого он может и не касаться. Относительное распространение и местная концентрация элемента и их изотопов короткого времени полураспада являются объектами атомной физики. Геология знает так сказать только уран и торий [1]. Возможно, что оба недостающие еще элемента экаиод 85 и экацезий 87 относятся также к недолговечным элементам. Если эти элементы имеют только несколько часов времени полураспада, то и химик-аналитик никогда не будет в состоянии обнаружить их своими методами исследования.

[1] Протактиний содержится в уране только в соотношении 1 : 7 752 000.

1. Уран

Уран является ярким представителем остаточной кристаллизации. Он не имеет склонности ни к сидерофильности ни к халькофильности, и потому мы с уверенностью можем сказать, что ни в железном ядре земного шара, ни в сульфидной оболочке он не содержится. Доказать это мы можем и косвенным путем. Преобладающую роль в энергии, вызванной радиоактивностью, играет распад урана. Измерения радиоактивности показали значительное содержание радиоактивных веществ в залегающих вблизи земной поверхности горных породах, и мы имеем полное основание считать, что внутренний тепловой режим земного шара регулируется главным образом радиоактивными веществами (за исключением имеющих на поверхности земли значение солнечных лучей). Геотермическая ступень глубины слишком мала для застывшего из капли магмы в 1500—1800° земного шара. С другой стороны приток тепла из недр земли слишком мал, для того чтобы можно было считать, что весь земной шар содержит в себе столько же радиоактивных веществ, сколько их содержится вблизи земной поверхности. Мы можем и должны скорее с уверенностью считать, что радиоактивность, а стало быть и уран, в котором главным образом содержится радий, почти исключительно сконцентрирован во внешних 16—48 *км* участках земной коры: в 16 *км* если бы вся земная кора состояла из гранита, с содержанием радия в $2{,}9 \cdot 10^{-12}$, и в 48 *км* если бы она состояла целиком из базальта с содержанием радия в $1 \cdot 10^{-12}$.* Этот вывод вполне согласуется с геологическом опытом.

В первичной форме мы знаем уран почти исключительно по пегматитам и кислым гранитам, а также по гидротермальным остаточным растворам, образовавшимся в непосредственной близости от гранита. В основных горных породах, в магматических выделениях сернистого или окисного характера, в среднекислых до слабокислых горных породах, в диоритах, роговообманковых гранитах и т. д. уран совершенно неизвестен.

Уран встречается всегда только в виде окиси. Сернистые соединения урана не встречаются. В этом отношении он вполне совпадает с вольфрамом, стоящим непосредственно перед ним в вертикальном ряду элементов периодической системы. Долгое время главнейшую окись урана—ураново-смоляную руду—принимали за ураниловый уранат (U_3O_8). Нам кажется однако, что излишек кислорода по сравнению с более простой формулой U_2O_5 объясняется только тем, что, с одной стороны, U_2O_5 может поглощать кислород в неотделенном от породы растворе, и что, с другой стороны, при радиоактивном превращении U и Pb или вернее U_2O_5 в PbO освобождается кислород, который однако в ураносмоляной кислоте остается связанным. Уран стоит в близком родстве с фосфорной кислотой, которая также часто встречается в пегматитах. Соли мышьяковой кислоты изоморфны по отношению к фосфатам. Вместе они образуют группу урановой слюды: урановый фосфат кальция (отунит), урановый фосфат меди (торбернит), урановый фосфат бария (ураноцирцит), ураномышьяковые соли кальция (ураноспинит) и ураномышьяковые соли меди (цейнерит). Все эти урановые руды хотя встречаются и часто, но редко в таком количестве, чтобы разработка

* J. Joly. The Age of the Earth. Fisher Unwin., London, 1905.

их могла оправдаться. Самое большое промышленное значение имеют урановые соли ванадиевой кислоты—карнотит $K_2O2UO_3V_2O_5$. Они были найдены в Северной Америке на большом пространстве и не смотря на незначительное содержание урана оправдывают разработку До открытия больших месторождений урановой руды в Бельгийском Конго, американские месторождения в продолжение целого десятилетия являлись важнейшими поставщиками радиевой руды. Минералогическое изучение месторождений в Конго дало нам целый ряд новых урановых минералов. Главной рудой однако и там является ураново-смоляная руда и наряду с ней известную роль играет еще и свинцовый ураносиликат—казолит.

Концентрация урана в пегматитах редко дает концентрации, оправдывающие разработку месторождения (в таких случаях всегда преобладают урановые фосфаты). В урановых пегматитах очень часто встречаются и элементы тантал и ниобий. Это относится к содержащим урановую смоляную руду пегматитам Олари в южной Австралии и к пегматитоидным золото кварцевым рудам Пильбара в западной Австралии, где в жиле танталита попадает редкий минерал пильбарит—танталониобториевоурановый силикат. Очень интересно месторождение уранового ниобата Y, (46% Nb_2O_7, 14% Y_2O_3, 13% UO_2), залегающее в пегматитовой жиле в Луквенгуле в восточной Африке. Замечательно то, что почти все урановые пегматиты являются калиевыми пегматитами (ортоклазовыми пегматитами). В натриевых пегматитах (альбитовые пегматиты) уран почти никогда не встречается. В пневматолитических рудожильных образованиях уран встречается в большем количестве, чем в пегматитах (в особенности в жилах оловянной руды в Корнуэлле, Шлаггенвальде, в Рудных горах). Между тем главнейшей родиной урана являются сульфидные, часто полиметаллические рудные жилы, стоящие в тесной связи с содержащими оловянную руду гранитами. Это же геохимическое положение присуще и висмуту (см. стр. 249), вследствие чего оба эти элемента, уран и висмут, часто встречаются в одних и тех же месторождениях. Конечно это правило не без исключения, так как в главнейших боливианских месторождениях висмутовой руды уран еще не обнаружен. Это зависит повидимому от высокой концентрации серы в этих месторождениях, в которых даже олово выделяется в виде сернистых соединений (сульфостаннат). К висмутовым жилам относится и сравнительно бедное висмутом месторождение Gilpin County. Это месторождение представляет собой сульфидную рудную жилу типа молодых золото-серебряных жил, но со значительным и иногда оправдывающим разработку содержанием урано-смоляной руды. Вид обнажения урановых руд в контактовых месторождениях вполне соответствует гидротермальным жилам. Однако этот вид обнажения редко поддается наблюдениям. Здесь уран подобно сульфидам всегда связан последними фазами контактового воздействия.

В более отдаленных от магмы жилах сернистых соединений металлов уран опять встречается в значительно меньшем количестве. Чрезвычайно показательно, что урановая смоляная руда во Фрейбергском рудном районе встречается только в тех местах пересечения рудных жил (см. стр. 271), в которых под влиянием электролитного осаждения более древние заполнения жил выделили из более молодых рас-

творов различные, содержавшиеся только в минимальном количестве руды: никель, кобальт, чистое серебро, уран. Подобным же образом можно объяснить месторождение небольшого количества урано-смоляной руды в Шмиденберге в Ризенгебирге. Эта руда залегает в районе месторождений железных руд, пронизанных более молодыми рудными жилами.

В районе выветривания урановые руды по большей части превращаются в урановую охру UO_3+xH_2O и в родственные минералы. Иногда образуется и урановая слюда, а именно урановые соли мышьяковой кислоты в виде вторичного продукта. Все эти урановые минералы очень легко механически разрушаются и легко разлагаются химически. Вследствие этого урановые россыпи нам неизвестны. Вторичная осадочная концентрация происходит тоже редко. Она происходит только там, где природа вызывает и вторичную концентрацию ванадия, которая, как известно, часто бывает связана с накоплением органического материала. В магматогенном районе уран таким образом встречается часто совместно с висмутом, а в осадочном районе—совместно с ванадием. Хорошими примерами урано-ванадиевой концентрации являются богатые растительными остатками, содержащие уран-ванадиевые руды североамериканского канатитового песчаника и богатые ванадием угли так называемого Колмского месторождения в Швеции. Колмское месторождение представляет собою залежь угля, похожего на богхэд и залегающего в кембрийском квасцовом сланце Вестерготланда в виде ряда плоских вытянутых линз. Этот богхэдоподобный уголь содержит 22% золы и в золе содержится до 2,87%, а в среднем 1,8% U_3O_8 с соответствующим содержанием радия. В Ферганском районе Туркестана безусловно немагматогенные ванадиевые руды девонского известняка содержат уран, в то время как безусловно магматогенные ванадиевые руды юго-западной Африки урана не содержат. Интересно то, что величайшее в свете ванадиевое месторождение Минас Рагра в Перу не содержит урана, несмотря на то, что именно здесь содержится громадное количество органических веществ (асфальт, сероводород). Весьма возможно, что в этом случае причина отсутствия урана и радия опять-таки зависит от высокой концентрации серы, которая превращает ванадий в сернистые соединения.

Месторождения урана

До настоящего времени известны только три действительно большие месторождения урана, имеющие мировое значение: Luiwishi Kasolo в Конго, карнатитовые песчаники в Колорадо и Иоахимсталь в Рудных горах Германии. Из них первое месторождение оставило два других далеко позади и разработку карнотитовых песчаников делало даже нерентабельной. Возможно, что впоследствии с этими тремя месторождениями сравняется и четвертое—Тюя-Маюн в Фергане. Маленькими месторождениями, немного увеличивающими мировую продукцию, являются Корнуэлл Gilpin County и может быть еще район Гуарда в Португалии. Небольшие жилы и рудные районы, не содержащие сернистых руд, а только урановую слюду, почти без исключения оказались никуда негодными, если только урановая слюда не являлась там продуктом вторичного превращения и в глубине не заменялась урановой смоляной рудой. Неизменяющаяся небольшая

добыча урана (с 1909 г. всего 10 *г* R=30 *т* U) производится на Мадагаскаре, где руды залегают в пегматитах.

Урановое месторождение Луивиши в Катанга открыто только несколько лет назад. К сожалению по настоящее время мы еще очень мало знаем о парагенетическом местоположении этого месторождения, так как горные разработки производятся пока только в верхних частях зоны окисления. Жилы этого месторождения достигают мощности только в 30 *см*, но они чрезвычайно богаты. Неотобранная руда содержит 3% урана, что для урановых месторождений представляет очень большую величину. Концентраты в этом случае должны содержать 0,1—0,175 *г* на 1 *т* радия; это составляло бы 30—52% урана. Продукты зоны окисления, которые вскрываются значительно легче уранова-смоляной руды, разрабатываются исключительно открытыми разработками, и потери радия, достигающие например в Иоахимстале 20% аналитической величины, незначительны. Несмотря на огромные расходы, связанные с перевозкой на протяжении 2000 миль речным, морским и железнодорожным транспортом до радиевой фабрики в Олэне, близ Антверпена, цена на радий благодаря разработке этих руд упала с 120 долл. на 70 долл. за 1 *мг*. Запасы этого нового месторождения еще не поддаются учету. Во всяком случае они во много раз превышают запасы Иоахимсталя, а также превосходят общий запас всех низкопроцентных, но очень распространенных карнотитовых руд.

Наряду с различными многочисленными содержащими уран гидроокисями, которые являются в большинстве случаев гелями, не имеющими определенной химической формулы, около Казоло, недалеко от Луивиши, имеется месторождение, в котором в виде главной руды встречается казолит, неизвестный еще до сих пор вторичный урановый силикат.

Карнотитовые песчаники в Колорадо[1] до открытия конгломератовых месторождений в течение приблизительно 10 лет играли главную роль среди производителей радия, несмотря на то, что эти руды очень бедны и не поддаются искусственному обогащению. В этих рудах содержание U_3O_8 редко достигает 3%. Низшим пределом рентабельности разработок считается содержание U_3O_8 в 1,5%, но наряду с этим минералом в руде содержится еще 5% V_2O_5, благодаря чему эта руда и является хорошей ванадиевой рудой. Карнотит встречается в песчаниках юрской и меловой формаций и образует в них, особенно в двух определеных зонах, линзообразные прожилки мощностью приблизительно в 1,5 *м*. В пропитанных таким путем песчаниках часто встречаются растительные остатки, превратившиеся в уголь. Эти остатки вероятно или вызывали выпадение минерала или по крайней мере способствовали выпадению. Карнотит залегает в виде небольших пластинчатых образований по швам пластов или в виде неправильных гнезд и оруденелых древесных остатков. Образование его несомненно произошло вследствие концентрации содержавшегося раньше в песчанике в распыленном виде урана и ванадия. Образовался ли этот первичный карнотит сингенетически одновременно с песчаником, или

[1] E. S. Bastin. Geology of the Pitchblende Ores of Colorado. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 90 A, 1914.

же был эпигенетически введен в него растворами, до настоящего времени выяснить не удалось. Весьма вероятно, что здесь, как и во всех осадочных породах засушливого климата, образование карнотита связано с растворами выветривания, принесшими рудные элементы извне. Запасы этой руды оцениваются различно. Наименьшая величина 200 *г* Ra конечно слишком мала, а наивысшая в 900 *г* Ra—быть может и слишком высока.

Содержащие урановo-смоляную руду жилы Иоахимсталя[1] расположены на чешском южном склоне Рудных гор в нескольких километрах к северу от Карлсбада. До открытия карнотитовых песчаников и конгломератовых месторождений они являлись самыми главными месторождениями радия во всем мире. Первоначально горные разработки были открыты там для добычи серебра. До конца прошлого столетия эти разработки руд бедных свинцом и серебром при потреблении добываемого там попутно урана одной урановокрасочной фабрикой влачили довольно жалкое существование. Радий попадал в отбросы, которые раньше выкидывались и которые в настоящее время составляют всю ценность этой руды. В них-то, как известно, и открыли супруги Кюри впервые элемент «радий». Вскрыто много отдельных жил, но далеко не все из них содержат уран. Главную массу руды в количественном отношении составляют серебро, кобальт и никелевые руды. Эти жилы состоят в близком родстве с упомянутыми нами на стр. 198 никелево-кобальтовыми висмутовыми жилами, расположенными недалеко от них к северу в районе Шнееберга. Жильной породой являются здесь главным образом карбонаты (Ca—Mg—Fe). Вокруг участков урановой руды все карбонаты очень своеобразно окрашены в красный цвет, что несомненно вызывается радиоактивным действием урановой руды. Урановая смоляная руда распределена неравномерно, но залегает в отдельных ветвях и линзах. Иногда и прилегающие сланцы пронизаны урановo-смоляной рудой, которая попала туда из трещин. Урановые руды среди сернистых и мышьяково-сернистых руд представляют собой ярко выраженную более глубокую зону первичных руд. Другими словами они залегают вблизи к скрытой в недрах земли интрузии, которая дальше на запад выступает на земную поверхность в виде гранита.

Руда очень бедна. При разработке довольствуются уже содержанием 1% U_3O_8, так как высокий удельный вес этих руд допускает искусственное получение концентратов, содержащих 50% U_3O_8. По вычислениям Петрачека[2] запасы радия в Иоахимстале составляют 130 *г*. Совершенно аналогичные условия существуют и в значительно меньшем месторождении по эту сторону германской границы, около Иоганн-Георгенштадта в Саксонии.

Месторождения радия в Тюя-Муюне открыты только в последнее время. Месторождение это расположено в восточном Туркестане, в Ферганской области на высоте 1 400 *м* над уровнем моря. Руды образуют здесь в девонском известняке ветви, прожилки и метасоматические замещения одной породы другой. Вблизи на

[1] M. Kraus. Das staatliche Uranpecherzbergbaurevier bei St. Ioachimsthal. «Bergbau und Hütte», H. 1—10, 1916.

[2] W. Petrascheck. Die nutzbaren Radiumvorräte der Erde. Österr. Geol. Reichsanstalt, 45, 1915.

большом пространстве залегают битуминозные и угольные пласты, которые можно считать родиной первоначально мелко распыленной урановой и ванадиевой руд. Возможно, что именно из них вадозная грунтовая вода и растворила эти элементы, которые впоследствии вновь выпали в известняке. Однако не исключается возможность и термального гидрометасоматоза. Главной рудой является «тюямаюнит», совершенно аналогичный карнотиту—кальциево-урановой соли ванадиевой кислоты $CaO_{22}\ UO_3\ V_2O_5$. В виде чистой урановой соли ванадиевой кислоты встречается ферганит, содержащий 77% U_3O_8 и 17% V_2O_5. Кроме того тут же встречается и содержащийся в карнотитовом песчанике фольбортит, т. е. Ba-Ca-Cu-соль ванадиевой кислоты. Невыявленные еще окончательно запасы руд исчисляются в 60 *m* урана (=20 *г* Ra), в 90 *m* ванадия и в 120 *m* Cu. Так как эти металлы содержатся, как говорят, в 5 000 *m* сырой руды, то руда должна содержать 1,3% U_3O_8, 3,2% V_2O_5 и 2,4% Cu.

Район Гуарда на северной границе Португалии является рудным районом богатых кварцем пегматитов, на небольшое расстояние простирающихся через границу вплоть до Испании. Между ними встречаются олово-вольфрамовые рудные жилы, похожие на пегматит. Из гранита они переходят в прилегающие сланцы. Мощность обыкновенно равна 0,5—1 *м*.

Урановая руда состоит исключительно из урановой слюды, перемешанной по краям жилы каолинизированной породой. Руды эти легко разлагаются химическим путем и потому оправдывают разработку даже при содержании 0,3—0,5% U_3O_8. Общий запас радия составляет приблизительно 30 *г* (=90 *m* урана). Из этого запаса пока добыта $^1/_3$

Урановые руды в оловянных жилах Корнуэлла встречаются преимущественно в верхних, богатых сернистой медной рудой, зонах. После открытия радия в ураново-смоляной руде были вновь открыты давно уже заброшенные медно-оловянные рудники. Производство было очень невелико, и исчисляемые запасы радия в 25 *г* несомненно преувеличены.

Полностью охватить развитие радиевой промышленности очень трудно. Она составляла:

1909 г.	0,95 *г*	(=2,85 *m* U)
1910 »	1,7 »	(=5,1 » »), в среднем постепенно повышаясь
1911—1914 гг. по	2 »	(=6 » »)
1915 г.	4,5 »	(=13,5 » »)

До этого времени центр тяжести находился еще в Иоахимстале: 1916—1919 гг. по 17 *г* (51 *m* U). К этому времени началась в Америке добыча радия из карнотитовых песчаников и в Париже из района Гуарда и Корнуэлле:

1920—1921 гг. по	33 *г*	(= 99 » »)	
1922—1923 » »	27 »	(= 81 » »)	Сюда включены и руды Конго
1924—1927 » »	36 »	(=108 » »)	Почти исключительно переработанные в Оолене, близ Амстердама, руды из Конго

В Иоахимстале с 1909 по 1924 гг. было добыто всего 24 *г* радия, и таким образом в современной промышленности радия Иоахим-

сталь отошел на последний план. Годовое потребление радия исчисляется в 25 *г*, из которых 4—5 *г* идут на изготовление светящихся красок, а остальное количество идет на медицинские цели.

2. Торий

Геохимия тория[1] родственна геохимии урана, но для руд тория центр тяжести лежит в пегматитовой фазе остаточной кристаллизации. Кроме того магмы, пегматиты которых содержат торий, обычно относятся к немного более основным породам, чем граниты с пегматитами, с гидротермальными выделениями которых связан уран. Торий содержится главным образом в пегматитах нефелиновых сиенитов и олигоклазовых гранитов. Впервые торий был открыт в минералах сиенитовых пегматитов в Норвегии.

Главнейшими минералами тория являются торит, торианит и монацит. Торит является силикатом тория $ThSiO_4$ и изоморфен с цирконом $ZrSiO_4$. Торианит является ториево-урановой окисью. Этот минерал есть промежуточная ступень между ториевыми и урановыми рудами, как то мы уже видели при описании залегающих в пегматитоподобных жилах золотых урановых руд в Пильбарите. Монацит представляет собой содержащий торий фосфат церия $(CeTh)PO_4$. Анализы по большей части показывают 8—10% ThO_2 и 60% Ce_2O_3, из которых обыкновенно значительная часть заменена Zr_2O_3. Совместное залегание Ce и Th в изоморфной смеси их фосфатов вызвано сжатием кислых солей лантана, почти сравнявшим объемы атомов обоих элементов (1,02Å). В общем химический состав ториевых руд проще состава урановых руд (силикат, окись, фосфат), но значительно усложняется изоморфной примесью различных редких земельных металлов.

Торий встречается еще и в содержащих оловянную руду пегматитах. Так например в соединении с плавиковым шпатом он содержится в пегматитовых жилах оловянной руды в южной Африке. В гидротермальной и даже пневмагидатогенной фазах настоящие руды церия и тория не встречаются. Иногда в незначительном количестве встречается торий урановых руд. Часто гидротермальная урановая смоляная руда кобальто-висмутовых жил не содержит совершенно тория.

Разложение ториевых руд атмосферилиями весьма незначительно. При выветривании торий поглощает по общему правилу немного воды и его оранжево-желтая окраска и блеск заменяются матовой буро-желтой окраской («фангитовое ядро» в торите). Дальнейшего изменения однако не происходит. Переход магматогенного месторождения в осадочное совершается поэтому только механическим путем. Мы нигде не встречаем вторичного выделения соединений тория: ни в пористых песчаниках или известняках, ни в месторождениях урана карнотитового песчаника или в Тюя Маюне. Зато чаще встречаются руды тория в виде россыпных месторождений, чего никогда не бывает с ураном.

---

[1] Vgl. Krusch-Berg. Thoriumerze in Dammer-Tietze. Die nutzbaren Mineralien, 2. Aufl., Bd. I, S. 545.

2. Графит. Годовая мировая добыча графита равняется приблизительно 120 000 *т*. Больше всего 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 можно с уверенностью сказать, что они произошли под влиянием метаморфизма очень древних угольных пластов, так как залегают в высокометаморфных слюдистых сланцах то в виде антиклинальных, то в виде синклинальных пластов. Такое происхождение оспаривается в отношении месторождений Баварского Леса. Здесь мы имеем дело с кристаллической гнейсовой породой с большим содержанием графита, пронизанной гранитом и являющейся таким образом сильно метаморфизованной. Можно спорить, произошла ли эта горная порода под влиянием полной перекристаллизиции богатых углеродом отложений, или под влиянием пневматолитического привноса углерода, первоначально в породе не содержащегося [1]. Автор присоединяется к первому мнению, допускающему единообразное образование всех месторождений графита «Богемского массива». Пассауский графит оправдывает разработку только там, где графитовый гнейс сильно разложен и каолинизирован, благодаря чему рыхлая порода легко размельчается, и графит в виде пленок (флинцовый графит) или в виде мелкого или может быть отделен промывкой от вмещающей породы.

Среднеевропейский графит не отличается особо высоким качеством. Еще недавно только цейлонский графит считался хорошим товаром. Этот графит залегает в виде жил в районе очень древних кристаллических сланцев вместе с пегматитами. За последнее время эти месторождения превзойдены Мадагаскарским месторождением. В 1925 г. оба эти месторождения были еще равнозначны, и в каждом из них добывалось по 13% всей мировой добычи графита. Мадагаскарские графитовые месторождения в этом отношении похожи на месторождения Баварского Леса, что в обоих этих местах графит вымыт водой из основательно выветрелого (здесь латеритизированного) графитового гнейса. Однако качество мадагаскарского графита выше, товар после промывки получается чище и крупнее, чем в Пассау.

Большую будущность имеют Туруханские графитовые месторождения на нижнем течении Енисея. Мощные угольные пласты верхнеюрского возраста переходят здесь в контактовом районе в правильно напластованные сплошные слои очень чистого графита. Еще более высококачественные графиты СССР—Алиберовские (саяны). Совершенно аналогичны с ними графитовые месторождения Санта-Мария в мексиканском штате Сонора. Эти месторождения состоят из семи равномерных графитовых слоев и за последнее время все больше и больше овладевают американским рынком.

Менее значительные месторождения разбросаны по всему свету и почти все разрабатываются.

Приблизительно 35% добываемого графита идет на изготовление плавильных тиглей, 30% на печную политуру и на предохраняю-

---

[1] E. Kaiser. Entstehung der Passauer Graphitlagerstätten. Geol. Rundsch. **13**, 321.

щую от ржавчины окраску, 18% на смазочные средства, 13% на изготовление черных красок всех видов и 4% на карандаши.

3. Уголь. Рамки настоящей книги не позволяют нам дать описание угольных месторождений всего света. Законы углеобразования в смысле седиментации были нами уже описаны на стр. 96 и основные положения процесса углеобразования даны на стр. 300.

Здесь необходимо указать только еще раз на существующую связь между углеобразованием и горообразованием, состоящую несомненно в том, что интенсивное углеобразование (в Европе почти исключительно верхний карбон каменноугольной формации, а третичный период—буроугольной формации) следует непосредственно за большими горообразованиями или даже происходит одновременно с ними в предгориях горных складкообразований. Причину такой закономерности одни видят в том, что горообразование было связано с периодом сильной вулканической деятельности, а эта последняя—с сильными эксгаляциями углекислоты. Повышенное содержание углекислоты в воздухе должно было вызвать особенно интенсивную растительную жизнь. Другие же считают, что горообразование вызвало сильную эрозию и вместе с тем широко простирающиеся обнажения, с одной стороны, и наносы девственных пород, с другой стороны. По всей вероятности в процессе горообразования оба эти фактора действовали совместно. Верно то, что где только прочие условия благоприятствовали углеобразованию, там всегда оказывалась и возможность к образованию угольных пластов.

Более значительные угольные районы, охватывающие целые страны и претендующие на мировое промышленное значение:

1. Угольный район в предгорьях Европейской варисцийской горной дуги, тянущейся от Англии через Бельгию, Северную Францию, Рейнскую область, Вестфалию до Верхней Силезии между Гаммом и Оппельном, размыт или опустился на большую глубину.

2. Угольный район в предгорьях Alleghanies, в особенности в юго-западной его части и в северо-восточной.

3. Угольный район в юго-восточных предгорьях Африканского массива, главным образом в Натале.

4. Угольный район в восточной части Австралийского массива.

5. Китайский угольный район на востоке среднеазиатских гор.

6. Угольный район на севере Южносибирского массива в районе Лены и Енисея.

Все эти большие районы представляют собой однородные параллельные напластования угля. Между ними имеются сотни менее значительных месторождений, часть которых представляет собой отдельные бассейны, а часть вторично разрушенные параллельные угольные зоны.

Значение этих районов и способ использования угля видны из таблицы на стр. 307[1].

4. Нефть. Описать кратко мировые месторождения нефти еще труднее, чем описать мировые угольные месторождения. В географическом и стратиграфическом отношениях они распространены еще шире. Нефть встречается во всех решительно формациях, начиная с кембрийской и нижнесилурийской и до третичной. Не содержат нефть

[1] The Coal resources of the World. Int.Geol. Congr., 1912. Toronto, 1913.

только большие кристаллические массивы, Фенноскандский и Канадский щиты и Средний вплоть до Южноафриканского массива. В больших складчатых горах очень редко встречаются нефтяные месторождения и то только на очень небольших участках. Это совершенно понятно, так как в сильно складчатых горах все битумы, если они только вообще могут превратиться в жидкое состояние, должны были утечь. С другой стороны, для образования месторождений нефти неблагоприятны и совершенно не имеющие складок равнины. В них не имеется нефтяных линий пересечения непроницаемых пластов, под которыми могла бы скопиться нефть в значительном количестве. Наиболее благоприятными для образования нефтяных месторождений являются неметаморфизированные отложения в предгорьях больших молодых областей складкообразования и наконец в отложениях, пронизанных соляными штоками. Иногда, хотя и редко, такую же роль, что и соляные штоки, играют и молодые вулканические извержения (см. стр. 302).

	Добыча 1913 г. в млн. *т*	Добыча 1927 г. в млн. *т*		Запасы 1914 [5] г. в млн. *т*		Запасы угля на 1 чел. в *т*
САСШ . . .	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 [6]	444
	—		—	Теперь прибл.	20	
СССР.	30		32		60 [7]	441
Бельгия. . . .	22		28		11	1 468
	—	Голландия	9		4	725
Австро-Венгрия	17	Чехо-Словакия	20	Австро-Венгрия	59	1 153
	—	Польша [4]	28	Теперь	201	
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 [8]	12		58	

Способ утилизации угля (цифры для 1927 г. в %):

1. Коксование (т. е. главным образом металлургия)	32,4
2. Железные дороги и пароходство	13,1
3. Местный сбыт (отопление и мелкие машины)	10,9
4. Горные разработки (не считая п. 5 и металлургия кроме пункта 1)	9,2
5. Собственное потребление угольных рудников	8,8
6. Газовые заводы.	5,4
7. Керамика, кирпичные заводы, обжигание извести. . . .	4,5
8. Текстильная промышленность, бумажная и др.	4,5
9. Электрические и водопроводные станции	3,7
10. Прочая промышленность (кроме пп. 8, 9, 11, 12)	3,2
11. Винокурение, пивоварение, сахарные заводы	2,2
12. Химическая промышленность.	2,1
	100

Самая крупная нефтяная промышленность уже в течение нескольких десятилетий развита в Соединенных штатах Северной Америки. Там имеется 5 нефтеносных участков. Размер их добычи виден из нижеприведенных данных для 1926 г. в миллионах баррелей (1 баррель равна 159 *л*).

Средняя часть штатов (425), Средний Техас, восточный Канзас, Оклагома.

Калифорния (221), южная часть штата.

Золотое побережье (60), южный Техас и Луизиана.

Роки-Монтэн (38), Колорадо, Виоминг, Монтана.

Восточные штаты (27), Пенсильвания (древнейшее место добычи нефти в больших размерах), Виргиния, Тенесси.

Внутриматериковые участки и участки восточных штатов относятся к очень обширным осадочным бассейнам, покрывающим средние и южные Соединенные штаты. Большая часть района Роки-Монтэн и Калифорнийский район расположены в меньших бассейнах третичной формации, вклинивающихся между гнездообразно расположенных складок Западноамериканских гор. Участки побережья морского залива тесно связаны с куполообразными соляными залежами, встречающимися в большом количестве (по настоящее время их известно 63) в мезозойских и третичных отложениях.

По количеству добываемой нефти (1926 г.) на первом месте стоит Мексика (90 млн. баррелей), нефтяные месторождения которой связаны с нарушениями осадочных пород в результате вулканической деятельности. Северный район расположен немного западнее Тампико, а западный немного западнее Тукспама (оба района являются гаванями Мексиканского залива).

Второе место по добыче нефти занимает СССР (63 млн. баррелей). Главнейшие месторождения СССР расположены в предгорьях Кавказа. На востоке, на Апшеронском полуострове, лежит город Баку с его доисторическими «огнями» нефтяного газа. На северном побережье Каспийского моря лежит расцветающее теперь месторождение района Эмбы (Эмбанефть). Далеко позади СССР идут Венецуэла (37 млн. баррелей) и Персия (38 млн. баррелей). В обеих этих странах нефть добывается в обширных участках, сложенных третичными отложениями—в Венецуэле между осями складок у северного склона Анд, а в Персии в мульдообразном осадочном бассейне у южного внутриматерикового склона Иранских гор. К западу эти месторождения проходят севернее Багдада и вблизи Моссула идут по направлению простирания пластов, в то время как на востоке в Пенджабе, в Индии, такие же условия напластования встречаются в аналогичных отложениях третичной формации.

Для Европы большое значение имеют румынские и польские районы. В Румынии в 1926 г. было добыто 23 млн. баррелей, в Польше—6 млн. Месторождения обеих этих стран связаны с предгорьями Карпат. Перекрытие складок и перекрывание пластов, связанных в Румынии с большими соляными залежами, определяют здесь тектонический характер строения недр.

Нефтеносные районы Индийской горной цепи тянутся от Ассама и Бурмы (в Британской Индии добывается 8 млн. баррелей) и от Нидерландской Индии (21 млн. баррелей) до Саравака на Борнео (5 млн.

баррелей). В Южной Америке—в Перу добывается 11 млн., в Аргентине 8 млн., в быстро расцветающей Колумбии 6—7 млн. и в Тринидаде 5 млн. баррелей.

Германская нефтяная промышленность добывает только 0,6 млн. баррелей или 95 млн. *л* нефти в год. Германский нефтеносный район простирается по обоим соляным штокам от Гениксена на юг и от Штейнфёрда на запад от Целлэ. В первом соляном штоке нефтеносные пласты расположены вдоль западной границы близ Обергагена, а в последнем в северо-восточной границе близ Витце. Старейший, теперь заброшенный, нефтяной участок Ельгейм и Ельсбург-Обергский нефтяной участок значительно меньших размеров и один из них залегает в 8 *км* севернее, а другой в 8 *км* южнее Пайне.

3. Кремний

Геохимия кремния ввиду колоссального распространения этого элемента очень проста. Во многих метеоритах мы можем обнаружить присутствие кремния не только в виде примеси силикатов, но и в чисто железных метеоритах. Он встречается в метеоритах в виде кремнистого железа и с всегда содержащимся в метеоритах карбидом железа и в виде углеродистого кремния (названного минералом мойсонит). Таким образом мы уверенно можем сказать, что небольшое количество кремния содержится и в железном ядре земного шара. Максимальное обнаруженное до настоящего времени содержание кремния в метеоритах составляет 1,4% (метеорит Питтс) и 0,68% (метеорит Аграм). Среднее же его содержание в метеоритах значительно ниже. Мы можем считать, что в железном ядре содержится Si не больше 0,1%, а вероятно даже значительно меньше.

В окислосульфидной оболочке Si несомненно содержится в виде силикатов. Мы ведь даже знаем железные метеориты с вкрапленными в них силикатами. Таким образом и значительная часть окиси окислосульфидной оболочки будет представлена в виде SiO_2 или высокоосновного силиката. Никакой склонностью к сере кремний не обладает, он не халкофилен в смысле Гольдшмидта.

В верхней земной коре кремний наряду с кислородом занимает преобладающее место Si+O (в большинстве случаев SiO_2 или соответствующие этому ангидриду кислоты) составляют 75% известной нам земной коры. На более значительной глубине преобладают ортосиликаты, и вследствие этого в этой зоне земли содержится относительно меньше кремнекислоты. Однако и в эклогите содержится SiO_2 больше 50%. В гранитных горных породах SiO_2 повышается до 80% и даже больше.

Кремний является главным элементом как первичной, главной, так и остаточной кристаллизаций. Однако при образовании этих трех диференциационных фаз наблюдается закономерное увеличение содержания кремнекислоты. В первичной кристаллизации мы встречаем еще много несиликатов. сульфидов, алюминатов, окисей (Fe_3O_4, $FeTiO_3$, $FeCr_2O_4$ и т. д.). Между силикатами встречаются почти всегда и ортосиликаты, а именно оливин $(FeMg)_2SiO_4$. Главная кристаллизация является родиной метасиликатов. По мере увеличения диференциации в смысле образования остаточных магм все больше и больше выступают

соединения, которые вместе с SiO_2 можно считать метасиликатами (точно так же, как метасиликаты можно считать ортосиликатами $+ SiO_2$: $2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + SiO_2$).

П. Ниггли обращал особое внимание на эту увеличивающуюся степень окремнения магматически образовавшихся силикатов и соответственно с этим пишет формулы минералов, как например нефелин $NaAlSiO_4$, джадеит $NaAlSiO_4SiO_2$, альбит $NaAlSiO_42SiO_2$ или факелит $KAlSiO_4$, лейцит $KAlSiO_4SiO_2$, ортоклаз $KAlSiO_42SiO_2$ и т. д. Когда содержание в магме кремнекислоты благодаря пространственному отделению ортосиликатов повышается в большей степени, чем ее могут поглотить при окремнении имеющиеся в магме силикатные молекулы, то начинает выделяться свободная кремнекислота в форме минерала кварца (при более быстром охлаждении и тридимит). Это выделение свободной кремнекислоты начинается до достижения стадии действительно остаточной кристаллизации. Образование гранитов и кварцевых диоритов мы должны отнести еще к стадии главной кристаллизации.

Остаточная кристаллизация почти всегда вызывает выделение свободной кремнекислоты. Только когда кремнекислота выделяется во время конечной фазы кристаллизации уже диференцированных магм, образуются пегматиты, не содержащие кварца. Большая часть пневматолитических и гидротермальных остаточных растворов магмы вызывает образование кварцевых или очень богатых кварцем минеральных месторождений (золото-кварцевые рудные жилы, турмалино-медные жилы с преобладанием кварца, кварц в виде главной жильной массы большинства жил свинцового блеска и цинковой обманки и т. д.). Если образуются действительно не содержащие кварца баритовые или карбонатовые жилы, то они всегда апомагматичны. Мы можем считать, что они только потому не содержат кварца, что на большой глубине из их растворов выкристаллизовалась вся кремнекислота. Нормальные пегматиты, не содержащие важных в промышленном отношении добавочных элементов, обыкновенно в стороне от основной магмы переходят в гидротермальные жилы чистого кварца. Гидротермальные кварцевые жилы настолько распространены, что на них не стоит останавливаться. Мы можем считать, что по крайней мере $^3/_4$ всех гидротермальных заполнений пустот состоят из чистого кварца. Если богатые кремнекислотой остаточные растворы соприкасаются с известняками, то при достаточно высокой температуре выделяется не кварц, но из карбоната извести и кремнекислоты образуются силикат извести и свободная углекислота.

При выветривании сначала не вся кремнекислота подвергается превращению. При распаде содержащих кварц выветрелых горных пород образуется кварцевый песок. Силикаты гидролизируются. Щелочи образуют в первую очередь растворимые щелочные силикаты. Алюмосиликаты в зависимости от климата (более подробные данные смотри в геохимии Al) образуют при потере всей углекислоты свободные гидраты окиси алюминия (аллит по Гаррассовитцу), а еще чаще при отделении части кремнекислоты алюминиевые гидросиликаты (сиаллит по Гаррассовитцу):

$$2KAlSiO_4 \cdot 2SiO_2 + H_2O = K_2SiO_3 + 3SiO_2 + Al_2(OH)_2\ [SiO_4 \cdot SiO_2].$$

Освобождающаяся кремнекислота обыкновенно бывает сначала кол-

лоидально растворена, но скоро выделяет хлопья и дегидратизируется, вследствие чего в районе выветривания часто наблюдаются явления окремнения. Однажды дегидратизированная кремнекислота становится опять очень стойкой и при механическом распаде подвергшихся окремнению горных пород участвует в образовании кварцевого песка. Недегидратизированная кремнекислота проявляется в разных местах в виде опала, который вскоре превращается в халцедон, а может быть (?) частично опять растворяется. Во всяком случае небольшое количество кремнекислоты остается растворенным в речной воде и уносится в море.

Содержание кремнекислоты в реках колеблется в зависимости от климата и почвенных условий речных районов. В среднем реки содержат $^1/_{100}$ $^0/_0$ растворенного SiO_2[1]. Река св. Лаврентия ежегодно уносит в море 1,5 млн. *т* растворенного SiO_2. В море коллоидальная кремнекислота обыкновенно скоро выпадает на побережье в виде Gaizegestein, а при особых условиях и в виде железосиликатных оолитов (см. стр. 169). Только очень небольшое количество кремнекислоты остается растворенным в виде силиката железа и выпадает дальше в виде глауконита (при адсорбции калия). Небольшие количества кремнекислоты служат планктону для создания кремневого панцыря. Эта кремнекислота выделяется потом в виде рыхлого кремнезема, состоящего из панцырей диатомей.

Нужно помнить, что кремнекислота заносится в океан не только реками. Подводные вулканические извержения местами несут непосредственно в море огромные количества кремнекислоты. Именно эта местная концентрация кремнекислоты повидимому в высшей степени содействует размножению выделяющих кремнекислоту организмов и вызывает массовое нарождение диатомей и других животных, имеющих кремневый панцырь или скелет. Таким образом многие, состоящие из панцырей диатомей, отложения можно рассматривать с точки зрения Ниггли[2] как геохимические отложения, вызванные вулканическим действием.

Твердость и стойкость кварца обусловливают, что при переносе и механическом отложении кремнекислота почти всегда остается в несколько более грубых продуктах обогащения. Это очень ясно проявляется в содержании кремнекислоты в трех классах осадочных пород: в песчанике с 78$^0/_0$ SiO_2; в сланцах (силикаты, особенно каолин) 58$^0/_0$; в известняке 5$^0/_0$. Если очень глубокое выветривание гидролизировало все силикаты, то вследствие высокой дисперсности в отношении седиментации образующихся при этом каолиновых и аллофановых глин в форме зерен остаются только кварц и некоторые неразлагающиеся тяжелые минералы (циркон, монацит, титановая руда, рутил). Последние благодаря своему тяжелому удельному весу задерживаются во время переноса породы и таким образом в форланде третичных сильно выветрелых сглаженных поверхностей 99,5$^0/_0$ и больше кварцевых песков цементируются SiO_2. Такие чистые кварцевые пески являются весьма важным сырьем для стекольной промышленности.

[1] Moore u. Maynard. Solution and precipitation of iron and silica. Econ. Geol., p. 380, 1929.

[2] P. Niggli. Versuch einer Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten, Abh. z. pr. Geol., Bd. I, 1925.

О месторождениях кремния говорить не приходится. Технического сырья, получающего вследствие содержащегося в нем кремния или силикатов ценные свойства, имеется множество. Строительный песчаник, мостовой камень, баластный камень, формовочный песок, песок для изготовления извести и бетона, инфузорная земля и т. д.

При изготовлении определенных химических соединений SiO_2 добавляется только для изготовления кремнистого железа, цемента и стекла. Необходимое для изготовления кремнистого железа количество кремния содержится обыкновенно в самой руде: если же этого нет, то можно применить для этой цели любое, содержащее кремний, вещество. То же самое относится и к цементу. Если в цементной извести содержится недостаточно SiO_2, то приходится его добавлять, причем охотнее всего берут для этой цели глинистый сланец. Это объясняется тем, что такой флюс должен быть хорошо размолот, а кварц размалывается с большим трудом; кроме того кварц может вступать в реакцию с известью только при очень высокой температуре.

Только стекольная промышленность нуждается в очень чистых кремневых месторождениях. Охотнее всего в этой промышленности используются вышеупомянутые нами чистые кварцевые пески. Где имеются годные для производства стекол пески, строятся стекольные заводы. Прежде в стекольной промышленности применялся и добываемый из каменоломен кварц «флинц». Если требуется исключительно высокоценный надежный материал, стекольные заводы (в виде добавочного материала и фарфоровые фабрики) выписывают и теперь еще самый чистый кварц. Из Швеции экспортируется большое количество этого материала. Для этого обычно разрабатываются кварцевые жилы, залегающие на границе очень богатых кварцем пегматитов и горячих гидротермальных образований. Такие кварцы по большей части крупнозернисты и поддаются ручному способу очистки от загрязнений чуждыми минералами и обломками окружающей породы.

4. Азот

Геохимия азота чрезвычайно проста. Это безусловно атмофильный элемент и вследствие его химической индиференции 99% его общего количества находится в несвязанном состоянии. В железном ядре и в окислосульфидной оболочке он не содержится. Азот, следы которого встречаются иногда в метеоритах, вероятно поглощен ими во время полета через атмосферу. Неоднократно удавалось обнаружить присутствие азота в вулканических выделениях. Но и здесь этот газ несомненно попал из вырывающегося вместе с выделениями воздуха или же из органических битуминозных веществ, залегающих в пробитых вулканической магмой отложениях. Ископаемый органический азот содержится в разном количестве в угольных породах. Возможно, что и в образовавшихся на чистом воздухе отложениях азот остается поглощенным в виде остатка «ископаемой атмосферы», иногда подобно нефтяному газу концентрируется под непроницаемыми пластами. Быть может именно таким образом и можно объяснить присутствие азота, встречающегося иногда под медным сланцем у верхней кромки красного лежня. В атмосфере азот содержится по всей вероятно-

сти только до высоты 100 *км* и заменяется выше водородом, гелием, а может быть и геокорониум (см. стр. 8).

Атмосферный кислород немного более 10 лет назад не применялся еще в виде технического сырья. Как известно, только недавно научились синтетически восстанавливать азотистые соединения при помощи сильных электрических разрядов. Уже давно, в течение нескольких десятилетий, умеют использовать в виде сырья содержащийся в угле азот, получая при коксовании угля в виде побочного продукта сульфат аммония. Довольно много азота содержится и в большинстве сортов нефти. В Калифорнии процент содержания азота в нефти доходит до 2,75%. С тех пор, как узнали цену искусственных азотных удобрений, в виде естественного азотного удобрения добывается только одна селитра. Месторождения селитры едва ли можно относить к литосфере. Известковая селитра, очень редкая магниевая селитра и большая часть калиевой селитры встречаются только непосредственно на поверхности скал в виде мелких кристаллических выцветов. Селитровая кислота образовалась в этих месторождениях главным образом из окисления не содержащих азота органических соединений. Растворенные дождевой водой попавшие в почву нитраты немедленно поглощаются растительностью для построения органических соединений. То же самое относится и к следам селитровой кислоты, которые, как известно, образуются в атмосфере из $N+O$ во время ударов молнии. Все сорта селитры не только легко растворимы, но и гигроскопичны. Поэтому само собой понятно, что месторождения селитры могут сохраняться только в исключительно засушливых районах, совершенно лишенных какой бы то ни было растительности. Это вполне подтверждается и природой. Иногда, правда, образуются в значительном количество селитренные корки и в сырых районах, но только тогда, когда среди года наступают продолжающиеся несколько месяцев засухи и только в том случае, если налицо имеется большое количество гниющих органических веществ, которые при разложении белковых веществ могут выделять аммиак, благодаря окислению которого образуется селитровая кислота. Таковы селитровые болота в Венгрии, по краям которых во время засухи осаждается селитровая корка с высоким содержанием нитратов, и селитровые почвы Индии[1], из которых выщелачивают богатую нитратами соль. Конечно естественная селитра всегда бывает сильно загрязнена поваренной солью, а почти всегда и сульфатами. Как известно, в XVIII столетии вызывали искусственные образования селитры в так называемых селитренных плантациях. Для этого брали гниющие органические вещества и к ним добавляли известь или щелочь.

Единственными во всем мире, имеющими и теперь еще важное промышленное значение, месторождениями являются натриевоселитренные месторождения в Чили. Они тянутся в засушливом бассейне паралелльно побережью, между прибрежными Кордильерами и Высокими Кордильерами от 19 до 26° широты и залегают в самом пустынном районе всего земного шара, главным образом по восточным склонам прибрежных Кордильер, в сухом горном районе, защищенном от сырых океанских ветров. В отложениях, содержащих селитру,

[1] D a m m e r, Chemische Technologie der Neuzeit, 2. Aufl., 3, 159.

следы влажности обнаруживаются только в глубине, непосредственно под богатой селитренной зоной (сырая натриевая селитра). Таким образом селитра сконцентрирована около поверхности зеркала грунтовых вод, если только можно назвать грунтовыми водами чрезвычайно слабую влажность нижних, залегающих в глубине частей. Верхняя зона сырой натриевой селитры представляет собой совершенно сцементированный солями горный щебень. Она расположена там, где количество испарившейся воды больше, чем количество воды, поднятой силой капиллярности снизу. Над этой зоной залегает содержащая немного солей так называемая «костра», сухой черный щебень мощностью до 8 *м*, а над ним слой земляной пыли мощностью в 20—40 *см*. В глубине долин нет залежей селитры. Здесь иногда грунтовые воды поднимаются выше низин земной поверхности и образуют временные соляные озера. После высыхания таких озер по краям их обыкновенно встречается соляная кора, богатая селитрой.

В. Ветцель[1] сумел доказать, что находившийся в пустыне гипс, встречающийся и теперь еще в ангидритизированном виде, после того как климат стал еще суше, выделял сначала глауберит, а под конец и селитру.

До сих пор еще хорошо не известно, почему в этих лишенных растительности и бедных фауной районах азот вызывает образование селитры. Очевидно он скопился там в течение даже для геолога длинных периодов времени, и перемещение растворов к морю происходит настолько медленно, что соль накапливается здесь в порах рыхлого горного щебня. Аррениус[2] высчитал, что в тропиках годичное образование N в виде нитратов на 1 $м^2$ поверхности равно 5 *г*. Только очень большие промежутки времени и очень обширные районы, из которых с обеих сторон просачиваются в расположенный между Анд бассейн растворы выветривания, могут отчасти объяснить происхождение этого крупного месторождения. Склоны окрестных вулканов совершенно не содержат селитры.

Сырая натриевая селитра содержит 35—45% нитратов, только несколько процентов которых обычно состоят из нитрата калия, 15—50% составляют нерастворимые вещества и 10—30% сульфаты и хлориды. Важно и ценно содержание иода. Вредна для удобряемых растений встречающаяся иногда в количестве 1—2% надхлорнокислая соль, подтверждающая наше предположение об исключительно сильном окислении, происходящем в районе выветривания области Анд.

Мировая добыча азотных продуктов, перечисленная на чистый азот, равнялась в 1913 г. 720 000 *т*, а в 1928 г. 1 985 000 *т*, из которых Германия поставляла 780 000 *т* в виде синтетического азота и сульфата аммония и Чили 465 000 *т* в форме селитры. Следовательно запасы азота селитренных залежей в сравнении с запасами азота атмосферы играют теперь только второстепенную роль. В производстве чистого азота в 1927 г. принимали участие сульфат аммония в количестве 50%, чилийская селитра—30%, известковый азот—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 Atacama. II N. Jahrb. f. Min. Beil., Bd. 58 A (Pompeckj-Festschr.), 1927.

[2] См. у G. Linck, Die Kreislaufvorgänge in der Erdgeschichte. Jena 1912.

5. Фосфор

Фосфор в общем сидерофилен. Средняя величина содержания фосфора в метеорном железе по 360 анализам равняется 0,22% P. Это вдвое больше, чем было высчитано Кларком и Вашингтоном для земной коры. В плимутском метеорите содержание фосфора даже повышается до 1,25%. В метеорном железе этот элемент содержится в виде фосфорно-никелевого железа, приблизительно Fe_2NiP, с содержанием кобальта, встречающегося в двух модификациях в виде шрейберзита и рабдита. Таким образом мы можем считать, что бо́льшая часть фосфора сконцентрирована в железном ядре земного шара.

Окислосульфидная оболочка и нижняя часть силикатной оболочки содержат вероятно очень мало фосфора, так как магматически выделенные сульфиды, хром и титаново-железные руды и высокоосновные изверженные породы почти не содержат фосфора (перидотиты и пироксениты содержат в среднем 0,025% P_2O_5).

В мало обогащенных (в смысле остаточной кристаллизации) магмах фосфор содержится так же в большом количестве. Удивительно то, что эти породы содержат тем больше фосфора, чем более основными они являются, и то, что в них обычный для магмы фосфорный минерал апатит $Ca_5Cl(PO_4)_3$ является одним из первых магматических выделений. Если в смысле геохимии апатит и нельзя рассматривать как первичную кристаллизацию, так как он или совсем не встречается или встречается в очень незначительном количестве в числе образованых концентрацией первичной кристаллизации продуктов диференциации, то во всяком случае его надо отнести к первой главной кристализации. По средним величинам, вычисленным Верфом[1], из сотен приведенных в литературе анализов, получаются следующие процентные числа: гранитные породы 0,235; сиениты 0,335; диориты 0,345; габбро 0,401; эссекситы 0,518; тералитовые породы 0,518, нефелиновые, леуцитовые, мелитовые породы 0,930; аплит 0,111; анортозит 0,270; эссекситаплит 0,456.

Характерно, что щелочные породы, если они даже сравнительно бедны кремнекислотой, все-таки значительно богаче фосфатами щелочноизвестковых пород, а непневматолитические остаточные магмы (аплит и т. д.) особенно бедны фосфатами. Если разделить мнение Швантке и считать, что наиболее щелочными магмами являются те магмы, которые не имели полной возможности отщепить легколетучие составные части, тогда как аплиты являются остаточными магмами, которые в виде исключения только бедны легколетучими веществами, то концентрацию фосфора надо искать в породах, из которых отщепилось лишь незначительное количество газов. Тогда этому будет вполне соответствовать и то, что фосфор концентрирован в богатых газом продуктах диференциации—пегматитах всех видов, причем часто бывает в них сконцентрирован во много раз больше, чем содержался в основной магме. Очень высоко содержание фосфора магматически выделенных магнитных железняков в щелочных породах — в апатито-железных рудах типа Кирунавара. Эти железные руды нельзя считать продуктами зейгирования наподобие хромовых и титановых

[1] G. Berg. Die Rolle des Phosphors im Mineralreich, Arch. f. Lag.-Forsch. (Preuss. Geol. Landesanst.), H. 28, 1922.

железных руд. Разложенная в жидком виде железорудная магма была, наоборот, богата легколетучими составными частями и потому более приближается к остаточным щелочам, чем к вновь расплавленным в глубине первичным кристаллизациям.

Если мы говорим о содержании фосфора в изверженных породах, то мы вправе без дальнейших объяснений исходить из содержащегося в них количества апатитов, так как 95% всего находящегося в земле фосфора находится в связанном виде в апатитах, содержащихся в большом количестве во всех изверженных породах. В некоторых особенно богатых элементами редких земель гранитах вместо и наряду с апатитами встречаются фосфаты тяжелых шпатов (в особенности Ce-Th фосфаты, монацит), которые однако все вместе составляют максимум 1% содержащих фосфор минералов всего земного шара.

В богатых газами остаточных магмах и пневматолитических эксгаляциях, как нами уже сказано выше, фосфор сконцентрирован в большом количестве. Фосфатные пегматиты и пегматиты с фосфатами тяжелых шпатов встречаются часто. В богатых кварцем содержащих олово пегматитах фосфатов встречается очень мало. Знамениты упомянутые уже нами на стр. 289 сиенитовые пегматиты с их фосфатами редких земель, потом выработанные в качестве апатитовых месторождений габбро-пегматиты южной Норвегии и Канады и недавно подробно описанные Ферсманом[1] пегматитообразные нефелино-апатитовые выделения в нефелиновых породах Хибинских тундр.

Необходимо здесь еще упомянуть о марганцево-железных фосфатах, содержащихся в бедных кварцем, но богатых полевым шпатом пегматитах Бёмервальда, например близ Плейштейна. Контактно-пневматолитические апатитовые месторождения редки, но встречаются в большем, стоящем разработки масштабе, например в Канаде. Фосфаты содержатся в и гидротермальных пневматолитических железных образованиях. При высоком содержании лития они содержатся и в богатых кварцем, содержащих оловянную руду жилах. Мы должны здесь напомнить еще о своеобразных жилах амблигонито-оловянных руд Кацереса, описанных Дэрпингаузем[2] (амблигонит—$LiAlPO_4F$). По достижении водой критической температуры весь фосфат окончательно выпадает. Таким образом в чистых гидротермальных жилах и в первую очередь в огромном числе сульфидных рудных жил фосфаты совершенно не встречаются. Интересно то, что если остаточные растворы содержат значительное количество бора, то в них никогда не содержится фосфор. Турмалиновые пегматиты и турмалиново-кварцевые жилы никогда не содержат фосфатов. Повидимому элементы B и P взаимно исключают друг друга.

При выветривании фосфат кальция временно растворяется. Только фосфаты тяжелых шпатов остаются нерастворенными. Вследствие этого существуют монацитовые россыпи, но нет апатитовых россыпей. Растворимость фосфатов кальция имеет большое значение и для роста растений и тем самым и для всего органического мира, так как только благодаря этим растворам растения могут воспринимать фосфаты.

[1] A. Fersmann, Geochemische Wanderung der Elemente. Abh. z. pr. Geol. 18, 1929.

[2] Dörpinghaus. Die Amblygonit-Zinn-Vorkommen von Caceres, Arch. f. Lag.-Forschr. (Preuss. Geol. Landesanst.), H. 16.

Однако растворимость эта очень незначительна. Если бы для улучшения почвы хотели применять в виде удобрения апатит, то результат его действия сказался бы только через много десятилетий. Вследствие этого для удобрения полей применяются легче растворимые суперфосфаты, которые изготовляются из апатита и фосфорита—минерала, по своему составу сходного с апатитом.

Естественный фосфат кальция не только очень трудно растворим (он вообще растворяется только при образовании минимальных количеств щелочей фосфата), но и очень легко вновь выпадает из раствора. Где содержащие фосфат растворы выветривания богатых апатитом пород соприкасаются с известняками и с карбонатами тяжелых металлов, там фосфат очень быстро вновь выпадает. Таким образом железные фосфаты (краурит, вивианит), свинцовые фосфаты (пироморфит) и медные фосфаты (либетенит и др.) образовались у выхода рудных жил очевидно из фосфорной кислоты, которая появилась из поверхностных растворов благодаря содержащемуся в окружающей породе апатиту. По причине таких процессов вторичного выпадения могут образоваться даже небольшие заслуживающие разработки фосфатовые месторождения. Фосфаты Лимбурга на Лане, единственные скромные, заслуживающие разработки, фосфоритные месторождения в Германии, находятся в гнездах у поверхности верхнедевонского известняка вдоль границы с богатым апатитом диабазовым туфом (шальштейн). Характерно, что фосфорит (близ Мудерсгаузена) встречается и внутри этой породы в разложившихся и потому легко доступных химической реакции зонах измельчания. Ярким примером быстрого вторичного выпадения соединений фосфора служит и часто встречаемое образование фосфатов алюминия (варисцит, вавелит) в виде тонких налетов на трещинах богатых глиноземом пород. К этим образованиям при одновременном присутствии меди относится калаит ($CuO\ 3Al_2O\ 2P_2O_5$).

Совершенно понятно, что реки вследствие легкого выпадения фосфатов доносят до океана только очень небольшое количество фосфорной кислоты. В море попадает по большей части только 0,0002—0,0005% фосфата кальция.

Поглощенный растениями и перешедший затем в организм животных фосфор отлагается в определенных местах тела или подвергается обменному разложению во время определенных жизненных процессов. Нет ни одного микроорганизма, не содержащего в себе небольшого количества фосфора. Ведь все белковые вещества, и в особенности протоплазма живых существ, содержат фосфор. В растительном мире особенно много фосфорной кислоты содержится в семенах. Зола корнеплодов содержит 30—59% фосфатов. По вычислениям Фукса и Лаунау [1], годовой сельскохозяйственный урожай всей Франции вместе взятой содержит 300 000 *т* фосфорной кислоты. В животном царстве кости позвоночных животных состоят приблизительно из 60% фосфата, в эмали зубов содержится даже 90% фосфата кальция и 2% фосфата магния. Вследствие этого и встречающиеся в некоторых пещерах залежи костей позвоночных животных ледникового периода могут

[1] Fuchs et de Launay. Traité des gîtes mineraux et métallifères, Paris, 1893.

иногда оказаться полезными месторождениями фосфата. Вещество нервов, в особенности человеческого мозга, исключительно богато фосфором. Все человеческое тело содержит 1,6% P_2O_5. Ежедневно в моче и испражнениях выделяется 6 *г* фосфорной кислоты, что составляет в год 2,19 *кг*, а в течении 70-летней человеческой жизни 3 *ц*. Богата фосфором кровь и в особенности молоко. Также богаты фосфором рога и волосы. Хорошая молочная корова в течение одного летнего пастбищного периода дает в молоке 25 *кг* трехкальциевого фосфата, и взрослый олень накапливает ежегодно в своих рогах 2—2½ *кг* фосфорной кислоты, которую он при сбрасывании рогов отдает неорганическому миру.

Особенно много фосфора содержится в раковых панцырях (6—7% P_2O_5). Так как раки от времени до времени сбрасывают свой панцырь, и низшие ракушковые встречаются в неимоверных количествах, то они геохимически являются очень существенными концентрациями фосфора. Раковины тоже содержат много фосфора, в особенности нежные раковины улиток и цефалопод и неизвестковых брахиопод. Маломощные пласты горных пород, состоящие исключительно из панцырей Lingula, могут быть разрабатываемы как настоящие фосфатные месторождения, как это делается например в Эстляндии. Содержание фосфора в залежах панцырей умерших животных повышается еще и тем, что при разложении белковых веществ в мягких частях тела образуется фосфат аммония, который потом обменно разлагается карбонатами извести, содержащимися в твердых частях тела, повышая этим содержание в них фосфора. На юге Индийского океана известны значительные отложения трепела[1], содержащего фосфор (породы, состоящие главным образом из отложений панцырей диатомей). Трепел скапливается на морском дне в таких местах, где на поверхности моря встречаются холодные и теплые морские течения. В планктоне в этих местах возникает массовое вымирание микроорганизмов, причем миллионы известковопанцырных микроорганизмов погружаются на морское дно и вместе с ними погружаются и миллионы беспанцырных организмов. Содержащийся в теле последних фосфор при содействии фосфата аммония превращает нежные панцыри в псевдоморфозы из фосфорнокислой извести.

Особенно важно то, что животные высшего класса не только накапливают в себе фосфор, но большую часть его вновь выделяют. Ведь известно высокое содержание фосфора в испражнениях, в особенности в помете питающихся живой рыбой птиц. Помет этот на известково-коралловых островах образует ценные залежи гуано. Образующийся в этом гуано фосфат аммония с подстилающей его коралловой известью превращается в фосфат извести. Таким путем возникает фосфорит островов южного моря, который добывается наряду с настоящим гуано в большом количестве. Ископаемые испражнения («копролиты») (Saurier) содержат 50—75% фосфата кальция и 5% фосфата магния. У позвоночных животных особенно богата фосфором моча. Из этого именно вещества и был первоначально получен фосфор.

При механической седиментации, вследствие растворимости, или вернее разлагаемости, фосфата кальция само отложение довольно

[1] Диатомита. Прим.

бедно фосфором. Однако там, где в большом количестве заключены органические остатки, содержание фосфора существенно повышается, и при диагенетическом круговороте раствора небольшое первоначальное содержание фосфора обогащается сборной кристаллизацией. Совершенно не загадочно[1], но вполне естественно, что именно в осадочных породах, несмотря на их исключительную бедность фосфором, встречаются самые крупные и наиболее легко разрабатываемые залежи фосфора. Имеется три сорта осадочных фосфоритов: фосфоритовы желваки, фосфоритовые пласты и Lesedecken из богатых фосфорое органических остатков. Все эти три месторождения переходят однм в другое. Самым распространенным видом являются фосфоритныео желваки. Характерно, что они в своем ядре содержат по большей части органические остатки, которые и дали кристаллические зародыши для концентрации фосфата извести. Если пласты, в которых рассеяны в большом количестве фосфоритовые желваки, лежат вблизи поверхности земли и рыхлы, благодаря чему их легко размельчать и обогащать, то они удобны к разработке. Залежи фосфоритов возникают вследствие того, что целые пласты служат поверхностями для концентрации фосфатовых растворов. Во многих случаях они представляют собой так сказать вытянутые в ряд наподобие жемчужной нити и фосфатовые желваки. Такое залегание наблюдается довольно часто и теперь. Иногда, как например в бельгийском Эсбе[2], фосфатовый пласт возникал метасоматически, (нисходящий метасоматоз), в то время как рыхлый известняк (мел или мергель) с фосфатными желваками выветривался. Сначала вся масса раствора лишается извести, на поверхности земли образуется пласт из осадков, в котором относительно сконцентрированы фосфатовые желваки. При дальнейшем выветривании разлагаются и фосфоритовые желваки, растворы их разложения просачиваются в глубину и вступают там в реакцию с содержащими еще известь породами, покрывая их плотной пленкой вновь образовавшихся фосфоритов. Этот верхний меловой пласт и расположенная над ним зона относительной концентрации не вполне выветрелых фосфоритных желваков оправдывает уже разработку.

Фосфоритовые покровы возникают следующим образом: в иле морского дна концентрируются твердые части морских животных: раковины, зубы акул, позвонки рыб и т. д. Когда морское дно немного поднимается и попадает вследствие этого в район ударов волн, когда оно поднимается выше морского зеркала, образуя плоский остров, или когда наконец морское течение изменяет свое направление и протекает над ранее заиленным местом, то мелкий, не затвердевший еще ил уносится, и твердые составные его части остаются на дне, образуя часто пласты крупного материала мощностью в несколько метров. Такими районами являются часто бывшие ранее закрытыми бухты, лагуны, в которых царствовала оживленная животная жизнь и происходило массовое отмирание занесенных сюда течением животных открытого моря. Если теперь бурями будет уничтожена защитная коса, то лагунный ил смывается, а твердые составные части остаются на месте. Иногда костяной слой не превышает 1—2 *см*. Такой слой на-

[1] Herlinger, l. c.

[2] Cornet. On the upper cretaceous series and phosphate beds in the neighbourhood of Mons. Quart. Journ. Geol. Soc. 42, 325, 1886.

зывается костяная брекчия и конечно не стоит разработки. В богатом органическим гниющим материалом иле раковины уже раньше фосфатизировались и уже состоят не из карбонатов, а из фосфата. Переходы от сборного «покрова» и до залежей фосфатовых желваков образовались благодаря тому, что в иле до наступления эмерсии образовались уже фосфоритовые желваки. Покров состоит тогда из твердых частей и желваков в неустойчивом, меняющемся соотношении. Существуют даже переходные ступени от фосфатовых покровов к покровам, состоящим из железной руды. Это бывает тогда, когда в иле кроме фосфатных конкреций или вместо них образовались полые друзы бурого железняка или расположенные концентричными лучами конкреции бурого угля. Очень характерно, что именно залежи железняка германского предгорья Гарца так богаты фосфором и местами переходят даже в фосфатные залежи.

Месторождения фосфатов

Из предыдущего геохимического и геологического обозрений мы видим, что интересны только следующие полезные месторождения фосфатов: 1) исключительно богатые фосфором железные руды, фосфор которых используется в виде томас-шлака; 2) магматические дифференциаты, как например Кирунавара, богатые апатитом шлиры, и нефелиновые породы в Хибинских тундрах; 3) собственно фосфатовые пегматиты, по большей части габбро-пегматиты (южная Норвегия), контактно-метасоматические образования на границе известняка и гранита (Канада); 5) метасоматические фосфатовые залежи на границе известняка и уже разлагающейся богатой апатитом изверженной породы (район Лана); 6) песчаные и мергелистые пласты фосфатовых конкреций (Северная Франция, Бельгия, Подолия и др.); 7) фосфатовые образования на границе фосфатосодержащих и меловых мергелей (Hesbaye); 8) гуановые залежи и фосфористый коралловый известняк под еще залегающими или уже смытыми гуановыми залежами (острова Южного моря).

Относительно промышленного значения фосфатовых месторождений можно сказать следующее. Мировое промышленное значение имеют только фосфаты северной Африки (Алжир, Тунис, Марокко, 1927 г.—5,2 млн. *т*), юго-восточной Северной Америки (1927 г.—3,3 млн. *т*) и Океании (1927 г.—0,9 млн *т*). Таким образом французские владения в северной Африке поставляют 62% всей мировой фосфатовой продукции.

Североафриканские фосфаты залегают исключительно в верхнемеловой и нижней третичной формациях. Они являются фосфатовыми залежами типа особых покровов и лагунных осадочных пород. Мощность их 3—8 *м*, содержание средней фосфорнокальциевой соли 58-65%. Только в одном Алжире и Тунисе известны сотни разрабатываемых месторождений, а Марокко чрезвычайно богато месторождениями, из которых многие совершенно еще не исследованы. Совершенно аналогичны с ними и египетские средиземноморские фосфатовые месторождения, из которых в 1925 г. было экспортировано 85 000 *т* фосфата.

Американские месторождения расположены главным образом во Флориде и в Тенесси. Во Флориде и в Георгии залегает фосфатизи-

рованный на поверхности нижнемиоценовый песчаник, который вскоре после седиментации оставался некоторое время сухим и фосфатизировался быть может залегавшими на нем когда-то пластами гуано. Фосфатовая порода распалась на куски и превратилась в очень богатую фосфором породу (77—82% $Ca_3(PO_4)_2$. Глыбы и куски этого «Hard rock» часто сцементированы более бедным мягким фосфатом—«Soft rock». Залежь или зона фосфатовых месторождений простирается на 250 *км* в длину и на 20 *км* в ширину. Зона эта тянется вдоль восточного берега полуострова Флориды приблизительно на 20 *км* в длину. Часто над залежью мощностью до 20 *м* залегает второй слой твердого фосфата миоценового возраста. В реках этого района залегают часто фосфатовые валуны, которые и промываются таким же способом, как при разработке россыпей (очень редкий для фосфатов вид месторождений) (ср. стр. 317.

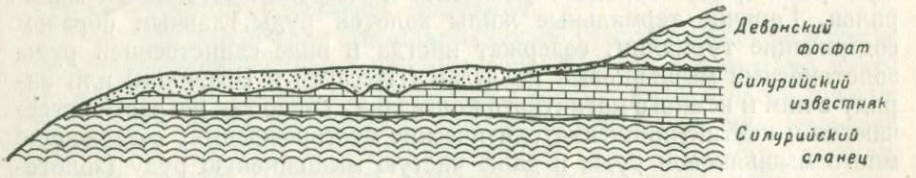


Рис. 65. Концентрация фосфоров в силурийском известняке вдоль берега р. в Тенесси.

Далее к северу, в Тенесси и в Алабаме в девонских темных сланцах встречаются желваки и сплошные слои фосфата. Эти девонские сланцы залегают на силурийском известняке, и на границе выхода обоих этих пластов силурийские известняки сверху и на большую глубину превращены богатыми фосфором растворами выветривания разлагающейся девонской горной породы в светлый, совершенно отличный от девонского фосфата, продукт (рис. 65).

Фосфаты Каролины с большим содержанием костей и зубов приближаются по своей природе к североафриканским фосфатам.

Канадские контактные фосфаты играют в настоящее время такую же ничтожную роль (1925г.—41 *т*), как и фосфаты Ланского района (1925?-750 *т*). Только при благоприятной конъюнктуре в Ланском районе во время мировой войны производилась еще более или менее значительная разработка. То же самое относится и к южнонорвежским апатитовым жилам (1923?—211 *т*, с тех пор консервация). В настоящее время не разрабатываются и испанские жилообразные фосфатовые месторождения (см. стр. 316), которые в 1925 г. поставляли еще 5 000 *т*. Главнейшими европейскими месторождениями являются месторождения, залегающие у выветрелой поверхности фосфатного мела в Бельгии (1925 г.—25 000 *т*) и северной Франции (1925 г.—2 000 *т*).

6. Мышьяк

Мышьяк содержится как в железном ядре, так и в сульфиднокислой оболочке, но несомненно в очень небольшом количестве. Большинство метеоритов не содержит мышьяка, но в единичных случаях он в них встречается, как например в тубильском метеорите, где он был обнаружен в количестве 0,02%. В магматически выделенных никелевомагнитных колчеданах мышьяк встречается, и содержащаяся в них

в виде следов платина представляет собой всегда связанный с мышьяком сперрилит $PtAS_2$, минерал, который можно обнаружить в гладко отполированном шлифе руды под микроскопом с большим увеличением. Из этого вытекает, что мышьяк хотя и в самых минимальных количествах, но содержится в сульфидных первичных кристаллизациях. В главную кристаллизацию силикатов мышьяк не входит. Основное его количество входит в остаточную кристаллизацию. В пегматитах он еще совершенно не содержится. Если небольшое количество мышьякового колчедана встречается в друзах миаролитовых пустот, то он всегда является продуктом последней кристаллизации из содержащихся в пустотах остаточных растворов. Но в пегматоидных жилах оловянной руды мышьяк уже встречается почти всегда в виде мышьякового колчедана FeAsS или в виде мышьяковистого колчедана $FeAs_2$. Мышьяковый колчедан—самый распространенный минерал, играющий большую роль среди горячих термальных и гидропневматогенных минералов. Горячие термальные жилы золотой руды, главным образом содержащие турмалин, содержат иногда в виде единственной руды золотоносный мышьяковый колчедан (Пассагем в Бразилии) или наряду с ним и немного магнитного колчедана. Точно так же часто встречаются и контактно-пневматолитические месторождения, содержащие много мышьяковой руды и даже чистую мышьяковую руду (золотоносный мышьяковистый колчедан в серпентинизированных контактных силикатных породах Рейхенштейна в Силезии (см. стр. 266). Часто встречаются жилы медного колчедана, содержащие и мышьяковый колчедан. В горячих термальных кварцевых разновидностях свинцово-цинковых рудных жил, как например в колчеданно-обманковой свинцовой формации в Фрейберге, старейших жилах этого района, мышьяк играет еще большую роль. Точно так же и не содержащие свинца руды Пржибрама и совершенно с ними аналогичные благородные кварцевые жилы Фрейбергского района по большей части очень богаты мышьяковым колчеданом.

При переходе в карбонатовый парагенезис мышьяк все более и более исчезает. Последний раз он встречается в виде чистого мышьяка в известковошпатовых серебряных жилах Андреасберга, Консберга и родственных им рудах фрейбергских жил. Такие руды встречаются в более молодых жилах тяжелого шпата там, где они соприкасаются с более древними рудными жилами.

Очень интересно проследить распространение мышьяка в вулканических рудных формациях. Здесь он в противоположность к плутоническим жилам встречается не в виде самостоятельного минерала, но очень часто в виде сульфо-мышьяковой кислой соли. Плутоническим мышьяково-медным колчеданным жилам соответствуют вулканические энергитовые- и энергито-мышьяковые месторождения блеклых руд. Энергит является очень распространенной в вулканических месторождениях рудой. Он играет также важную роль в вулканических меднорудных вкраплениях мощных южноамериканских порфировых руд[1]. В благородных кварцевых формациях мы встречаем мышьяковый колчедан и чистое серебро в соответствующих им вулканических серебряных жилах Мексики—светлую красную серебряную руду.

[1] Массы горных пород с как бы впаянными в них кристаллами колчедана.

Если нет меди и серебра, которые особенно охотно образуют сульфомышьяковокислые соли, то в вулканических месторождениях наряду с железным карбонатом и железным блеском вместо мышьякового колчедана встречается сульфо-мышьяковая кислота — аурий-пигмент-реальгар.

В гидротермальных месторождениях никеля и кобальта вследствие исключительно близкого родства обоих этих элементов, в особенности последнего с мышьяком, мышьяк играет особенно важную роль. Уже в содержащей много кварца кобальто-висмутовой и кобальто-урановой формации мышьяк имеется в большом количестве в виде шпейсового кобальта. Мышьяк в виде электроотрицательной составной части рудных минералов почти исключительно господствует в очень распространенных, но редко заслуживающих разработки карбонато-шпатовых кобальто-никелевых рудах и в очень богатых, но не содержащих висмута кобальто-серебряной формации.

П. Ниггли[1] совершенно правильно считает, что эти руды стоят в связи с основными изверженными массами и вместе с тем и с массами никелево-магнитного колчедана. Сульфиды железа, большая часть никеля и небольшая часть кобальта, с содержащимся в нем минимальным количеством платины, выкристаллизовались из разделенного в жидком еще виде сплава. Почти весь мышьяк, большая часть кобальта, небольшая часть никеля и все серебро одновременно с карбонатом железа переходят в гидротермальные остаточные растворы. Несомненно, что и железошпатовые жилы, содержащие часто в виде древнейших металлических примесей руды кобальта и никеля, относятся к основным горным породам. В этом парагенезисе кварц соответственно с недостатком кремнекислоты в оловянных магмах играет только самую незначительную роль. Содержащие уран и висмут кобальтовые жилы почти везде связаны с жильными выделениями гранитных массивов. Однако эти самые массивы часто очень своеобразным образом сопровождаются жилами оловянной руды и вольфрама. Только висмут встречается иногда с оловянной рудой, связывая таким образом эти две группы рудных жил. В других отношениях обе эти группы, даже если они, как в Рудных горах Шнейберга, относятся к выделению одного и того же гранита, совершенно чужды друг другу. Соотношение между ними повидимому такое же, как между аплитами и лампрофирами, т. е. оловянные и вольфрамовые рудные жилы являются исключительно кислыми остаточными растворами, а кобальто-урановые висмутовые жилы — жилами поднимающихся через границу эксгаляций его основных первичных кристаллизаций, сконцентрированных в глубине и там вновь расплавленных.

При выветривании мышьяковых минералов образуется всегда As_2O_3, очень легко растворимый продукт, вследствие чего он вновь выделяется только с очень большим трудом. Только в непосредственном контакте с тяжелым металлом, содержащимся в виде соединения мышьяла с металлом или в виде сульфо-мышьякового соединения, временно выкристаллизовываются окиси мышьяковокислой соли. Нужно отметить, что никелевые цветы $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, химически совер-

[1] P. Niggli. Versuch einer Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. pr. Geol., Bd. 1.

шенно аналогичные кобальтовым цветам, скородит $FeAsO_4$, оливинит (основная мышьяково-медная кислая соль), ураноспинит, цейнерит (Ca и Cu урановая мышьяковокислая соль), миметезит (свинцово-хлорная мышьяковокислая соль и т. д., а также мышьяковокислый ангидрит могут выкристаллизоваться при известных условиях (мышьяковый цвет). Вследствие легкой окисляемости содержащих мышьяк минералов из них не могут образовываться россыпи. В механических отложениях таким образом мышьяк содержаться не может. Обнаружен он был в морской воде в самых минимальных дозах, что ясно доказывает относительную редкость этого элемента. Морская вода содержит только 0,01—0,08 *мг* As_2O_3 на 1 *л*.

Часто встречаются минеральные воды с довольно значительным содержанием мышьяка. Самая известная из них — это вода Левико. Все мышьяковистые минеральные воды залегают близ мышьяковых месторождений. Эти минеральные воды являются растворами выветривания, выщелочившими мышьяк из руды, и не могут считаться (разве только в виде исключения) гидротермальными растворами.

Месторождения мышьяка

В рудных месторождениях мышьяка имеется значительно больше существующего на него на мировом рынке спроса. Кроме того и добыча его не представляет труда, так как для этого надо только пропустить колосниковые газы содержащих мышьяк руд через охладительные камеры, в которых As_2O_3 и осаждается в более или менее чистом виде. Потребность в мышьяке незначительна. Главным образом он идет на истребление вредителей, крыс, жуков, гусениц и т. д. В последнее время большое количество мышьяка шло на истребление хлопкового червя, что сильно отразилось на мышьяковом рынке. Точно так же мышьяк применяется в виде очень сильного дезинфекционного средства, как например при набивке чучел животных, немного мышьякового сульфида потребляется стекольной промышленностью. Идет также мышьяк в красочной промышленности. Применяется он и в пиротехнике и в дубильной промышленности (средство для удаления шерсти).

Почти всегда основным продуктом, из которого получается мышьяк, является мышьяковый колчедан, мышьяковистый колчедан или шпейсовый кобальт. Мышьяковый рынок регулируется всегда тем месторождением, в котором наибольшие массы мышьяка добываются почти без всяких затрат в виде побочного продукта. В продолжение многих десятилетий и до конца прошлого столетия на мировом рынке превалировало в этом отношении золото-мышьяково-колчеданное месторождение Рейхенштейн в Силезии. Это произошло вследствие того, что в Германии раньше других стран были вынуждены не выпускать пары мышьяка в воздух, а обезвреживать их в особом улавливающем пары приспособлении. Позже и Мульденский металлургический завод близ Фрейберга устроил охладительные камеры и принял таким образом участие в мировой мышьяковой промышленности. После того, как начали разрабатываться кобальто-серебряные руды в Онтарио, эта страна стала господствовать на мышьяковом мировом рынке, но в последнее время кобальто-мышьяковые руды штата Конго вытеснили их с этого рынка. Возможно, что будущность в этом отношении

принадлежит очень богатым золотоносным мышьяковым колчеданам Skelefte-Feldes в северной Норвегии. По мере того как предписания фабричной инспекции вынуждают и металлургические заводы других стран осаждать мышьяковые пары в охладительных камерах, каждая страна все больше и больше начинает покрывать свою потребность в мышьяке своим собственным рынком. Только крупные потребители мышьяка в лесном хозяйстве и в хлопковой культуре удовлетворяют свой спрос на мышьяк на международном рынке. Северная Америка соответственно со своей крупной хлопчатобумажной промышленностью развила и самое крупное производство мышьяка. Все металлургические заводы, которые вообще перерабатывают мышьяковые руды, покрывают эту потребность. Еще недавно в Германии добыча мышьяка превышала местный на него спрос, и потому она по экспорту этого продукта занимала первое место. Непосредственно за Германией шли Англия и Канада. В 1928 г. Германия импортировала из Швеции 5 875 *т* мышьяковых руд, но экспортировала более чем эквивалентное количество готовых препаратов мышьяка.

Мышьяковая промышленность 1924 г.

(в 1 000 *т*)

Соединенные Штаты	13	Канада	2,1
Германия	3,5	Мексика.	1,3
Англия	3,2		

В 1923 г. было добыто мышьяковой руды, из которой добывался главным образом мышьяк и немного побочного продукта (по большей части немного золота), в Германии 10 000 *т*, во Франции 4 200 *т* и 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 существенно разбавлен только одним, совершенно не активным в химическом отношении азотом, поставляет нам совершенно достаточное количество нужного для горения «жизненного элемента». В настоящее время чистый кислород добывается только в ретортах химика из двуокиси марганца или разложением перхлората. Техника получает нужный ей кислород непосредственно из атмосферы дробной (фракционной) перегонкой (испарения) из жидкого воздуха. И селитренная кислота, с помощью которой вводят в взрывчатые вещества (прежде изготовлявшийся с селитрой порох, теперь нитроглицерин и нитроцеллулоза) необходимое количество кислорода, добывается теперь по большей части из воздуха. Таким образом атмосфера является единственным серьезным месторождением кислорода.

Количество содержащегося в земном шаре кислорода быстро увеличивается по направлению от центра земли к земной поверхности. Чисто железные метеориты совершенно не содержат кислорода, но наряду с чистыми элементами и их амальгамами (железо, никелевое железо, кобальтовое железо, графит, алмаз) содержат только карбиды, силициды, фосфиды и сульфиды. Среди выделяемых метеоритами в колоколе воздушного насоса газов была обнаружена углекислота

и окись углерода, но первый газ был несомненно поглощен метеоритом во время полета через воздух, а CO образовалась путем редукции в раскаленной железной массе из CO_2. В средней части земного шара в окислосульфидной оболочке содержится уже значительное количество кислорода, как это показывает самое название оболочки. Кроме кислорода в этой оболочке имеется еще много не содержащих кислород соединений.

По мере появления силикатов начинается преобладание кислорода. Однако и в силикатной оболочке наблюдается явное увеличение количества кислорода по мере приближения к земной поверхности. В Sima из руд встречается только магнетит и никогда не встречается железный блеск. Силикаты в виде титаново-железных руд и хромово-железных руд являются соединениями закиси железа ($FeOTiO_2$, $FeOCr_2O_3$). Силикаты 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.

В Sima совершенно не содержится железноокисных силикатов, и соли богатой кислородом окиси Al_2O_3 содержатся в очень небольшом количестве. В кислых породах континентальных массивов содержание кислорода по сравнению с основными глубинными породами заметно увеличивается. Еще заметнее станет преобладание кислорода в верхних зонах земной коры, если мы сравним между собой не весовые проценты а объемы атомов, ибо у кислорода этот объем довольно значителен. Гольдшмидт[1] доказал, что по объему атомов наша земная кора состоит на 91,8% из кислорода. Если представить себе атомы совершенно правильно размещенными в кристаллической решетке в виде шаров, то атомы кислорода соприкасаются между собой, а 50,58 весовых процентов всех других элементов помещаются главным образом в остающихся между кислородными шарами клиньях. Таким образом земная кора представляет собой кислородную решетку с включенными в нее другими элементами.

Происходящие на границе листосферы и атмосферы процессы, обобщаемые нами одним словом «выветривание», связаны с значительным окислением. Все неокисные соединения, т. е. в первую очередь сернистые и мышьяковистые соединения, превращаются в сульфаты и мышьяковокислые соли. Соли закиси железа расщепляются и образуют главным образом окись железа. Остаются в первоначальном виде только галоидные соли, которые образуются из солей окиси, причем этот процесс идет с освобождением кислорода:

$$Na_2SiO_3 + 2Cl = 2NaCl + SiO_2 + O.$$

Если мы теперь примем, что хлор и фтор содержатся в магме в виде хлорного водорода и фтористого водорода, то может произойти только образование воды ($Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + SiO_2 + H_2O$). Это означало бы, что в магме содержится довольно значительное количество водорода, для которого нет O в виде эквивалента. Тем не менее ионы OH основных солей, которые содержатся в значительно большем количестве, чем кислые соли, могли бы быть эквивалентными ионам соответствую-

[1] V. M. Goldschmidt. Über die Raumerfüllung der Atome in Kristallen. N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 57, A, 1119, 1928.

щего HCl. В таком случае в магме не содержалось бы свободного водорода, а была бы только диссоциированная на H+OH вода и свободный галоидный элемент.

Вопрос кислородного режима атмосферы до сих пор еще не разрешен. Если при метаморфизме, Fe_2O_3, как это часто бывает, превращается в Fe_3O_4, то кислород освобождается, но зато потребление кислорода окислением сульфидов значительно увеличивается. $3Fe_2O_3$ при превращении в $2Fe_3O_4$ теряет один атом кислорода, а превращение 6 FeS_2 в $3Fe_2O_3+12SO_3$ (или вернее $12H_2SO_4$) расходует 45 атомов кислорода, из которых при метаморфизме Fe_2O_3 в $3Fe_3O_4$ восстанавливается только один. Таким образом процесс выветривания вызывает значительную потерю атмосферного кислорода. Нами уже сказано на стр. 296 что органическая жизнь не вызывает потери кислорода[1], а при нормальном течении представляет собой только круговорот кислорода и вследствие углеобразовательного процесса выделяет в атмосферу значительное количество свободного кислорода.

В связи с этими рассуждениями следовало бы исследовать, каким образом образовался в атмосфере кислород. Г. Таман и с ним Е. Герлингер рассуждали следующим образом: с астрофизических времен кислород не мог содержаться в атмосфере. Пока земной шар был в жидком или даже газообразном состоянии, в нем должно было быть достаточно двигательной энергии, чтобы поднять к поверхности земли огромные массы сульфидов, а может быть и металлического железа, которые поглотили бы немедленно весь кислород. Возможность существования свободного кислорода в атмосфере наступила только после образования (между атмосферой и расплавленными недрами земли) насыщенной кислородом, т. е. сильно окисленной коры. Такое уплотнение земной коры последовало приблизительно при 1 500°. При такой температуре однако вода диссоциирована на 0,00005% в H и O. Содержание кислорода в воздухе по сравнению с количеством морской воды хорошо соответствует этому соотношению, вследствие чего вышеназванные исследователи считают, что в действительности кислород образовался первоначально при образовании первичной земной коры под влиянием диссоциации воды при этой температуре. Однако остается открытым вопрос, что сделалось с эквивалентным количеством водорода, так как в то время в атмосфере было чрезвычайно мало свободных галоидов и кислые соли редко встречаются в силикатной коре. Кроме того едва ли это рассуждение вполне правильно, так как соотношение содержащегося в атмосфере кислорода к воде океана совпадает в настоящее время только приблизительно. Далее, процесс выветривания, колоссальные размеры которого выявляет сумма всех существующих ныне отложений, тянулся в продолжении всех геологических периодов, начиная с первого затвердения земной коры, и поглотил огромное количество кислорода. Вследствие этого гораздо вероятнее, что бо́льшая часть диссоциированного кислорода уже израсходована и что современное содержание кислорода определяется количеством содержащегося углерода в живых и ископаемых организмах.

---

[1] Herlinger. Ibid., S. 10. Он ошибается, когда считает, что конечный результат жизненного процесса состоит в уменьшении содержащегося в атмосфере кислорода.

Вследствие того что одновременно все еще много кислорода расходуется на неорганическое окисление (сульфидов, низших окислов и т. д.), то и количество диссоциированного кислорода все больше и больше уменьшается. Когда весь этот кислород будет израсходован, то вместе с окислением каждого сульфидного зерна или другого неорганического вещества соответствующая часть ископаемого углерода восстанавливается. Сульфид, который под влиянием различных причин поднимается из глубин на поверхность земли, восстанавливает соответствующее количество содержащегося в осадочной оболочке углерода, не давая ему возможности вновь окисляться.

8. Сера

Деление на «королек», «штейн» и «шлак» в металлическом ядре и на внутреннюю сульфидную оболочку и наружную силикатную кору составляет основное положение теории Тамана и Гольдшмидта относительно геологического строения недр земли. Таким образом сера не относится к характерным элементам железного ядра. Тем не менее сера встречается в очень многих метеоритах и в среднем по 360 анализам составляет 0,16%, что в три раза превышает содержание ее в земной коре. Наряду с этим сера содержится в железе в виде вкраплений в форме троилита, маленькими капельками или немного более крупными округлыми выделениями. Таким образом сульфиды стремятся к отделению от железа, но в метеоритах поле тяжести недостаточно для пространственного разделения их. В земном шаре однако поле тяжести совершенно для этого достаточно, и мы таким образом вправе считать, что сульфиды содержатся в крайнем случае только во внешних частях железного ядра.

Граница залегания сульфидов с наружной стороны не может быть ярко очерченной. Это доказывается залеганием магматически образовавшихся сульфидов почти во всех более крупных основных горных массивах, в особенности тех из них, которые расположены большими лакколитами среди континентальных пластов (Сёдбери в Канаде и Бушвельд в южной Африке). Мы уже упоминали, что сульфидная оболочка едва ли состоит из сплошного сульфида. Во всяком случае она сильно пронизана окисями Fe, Cr и Ti. Вероятно в наружных частях этой оболочки нарядус солями титановой кислоты встречаются уже и простые высокоосновные силикаты. Если нехватает сульфидов для разложения жидких частей магмы, то большая часть серы переходит в первичную кристаллизацию и образует в богатых железом породах магнитный колчедан FeS+S (по большей части примерно Fe_7S_8), а в бедных железом породах пирит FeS_2. Содержащаяся в магме сера не выделяется в главной кристаллизации и сохраняется таким образом для выпадения с остаточными кристаллизациями. Если же однако этому выпадению что-нибудь помешает, то сера переходит в последние силикатовые образования главной кристаллизации. В этом же случае не состоится и выделение щелочей галоидов. Образовавшиеся таким образом горные породы, содержащие серу, всегда богаты щелочами. В особенности они богаты Na, который к такому отделению имеет больше склонности, чем K. Такие горные породы содержат также хлористые силикаты. Такими изверженными породами являются содержащие

содалит и нозеан и щелочныбо породы (нозеан — $3NaAlSiO_4 . Na_2SO_4$, содалит — $3NaAlSiO_4 NaCl$). В эг атых щелочами глубинных породах и в их пегматитах содержится втакже и гельвин ($3Mn_2SiO_4 MnS$.

По общему же правилу серанходит в остаточную кристаллизацию и тут в виде исключения она вы уждена переходить в чуждые ей силикатные соединения (гельвин вепегматитах и контактово-метасоматических образованиях). Если им ется бор или фтор, то сера не входит в силикаты. В этом случае напряжение газа в остаточной кристаллизации настолько велико, что почти всегда происходит выделение легколетучих составных частей, с которыми из силикатной магмы выделяется и сера.

Таким образом сера концентрируется главным образом в гидатопневматогенных и гидротермальных остаточных растворах. Образуются гидротермальные жилоподобные, импреньяционные или метасоматические сульфидные месторождения, с которыми мы уже неоднократно встречались при описании отдельных тяжелых металлов.

Здесь нет надобности классифицировать этот широко разветвленный класс минеральных месторождений. Классификация производится всегда по роду связанных с серой тяжелых металлов.

При металлургической обработке все сульфидные руды предварительно обжигаются, и таким образом сера добывается из них в виде побочного продукта. Несколько более сложная процедура для добычи серы в виде побочного продукта требуется только при переработке цинковой обманки. Большое промышленное значение для получения серы или серной кислоты в виде сырья для химической промышленности имеет только одна группа сульфидных месторождений, которую мы называем «интрузивной группой». Это большие, согласно залегающие между слабо метаморфизированными отложениями линзообразные массы, состоящие только из FeS_2 без примеси несернистых соединений. По краям такие образования имеют мелкие разветвления, между которыми окружающая порода сильно пропитана колчеданами. Такого типа выделения сульфидов очень часто связаны с различными сланцами. Иногда однако граница между колчеданами и окружающей породой бывает резко очерчена. Пронизывающие колчедан или смежную с ним породу узкие трещинки рудных жил содержат часто свинцовый блеск и цинковую обманку и этим указывают на связь с гидротермальными сульфидными жилами. В колчедане почти всегда содержится медь, часто встречается и цинк, а иногда в значительном количестве и свинец. Колчеданные залежи Авока в Ирландии содержат например местами не меньше 13% $Pb+Zn$.

Раньше все эти колчеданные массы считались осадочного происхождения. И. Фогт признавал за ними магматическое происхождение. Он считал, что они являются разложившимися в жидком виде из основных магм сульфидами, которые подобно обыкновенным изверженным породам в виде интрузивных залежей чистого сульфидного сплава проникли в сланцы. То, что хотя бы одни скандинавские залежи колчедана залегают всегда вместе со сланцевыми габбровыми породами и их метаморфическими образованиями, подкрепляли в нем это мнение. Однако между магматически диференцированными никелево-магнитными залежами и залежами интрузивной группы колчеданов имеется два очень существенных различия: интрузивная группа

колчеданов содержит серный, а не магнитный колчедан и в ней никогда не встречается значительного количества никеля. Микроскопическое исследование залежей колчеданов и макроскопическое исследование всех деталей приводят к убеждению, что при образовании этих месторождений метасоматические процессы играли очень большую роль. Образование норвежских залежей колчедана далеко не однородно. О. Фалькенберг[1] считает например месторождения Мельдалена и Фольдалена перимагматическими жильными месторождениями. Ст. Фосли[2] также отметил разнохарактерность колчеданных залежей. Самое интересное германское интрузивное колчеданное месторождение этого рода, а именно месторождение Клингенберг-Грослитц в западных Рудных горах, тоже представляет собой скорее всего гидросоматическое вытеснение и пропитывание слоистой сланцевой зоны, образовавшейся под влиянием тектонических явлений.

Тем не менее в большинстве случаев между сплошными залежами колчедана и основными изверженными породами существует известное соотношение. В окрестностях больших никелево-магнитных колчеданных месторождений в Сёдбери часто встречаются отдельные месторождения, содержащие серный колчедан со свинцовым блеском и с цинковой обманкой. Эти месторождения очень напоминают некоторые особенности колчеданных залежей, признаваемых интрузивными. Вследствие этого мы не ошибемся, если признаем, что растворы, из которых в результате метасоматического замещения окружающей породы образовались плотные колчеданные залежи, проникли туда не из гранитов и диоритов, как большинство гидротермальных жильных растворов, а из богатых сульфидами основных магм. Возможно даже, что они представляют собой диференционное отщепление никелево-магнитно-колчеданных масс, которые сами раньше магматически выделялись из габбровой магмы. Однако при рассмотрении этих столь трудных для генетического определения групп месторождений необходимо всегда помнить, что в данном случае быть может имеешь дело с метаморфизированными, первоначально осадочными колчеданными залежами меггенского типа (см. ниже).

В контактовом районе гранитных пород могут также образоваться плотные колчеданные массы в виде вытеснений из известняка или в виде легко разлагающихся силикатовых пород. Эти залежи однако обыкновенно состоят из магнитного колчедана. Этот минерал вследствие малого содержания серы не представляет интереса в качестве технического сырья для производства серной кислоты, тем более что он сам не горит и для обжига требует расхода горючего материала. Такие контактно-магнитные колчеданы только тогда оправдывают разработку, когда в них кроме Fe и S содержится какой-нибудь другой полезный элемент, как например медь или какой-нибудь другой — благородный металл. К этой группе гранитных контактовых колчеданных залежей, а не к интрузивным колчеданным залежам относится и возбудившее большой научный спор небольшое германское месторождение в Зильберберге близ Боденмейса.

[1] O. Falkenberg. Geol. petrogr. Beschreibung einiger südnorweg. Kiesvorkommen. Diss. T. Hochsch., Berlin 1913.

[2] Steinar Foslie. Norges Svovelkisforekomster. Norges Geol. Undersök. № 127.

В районе вулканического минерального парагенезиса минералов часто образуется свободная сера. При непосредственном соприкосновении с воздухом и при высокой температуре большинства вулканических выделений это кажется странным. Причина этого явления лежит в большой потребности в кислороде всех вулканических выделений, главным образом в потребности в кислороде паров хлорного железа, превращающихся в окись железа. Вследствие этого сера с ее более слабой потребностью в окислении должна отставать. Вулканические серные остатки в кратерах являются всегда временными образованиями, и потому в них добывается очень скромное количество серы. В кратерах японских и мексиканских вулканов добывается небольшое количество серы, которая и продается на местном рынке в розницу.

Сера при выветривании всех сульфидов всегда образует серную кислоту и сульфаты тяжелых металлов, но в большинстве случаев переходит из них в щелочи, известь или магний. Тогда тяжелые металлы остаются в виде окислов, а при наличии достаточного количества углекислоты в смежной породе в виде карбонатов. В зоне цементации рудных жил свободная сера может выделиться только при наличии совершенно особых условий. Вурм[1] описал очень интересный случай подобного рода.

В районе механических отложений сера неизвестна (не считая минимальных ее количеств в поверхностных оловянных россыпях, см. стр. 244). Легкая растворимость сульфатов обусловливает то, что они осаждаются вместе с солями, характерными для соленых озер. После барита труднее всего растворяется сульфатангидрит, осаждающийся в большинстве месторождений каменной соли. Часто он осаждается даже в виде первичного выделения и до образования каменной соли. После каменной соли, т. е. одновременно с калийными солями или непосредственно перед ними, выделяются главным образом сульфаты магния и калия-магния, а именно кизерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$), каинит ($MgSO_4 \cdot KCl$) и полигалит ($2CaSO_4 \cdot K_2Mg(SO_4)_2 + 2H_2O$). Во внутренних озерах соотношение между ионами серной кислоты и ионами хлора часто настолько склоняется в сторону первых, что наряду с хлористым натрием выделяется и безводный сульфат натрия в виде глауберита ($Na_2SO_4 \cdot Ca_2SO_4$) или же при недостаточном количестве кальция водный сульфат натрия в виде глауберовой соли ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

В концентрированных щелочах высыхающих соленых озер сульфат кальция выделяется по большей части в виде безводной соли ангидрида. Этот ангидрид, соприкасаясь при различных условиях вблизи земной поверхности с водой, превращается благодаря поглощению последней в гипс. Первичный гипс образуется при испарении инфильтрационной воды, содержащей сульфат извести.

Для получения серы и серной кислоты содержащаяся в сульфате сера с промышленной точки зрения непригодна. Однако вследствие недостатка в сырых материалах во время войны некоторое время добывали серу, а из нее серную кислоту. Для этого из

[1] A. Wurm. Über ein grosses Schwefelvorkommen als Neubildung in der Zementationszone usw. Z. f. Geol., S. 129, 1927.

ангидрида с каменным углем восстанавливали сернистый кальций, из него получали сероводород и этот газ переводили в двуокись серы или в воду и свободную серу. После открывшейся возможности импорта иностранного серного колчедана, а именно североамериканской серы, этот сложный способ оказался уже нерентабельным. Тем не менее и теперь еще ангидрид применяется в виде сырья для получения серной кислоты. Для этого соответствующим способом превращают сульфат извести с синтетически полученным аммиаком в сернокислый аммоний. Для химических процессов, при которых требуется сернистый кальций, в технике применяется восстановленный с углем ангидрид.

Восстановление ангидрида в серу при одновременном образовании $CaCO_3$ при искусственном способе производства не оправдалось. В природе же этот процесс происходит часто. Битуминозные ангидриды очень распространены, и в них, главным образом при превращении их в гипс, легко происходит образование свободной серы. Битум, или вернее содержащийся в нем углерод, восстанавливает ангидрид в сернистый кальций, образующаяся при этом углекислота разлагает последний в карбонат кальция и в 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 в южных Соединенных штатах, представляет собой в настоящее время величайшее мировое месторождение чистой серы.

И в растворенном виде сульфаты могут быть восстановлены, если в водянистых растворителях благодаря гниению органических веществ существуют сильно редуцирующие условия. Восстановление происходит особенно легко, если налицо имеются тяжелые металлы, которые в соединении с образующимся в первую очередь сероводородом могут образовать нерастворимые сульфиды. В громадном большинстве случаев таким тяжелым металлом является железо. Таким образом возникают отложения серного колчедана или сильно пронизанные кристаллами серного колчедана битуминозные или угольные отложения, так называемые квасцовые сланцы. Из них путем обжига и выщелачивания добывались раньше квасцы. При недостатке поддающегося разложению алюминия из них добывались купоросные сланцы, из которых получался купорос. Это является древнейшим техническим способом добычи серной кислоты. Если наряду с железом находятся и другие тяжелые металлы, то в квасцовых сланцах или в осадочных колчеданах происходит одновременно и их выделение, как это нам показывает содержащийся в меггенской колчеданной залежи цинк. Об этом же говорит и образование медистого сланца, в котором медь содержится в первичном виде, в виде пестрой медной руды (Cu_5FeS_4), т. е. в виде медного железного сульфида.

При очень сильном восстановительном процессе и без тяжелых металлов из сульфатов может образоваться сероводород, а из него при неполном окислении и свободная сера, т. е. произойдет процесс,

[1] G. Berg. Die Bildung von Schefel in Gipps. Z. f. pr. Geol. H. $^{11}/_{12}$, 1917.

совершенно аналогичный описанному нами процессу в гипсовой шляпе соляных месторождений. В большинстве случаев в этом процессе принимают участие и бактерии. Существуют такие бактерии, которые покрывают свою потребность в кислороде при восстановлении сульфатов в сероводород и такие, которые извлекают серу из сероводорода и концентрируют ее в своей протоплазме в виде маленьких масляных капелек. Г. Шнейдерхён[1] считает, что содержащиеся в медном сланце округлые агрегаты мельчайших шариков серного колчедана представляют собой превращенные в серный колчедан серные бактерии. Другие же исследователи считают их неорганическими мельчайшими конкрециями. Здесь мы опять видим, что жизненный процесс не изменяет течения геохимического процесса, всецело подчиняясь ему. Однако сила, присущая жизненному процессу, вытесняет возможное само по себе неорганическое течение геохимического процесса. В связи с этим серные залежи в осадочных пластах сопровождаются всегда битуминозными и сульфатными образованиями.

В районах отложений, богатых органическими веществами, известны илистые сероводородные источники, H_2S которых происходит частично от расщепления белковых веществ, а в значительной части от восстановления сопровождающих их сульфатных растворов.

Месторождения серы и колчеданов

Месторождение серы. Только два больших месторождения серы имеют мировое промышленное значение—это месторождения в Техасе и Сицилии. Оба эти месторождения долго оспаривали друг у друга первенствующее положение на мировом серном рынке, и в настоящее время это положение отвоевал Техас. Серные залежи в Техасе и Луизиане расположены в части упомянутых нами уже на стр. 111 больших штокообразных соляных массивов в районе северного побережья Мексиканского залива. Эти соляные штоки покрыты сверху очень мощным осадком выщелачивания (caprock), состоящим в верхних частях из чистого доломита, а в нижних частях из гипса с небольшой примесью доломита. В средних частях соляных штоков, в которых содержание гипса постепенно уменьшается, залегают серные залежи. Осадок выщелачивания залегает часто под более молодыми пластами мощностью в несколько сот метров. Средняя мощность содержащей серу зоны осадка выщелачивания составляет приблизительно 25—30 *м*, постепенно уменьшаясь в мощности по направлению к краям перекрывающих пластов. Наиболее богатые серой участки содержат 62—98% S. Среднее содержание серы колеблется в пределах 20—60%. В более крупных соляных штоках диаметром от 900 до 1 200 *м* содержится несколько миллионов тонн (во вновь открытом Hoskins Mound 5-6 млн). Очень интересно высокое содержание воды полисульфидов, имеющейся в осадке выщелачивания. Точно так же и нефть в граничащих с соляными штоками месторождениях содержит не менее 2,75% S. Эти месторождения достигли своего исключительного значения только после того, как при их разработке стали применять особый способ

[1] H. Schneiderhöhn. Chalkographische Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers. N. Jahrb. f. Min., Beil., Bd. 47, I.

добычи. Серная залежь пробуривается скважиной, и через нее вводятся три концентрично вставленные друг в друга трубы. Через одну из этих труб вводится горячая вода, которая расплавляет серу; через вторую (среднюю) трубу вводится сжатый воздух, который, смешиваясь с расплавленной серой, поднимает ее на поверхность земли через третью трубу. Расплавленная сера стекает в огромные, сколоченные из досок бассейны, высотой в 15—20 *м* и длиной в 80—100 *м*. Здесь эта сера застывает. После этого разбираются стенки бассейна, и застывшая сера разрабатывается разносом. Отдельная буровая скважина может дать до 60 000 *т* серы.

Сицилийские серные месторождения расположены к северу от гавани Гиргенти в середине острова. Серные месторождения занимают район в 160 *км* в длину и 90 *км* в ширину. Все отдельные залежи расположены в одном и том же горизонте и образуют отдельные бассейны от 20 до 30 *км* в диаметре. Серные пласты представляют собой верхнемиоценовые, содержащие гипс, отложения. Еще не выяснено, представляет ли сера собой первичное отложение или она образовалась из гипса под влиянием восстановительного процесса. Повидимому тут происходили два процесса, восстанавливающие сульфаты: один—во время процесса отложения, а другой—вскоре после него. Содержащий серу пласт достигает мощности до 35 *м*, но по большей части эта мощность значительно меньше. Пласт считается годным для разработки при мощности уже в 1,5 *м*. Как и во всех осадочных серных месторождениях, сера здесь перемешана с мергелистыми и гипсо-мергелистыми отложениями и образует в них отдельные плотные прослойки и узлы. Среднее содержание серы равняется 24%, но поднимается и до 40% и понижается до 8%. Общий запас серы в Сицилии оценивается в 65 млн. *т*. В верхнем миоцене Италии и во многих других местах встречаются серные месторождения, а именно в Сиэне, Маркене, Ромагне, в Кампанье и в Калабрии. Однако все эти месторождения незначительны.

Из других серных месторождений мы упомянем здесь только месторождения в Верхней Селезии и в Галиции, потому что они частично захватывают и германскую территорию, а прежде почти все принадлежали Германии. При мощности от 0,5 до 7 *м* и при содержании серы в 5—8% (богатые руды до 30%) эти месторождения оказались нерентабельными. Точно так же залегающие в том же горизонте серные месторождения в Свочевице, состоящие из трех отдельных залежей с 10—14% содержанием серы, нерентабельны. Вследствие этого в 1926/27 отчетном году Германия импортировала из Америки 87 000 *т* серы, а из Сицилии 5 700 *т*. В Чили и в Японии имеются также частью вулканические, частью осадочные серные месторождения.

Серная промышленность

(в 1 000 *т*)

Соединенные штаты	1 560	Япония.	45
Италия	300	Чили.	11
Испания.	64		

Залежи колчедана. Самый крупный район серных колчеданов во всем земном шаре расположен к северу от Испанской гавани Хуэльва. Самым главным месторождением является Рио-Тинто. В этом же районе

имеется еще несколько десятков других промышленных колчеданных линз. Они тянутся к западу и пересекают португальскую границу и занимают общую площадь в 48 *км* в длину и в 16 *км* в ширину. Эти месторождения образуют в филлитовых сланцах кольмского возраста большие, круто залегающие линзы длиной часто свыше 1 *км*, при средней ширине в 30—80 *м*, достигая иногда и ширины в 180 *м*. Колчедан по большей части добывается открытыми разработками. Эти линзы представляют собой типичные гидрометасоматические залежи, соединенные часто по краям прожилками и брекчированными зонами. В колчедане содержится медь, содержание которой постепенно с глубиной уменьшается. Содержание меди на глубине 40 *м* составляет 4—5%, а на глубине в 140 *м* только 1%. Непосредственно под железной шляпой обычно залегает исключительно богатая медью зона цементации мощностью от 1 до 2 *м*.

Наряду с величайшей в мире испанской серноколчеданной промышленностью, превышающей все остальные, стоит итальянская серноколчеданная промышленность (колчеданный шток Агордо, колчеданная залежь Хиниверт и др.). Скандинавские колчеданные месторождения, образующие в слюдистых и хлоритовых сланцах залежи и своеобразные горизонтальные слои, немногим уступают итальянским месторождениям. Из норвежских месторождений можно назвать Рёрос, Лёккен, Фолдален, Босмо, Стордэ, Килингдаль и Биёрказен, из шведских—Сулителма и Фалун.

В Северной Америке много колчеданных месторождений, но ни одно из них не имеет крупного значения. Все они расположены в восточных филлитовых сланцевых районах в штатах Нью-Йорк, Новый Гемпшир и Виргиния. Во Франции близ С.-Бела и Шесси имеются значительные колчеданные линзы. На Кипре имеются также мощные колчеданные залежи.

Из наиболее крупных колчеданных месторождений Германии в первую очередь можно назвать месторождение в Меггене на Ленне. Оно расположено непосредственно на границе среднего и верхнего девона и одной мульды, крутопадающей по бокам, а на дне расположенной горизонтально. Залежь состоит главным образом из плотного колчедана, содержащего 34% S и 8% Zn и обладает мощностью в 3—6 *м*. Общая поверхность всей залежи равняется нескольким квадратным километрам. Колчедан благодаря содержащемуся в нем битуму окрашен в темносерый цвет. На юге и на востоке эта залежь переходит в залежь битуминозного тяжелого шпата. Граница между колчеданом и тяжелым шпатом проходит не вертикально, а косо по пласту, и таким образом колчедан выклинивается в лежачем боку, а тяжелый шпат осаждается сначала отдельными желваками, а затем по мере постепенно увеличивающейся мощности пласта в висячем его боку. Шмидту[1] удалось доказать, что поверхность тяжелого шпата соответствует внешним частям существовавшего когда-то осадочного бассейна, а поверхности колчедана внутренним его частям. Из этого он делает вывод, что тяжелый шпат осаждался в проветриваемом краю лагуны, где имелась сера в виде ионов SO_4. Здесь нерастворимый

[1] W. E. Schmidt. Über die Entstehung und die Tektonik des Lagers von Meggen. Iahrb. Preuss. Geol. L. Anst. II, 23, 1918.

$BaSO_4$ выпал из раствора, а растворимый $FeSO_4$ остался. Наоборот, в средних и нижних частях бассейна преобладали ионы HS. Здесь выпал нерастворимый FeS_2, а $Ba(HS)_2$ остался в растворе. Мы еще ничего не знаем, чем была вызвана сильная концентрация в Меггенском озерном бассейне, но несомненно она произошла от разложения залегающих в среднем девоне в огромном количестве девонских диабазов и кератофиров. Кроме Меггена в Германии серный колчедан добывается и в более богатом свинцом, цинком и медью месторождении Раммельсберга. В некоторых небольших колчеданных штоках и во многих сульфидных жилах серный колчедан добывается в виде побочного продукта.

Серно-колчеданная промышленность 1924 г.

(в тыс. *m*)

Испания	2 200	САСШ	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 редко появляются в поле зрения геохимии. Об их распространении в ядре земного шара и в окисло-сульфидной зоне мы решительно ничего не знаем. Селен и теллур неизвестны в сульфидах первичной кристаллизации. В главной кристаллизации они безусловно не содержатся, а встречаются только в остаточной кристаллизации в виде гидротермального сульфидного парагенезиса. Что происходит со всегда незначительным количеством селена и теллура при выветривании неизвестно. По всей вероятности образуются селенокислые и теллурокислые соли, не известные нам однако еще в природе. Они несомненно скрыты в сульфатах, образовавшихся из выделений отложений. Мы знаем только, что там, где в восстанавливающей атмосфере сульфиды выпадают в виде отложений выделений, вместе с ними выпадает и селен. Это явление было например обнаружено в сульфидных рудах медного сланца.

Селениды очень часто в небольшом количестве встречаются изоморфно подмешанными к сульфидам. Теллуриды же в этом виде не встречаются.

При большой концентрации селен, образуя даже собственные селеновые минералы, часто бывает связан со свинцом и висмутом. Теллур же главным образом связан с золотом.

Теллуристое золото встречается как в плутонических, так и в вулканических месторождениях золота, но значительно чаще в последних. В старых кварцевых золотых жилах теллур встречается только в виде исключения, в молодых же серебряно-золотых жилах—почти как правило. Вулканическими богатыми теллуром золотыми жилами являются например жилы Трансильвании и Крипл-Крика, плутоническими—жилы западной Австралии.

Главными рудами теллура являются: сильванит (AuAg) Te_2 (mon.) калаверит $AuTe_2$, гессит Ag_2Te, креннерит (AuAg) Te_2 (rhom.), петцит $(AgAu)_2$ Te, колорадоит HgTe.

[1] Норвегия 409, Швеция 60.

Таким образом они являются всегда теллуридами благородных металлов, к которым до известной степени можно отнести и Hg. Редко теллур бывает в соединении со свинцом (алтаит PbTe). В некоторых вулканических серебряно-золотых жилах встречается в виде редкости и теллуровый висмут.

Почти все теллуровые золотые руды содержат и селен.

В виде редкости встречаются и чисто селено-золотые руды без теллура. К последним принадлежит интересная золотая руда из Редьянг-Лебонга на Суматре. Однако селено-золотая руда так мелко распределена там в мелкопористом кварце, что определить минералогическую природу этой руды не представляется возможным. Особенно богаты селеном вулканические, содержащие золото, серебряные жилы в Тонопа в Неваде. Содержащими селен золотыми рудами плутонической группы можно назвать также фалунские золотые руды в Швеции. Наряду с селеновым золотом в рудах содержится и селеновый висмут.

Месторождения селено-свинцовых и селено-висмутовых руд не подчиняются никаким определенным законам. Богатые селеном свинцовые руды встречаются например часто в Гарце, Тилькероде, Цорге, Клаусталь, Лербах. В Лербахе наряду с селеновым свинцом встречается и селеновая медь, а в Тилькероде селеновое серебро. Селеновисмутовый блеск Bi_2Se_3 описан был впервые по залежам Гуанюато в Мексике, а недавно также и по залежам в Гарце.

Содержащие селен жилы свинцовых руд ничем не характерны. Они несколько дальше от магмы, чем огромное большинство жил свинцовой руды в этом районе. Сообразно своему близкому родству с серой селен встречается иногда и в виде осадка вулканических фумарол, серу которых он окрашивает тогда в яркокрасный цвет. Очень интересно сравнительно высокое содержание селена в некоторых коксах (иоркширский кокс содержит 0,015% Se). Таким образом селен повидимому может заменять собой в некоторых органических соединениях серу.

Техническим источником для получения теллура служат довольно распространенные золото-теллуровые руды. Для получения селена не надо обращаться к очень редким селено-свинцовым месторождениям. Правда, селен добывается из руд Тонопа и Редьянг-Лебонга, но главная масса селена добывается из руд, в сульфидах которых этот элемент скрывается, т. е. содержится наряду с серой в самых минимальных, едва поддающихся определению, количествах. В большинстве случаев это пириты, которые часто содержат только следы селена, а иногда и только 0,005% Se. При обжиге этих колчеданов наряду с SO_2 образуется конечно и SeO_2. В свинцовой же камере оба эти газа вступают друг с другом в реакцию по формуле $2SO_2+SeO_2=2SO_2+Se$. Таким образом селен выпадает и концентрируется в осадке свинцовой камеры. Пирит с 0,005% Se дает осадок (с 6—7% Se), из которого без труда и добывается этот элемент.

Селен в огромном большинстве случаев встречается в виде изоморфной смеси в других сульфидах, в то время как теллур концентрируется в виде самостоятельных минералов в определенных, преимущественно богатых благородными металлами месторождениях. Это обстоятельство совершенно соответствует занимаемому селеном и теллуром положению в периодической системе, в которой селен находится ближе к сере, чем теллур. Радиус ионов селена гораздо ближе к

радиусу (двувалентно-отрицательному) серы: S—1,84; Se—1,98; Te—2,21. Содержание обоих элементов в земной коре мы принимаем для Se $3 \cdot 10^{-8}$, а для теллура $6 \cdot 10^{-10}$.

10. Фтор

Наряду с бором фтор также является типичнейшим элементом остаточной кристаллизации. В метеоритах, а потому и в железном ядре только очень редко удавалось обнаружить его следы, а в окисло-сульфидной оболочке, а также и в первичной кристаллизации фтор совершенно не содержится. То обстоятельство, что плавиковый шпат встречается иногда в апатито-железных рудах, является доказательством того, что эти магматические железные руды не просто разложившиеся в жидкой форме первичные выделения, каковыми являются титановые и хромовые железные руды, а остаточная кристаллизация уже раньше сильно диференцированной в сторону основности магмы. Некоторое разногласие в этом более принципиальном, чем практически важном вопросе существует в настоящее время между П. Гейером и И. Фогтом[1].

В самом начале главной кристаллизации, т. е. почти еще в первичной кристаллизации, апатит выделяется обычно в виде микроскопических, но бесчисленных кристалликов. Этот апатит не является обыкновенной средней фосфорнокальциевой солью, но имеет формулу $Ca_5Cl(PO_4)_3$ или $Ca_5F(PO_4)_3$. Какие горные породы относятся к фтористым апатитам и какие к хлористым, еще не известно, так как анализов, выделенных из горной породы микроскопически малых апатитов было произведено чрезвычайно мало. По аналогии с соответственными пневматолитическими месторождениями можно считать, что апатиты гранитных пород относятся к фтористым апатитам, а апатиты габбровых пород к хлористым апатитам.

Содержание фтора в мелко распыленных микроскопических апатитах не является еще элементарной концентрацией. Концентрация начинается только с остаточной кристаллизацией. В пегматитах по общему правилу содержится еще довольно мало фтористых минеральных частей, но тем не менее имеются уже ярко выраженные фтористые пегматиты. Если дело не доходит до выделения настоящих фтористых минеральных частей, то тем не менее очень часто слюдяные кристаллы пегматитных жил содержат в себе фтор, в особенности это относится к литиевой слюде. Калиевая и литиевая слюда представляют собой (KH) $AlSiO_4$ и (LiH) $AlSiO_4$, и в обоих в различной степени H может заменять F. Исключительно богаты фтором явно перенасыщенные остаточные растворы, из которых осаждаются пегматитные (богатые полевым шпатом) жилы оловянной руды. Однако только незначительная часть фтора прочно осаждается в жильной трещине в виде флорита и в виде содержащей фтор слюды. Главная масса переходит в соседнюю породу и производит здесь значительное превращение этой породы в состоящий из фтористых частей агрегат. Этот процесс мы называем образованием грейзена. Это образование грейзена процессом перекристаллизации превращает всю имеющуюся налицо слюду в бо-

[1] J. H. L. Vogt. The Genesis of the iron ore deposits of the Kiruna Type. Geol. Fören. F rhand, p. 153, 1927.

гатые фтором разновидности слюды, причем в большинстве случаев в новообразованные слюды вступают большое количество лития. Полевой шпат окружающей породы заменяется топазом $Al_2SiO_4(OHF)_2$. Везде в породу маленькими кристалликами внедряется плавиковый шпат CaF_2, который и потребляет очень незначительное количество извести этих, в большинстве случаев гранитных, смежных пород. Только кварц остается в своем первоначальном виде, и образуется совершенно новая порода, состоящая из кварца, топаза, литионита и плавикового шпата. Часто эта порода бывает пронизана и оловянной рудой и в таком случае может оправдывать разработку. Если в контактовом метасоматозе наряду с фтором уйдет из основной магмы много кремнекислоты, то из известняка образуются обыкновенно силикаты извести, с очень малым содержанием плавикового шпата. При недостатке же SiO_2 весь известняк фторизируется. В богатых магнием карбонатных породах образуется хондродит $2(Mg_1Fe)_2SiO_4 \cdot Mg(F_1OH)_2$.

Содержащийся в пегматических остаточных магмах фтор наряду с содержащейся в них борной кислотой вызывает высокую молекулярную подвижность магмы и вместе с тем обусловливает склонность магмы к образованию больших кристаллов. Как известно, во второй половине прошлого столетия французскими исследователями, в особенности Добре,[1] удалось во фтористоводородной атмосфере синтетическим путем превратить значительное число силикатных минералов в крупные кристаллы. С тех пор фтор и бор, а отчасти и хлор считаются агентами минерализаторами.

По мере понижения температуры фтор все больше и больше выделяется в жильных трещинах и образует здесь преимущественно плавиковый шпат. Очень интересно то, что в жилых образовавшихся из очень горячих растворов, плавиковый шпат и сульфиды почти не встречаются. Требовавшие при кристаллизации высокой температуры содержащие кварц с плавиковым шпатом жилы в большинстве случав бедны рудой. Богатые рудой жилы плавикового шпата часто связаны с тяжелым шпатом и подобными ему минералами глубинных температур. Исключение составляют здесь только вулканические жилы, в которых иногда, как например в Крипль-Крике, плавиковый шпат содержится наряду с довольно большим количеством руд. Это явление представляет собой одно из часто наблюдаемых в вулканических жилах так называемых «телескопических явлений». В термальных источниках содержится обыкновенно очень мало фтора.

Необходимо еще заметить, что образующийся при высокой температуре плавиковый шпат по большей части состоит из мелких кристаллов характерной темнофиолетовой, почти непрозрачной окраски. Красивые большие, прозрачные, светложелтые, зеленые и светлофиолетовые плавиковые шпаты обыкновенно происходят из образованных при более низкой температуре месторождений.

Выше мы отождествили образование элемента фтор с образованием минерала плавиковый шпат. Это можно конечно сделать только с известными оговорками. Среди безусловно гидротермальных минералов преобладает один только плавиковый шпат. При более высокой темпе-

[1] Daubree. Geol. Experimentale Deutsche Ausgabe von A. Gurlt. Braunschweig (Vieweg), 1880.

ратуре, превышающей критическую точку воды, как мы то видим на примере топазной и фтористой слюды, образуются и другие минералы. Особенно интересно в этом отношении упомянутое уже нами на стр. 151 месторождение криолита Na_3AlF_6. Этот минерал, вообще очень редкий, залегает близ Ивигтута на западном берегу Гренландии внутри пегматитового гранита в виде большой штокообразной массы. Вероятно он вместе с сопутствующими ему минералами (железный шпат и цинковая обманка) представляет собой сжатие перенасыщенных остаточных растворов, так сказать «газовый пузырь» в этом граните. Это предположение вполне подтверждается близким раствором строения и парагенезиса этого месторождения с огромной «миаролитовой» пустотой.

Неоднократно фтор был обнаружен и в вулканических газовых эксгаляциях в количестве от $^4/_{10\,000}$ и до $^1/_{100\,000}\%$ общего количества газа. Встречается он также и во многих минеральных источниках. Вода Виши содержит 4,35 *мг* фтора в 1 *л*. Однако неизвестно, поступил ли этот элемент в источник ювенильно или же из окружающей источник породы.

Кальций фтора растворяется при выветривании постепенно и очень медленно. Вероятно то же самое происходит и с криолитом. Содержащийся в силикатах, в особенности в слюде и топазе фтор концентрируется там во время механического процесса отложения в соответствии с местным распространением этих фтористых силикатов и содержание фтора в механических отложениях очень незначительно.

Фтор плавикового шпата вероятно тотчас связывается в форме фтористого натрия, смешивающегося с хлористым натрием. Действительно в морской воде удавалось обнаружить следы фтора. По данным Карно[1], в кубическом метре морской воды содержится не меньше 0,8 *г* фтора. Растворенный в морской воде фтор проявляется в котельной накипи океанских пароходов. Интересно то, что в океанских соляных отложениях этот элемент совершенно не содержится. Возможно, что самое незначительное его количество скрыто в каменной соли. Весьма возможно, что главная его масса входит в никогда не кристаллизующиеся богатые магнием остаточные растворы. Часть его уже раньше поглощается органическими существами и вновь выделяется ими вместе с $CaCO_3$. Фтор без труда обнаруживается в раковинах моллюсков. Сравнительно много фтора содержится в костяке животных высшего разряда. Главным образом богаты фтором зубы, а зубная эмаль состоит почти исключительно из фтористого кальция. Еще неизвестно, попадает ли этот фтор в организм вместе с поваренной солью или же он содержится в растительной пище. Так как растения получают фосфор главным образом из апатита превратившихся в землю горных пород, а этот апатит по большей части является фтористым апатитом, то вполне возможно, что животные высшего разряда получают необходимый для их организма фтор из растительной пищи.

Месторождения плавикового шпата

Технически фтор и его соединения добываются только из плавикового шпата. В Гренландии разрабатывается правда и криолит, но он

[1] A. Carnot. Sur les variations observées dans la composition des phosphates. Ann. d. mines. Sér. 9, Vol. 10, p. 175, 1896.

служит только совершенно определенной цели (перекрытие расплавленных алюминиевых ванн и для изготовления молочного стекла). Плавиковый шпат в самой незначительной степени служит для получения фтора, фтористо-водородной плавиковой кислоты[1] и кремнефтористо-водородной кислоты.

Плавиковый шпат, как на то уже указывает его название, применяется главным образом в виде флюса для разжижения металлургических силикатных шлаков. В Америке 78% плавикового шпата потребляется сталелитейными заводами, 3% электрическими домнами, 2% литейным делом и только 17% всеми другими отраслями промышленности. Из этих последних главным потребителем плавикового шпата является стекольная промышленность, которая применяет его для травления и в виде составной части стеклянного сплава.

Технически полезные месторождения плавикового шпата представляют собой всегда жилы или тесно связанные с жильными трещинами вытеснения. Они залегают обыкновенно в сравнительно древних горных породах, преимущественно в кристаллических сланцах. Важнейшей страной по экспорту плавикового шпата является Германия, где добыча его значительно превышает местный спрос. Соединенные штаты Северной Америки, добывающие больше других стран плавикового шпата, покрывают свою потребность в нем только на 62%, а остальные 38% должны импортировать, получая половину этого количества из Германии. Немецкие месторождения плавикового шпата расположены в восточной Баварии (Оберпфальц, Оберфранкен и Баварский Лес) в Шварцвальде, Гарце, Тюрингском Лесу и в восточных Рудных горах. Большая часть немецких рудников для добычи плавикового шпата обязана своим происхождением старым горным разработкам, первоначально заложенным для добычи других, бедных, связанных с плавиковым шпатом, руд. На этих разработках только позже стали добывать исключительно плавиковый шпат. Очень часто вместе с плавиковым шпатом залегает и тяжелый шпат, который, иногда, составляя предмет продажи, добывается наряду с плавиковым шпатом. Однако в этом случае такой рудник никогда не бывает ценным рудником тяжелого шпата. Самым обычным засорением руды бывает кварц, а иногда и железо или окись марганца. Редко вся жила полностью годна для разработки. Чаще в жильной трещине плавиковый шпат залегает отдельными участками приблизительно по 10—20 *м* длиной и глубиной.

Важнейшие жилы плавикового шпата Оберпфальца расположены вблизи Вельзендорфа. Плавиковый шпат частично темнофиолетовой окраски и при раскалывании издает отвратительный запах (фторуглеводорода). Такие плавиковые шпаты называются, «вонючими плавиковыми шпатами». Как здесь, так и во многих других районах плавикового шпата окружающая порода вблизи рудных жил сильно разложена, а железные минералы превращены в нонтронит ($FeHS_2O_4$), а минералы полевого шпата в каолин. Отмученные массы этих разло-

[1] Большая часть потребляемой в технике фтористо-водородной плавиковой кислоты идет впрочем на травление стеклянных изделий, и кислота для этой цели берется не технически добытая, а в натуральном ее виде. Стекло подвергается действиям газа, развивающегося из смеси плавикового шпата и серной кислоты.

жившихся окружающих горных пород иногда образуют вблизи рудных жил залежи каолина и огнеупорной глины.

Таковы же жилы Шварцвальда близ Оберкирха и в Ейнбахтале. В этих жилах залегает не темнофиолетовый плавиковый шпат, а совершенно светлый. В Тюрингском Лесу в разработанных уже на тяжелый шпат жилах встречаются значительные участки плавикового шпата. Такие участки находятся близ Гергесфогтея и в других местах.

Встречаются здесь также и чистые жилы плавикового шпата (Горнопромышленное общество «Фтор»). Большая рудная жила «Flossvergang», близ Ильменау, которая разрабатывается несколькими рудниками, достигает 10 *м* мощности содержащего плавиковый шпат слоя. Он залегает не в кристаллических сланцах, а в красном лежне и доказывает этим послеварисцийский возраст тюрингских жил плавикового и тяжелого шпатов. Это подтверждается еще и близкой связью жил плавикового шпата со сравнительно молодыми краевыми трещинами горных пород. Самый крупный рудник плавикового шпата расположен в южном Гарце близ Шталберга. В этом руднике разрабатываются жилы, простирающиеся параллельно южной краевой трещине Гарца. В этом районе часто наблюдались мощности свыше 10 *м*. Встречающиеся здесь в небольшом количестве жильные руды являются не свинцово-цинковыми рудами, как это обыкновенно бывает, а медными. В продолжение долгого времени Англия стоит во главе плавиково-шпатовой промышленности. Плавиковый шпат добывается здесь из жил и метасоматических масс в угольном известняке, стоящих в близкой родственной связи с свинцово-цинковыми рудами из Дербиширы.

В Соединенных штатах Северной Америки главнейшие места добычи плавикового шпата расположены в Кентукки и в Иллинойсе. В Иллинойсе плавиковый шпат залегает в трещинах известкового шпата, замещая его, что говорит о более позднем его происхождении. Самые длинные жилы простираются до 1 200 *м* в длину при мощности от 3 до $3^1/_2$ *м*, достигая местами мощности до 7 *м*. Условия в Кентукки совершенно аналогичны, но здесь плавиковый шпат встречается не только в жилах, но и в виде метасоматически образовавшегося цемента тектонических брекчий. Однако эти все три вида месторождений принадлежат к одному и тому же периоду образования минералов и переходят друг в друга. И здесь главным спутником плавикового шпата является известковый шпат, а в Кентукки встречаются переходные ступени от жил плавикового шпата к жилам тяжелого шпата.

Очень интересно месторождение более крупной залежи плавикового шпата близ Гвадальгацара в Мексике, в наружной части одного контактового участка. Это месторождение было образовано в меловом известняке в связи с интрузией. Плавиковый шпат залегает здесь вместе с ртутными рудами и сурьмяным блеском, что в свою очередь доказывает, что плавиковый шпат здесь не пневматолитического, а апомагматического—гидротермального происхождения. В Сибири в районе Амура, тоже известно месторождение с парагенезисом в виде плавикового шпата и сурьмяного блеска. Подобного же типа месторождение плавикового шпата известно в Туркестане (Хайдаркан).

(в тыс. *m*)

Соединенные Штаты	112	Франция	10
Англия	50	Италия	7
Германия	50	Австралия	2
Южная Африка	11	Прочие страны	меньше 1 000

11. Хлор

Хлор подобно фтору является элементом остаточной кристаллизации. В метеоритах он обычно не содержится, но некоторые метеориты обнаруживают все же очень высокий процент хлора; так например метеорит Браунау содержит 2,07%, а метеорит Лим-Креег 1,48%. Однако весьма вероятно, что хлор первоначально не содержался в метеорном железе, а попал в него из земли после долгого пребывания в ней упавшего метеорита. Мы можем считать, что в железном ядре земного шара хлор не содержится, равно как и в окислосульфидной оболочке. Относительно первичной и главной кристаллизаций все нами сказанное на стр. 338 на счет фтора относится и к хлору. На грани первичной и главной кристаллизации апатит выделяется в большом количестве в виде мельчайших кристаллов. В основных породах апатит бывает главным образом хлорсодержащим апатитом. Количество выделяющегося таким путем апатита зависит от содержащегося в магме количества фосфора. Соответственно с формулой апатита $Ca_5Cl(PO_4)_3$ 1 атом хлора соответствует 3 атомам фосфора. Таким образом для остаточной кристаллизации по общему правилу остается еще значительное количество свободного Cl. Если не происходит выхода остаточных щелочей, вследствие чего порода перенасыщается щелочами, то в конце главной кристаллизации мы подобно сере в ханюине и нозеане (см. стр. 329) встречаем хлор в аналогичном по химическому составу с ними содалите ($3NaAlSiO_4NaCl$).

Перенасыщение хлором мы также встречаем в пегматитовых жилах, но это характерно только для пегматитов основных магм, абсолютно не содержащих фтора. Габбропегматиты содержат большое количество апатита, который в этих месторождениях всегда бывает в виде хлорапатитов. Особенно характерно, что окружающая эти пегматоидные апатитовые жилы порода бывает скаполитизирована. Превращение полевого шпата в скаполит совершенно аналогично превращению его в топаз. Первое превращение требует только наличия хлора, а последнее—фтора[1].

При гидротермальном парагенезисе мы не встречаем больше хлора. Вероятно это зависит не оттого, что в осаждающих сульфиды растворах не содержалось хлора, а оттого, что хлор, соединяясь с содержащимся в растворах натрием, превращается в легко растворимый хлористый натрий и как таковой конечно не выкристаллизовывается. Если с самого начала в растворе нет достаточного количества натрия, то этот металл появляется из известково-натриевых полевых шпатов окружающих пород.

[1] Другая аналогия состоит в том, что гранитные пегматиты содержат чаще SnO_2, а габбропегматиты содержат больше TiO_2. Вместо слюды гранитных пегматитов в них содержатся пироксены, в особенности энстатит.

То, что хлор действительно содержится в большом количестве в легко улетучивающихся составных частях магм, доказывает нам содержание хлора в большинстве вулканических эксгаляций, в которых в большинстве случаев можно обнаружить много HCl и которые осаждают большое количество сулиматов $FeCl_3$.

Таким образом мы можем с уверенностью считать, что глубинные горные породы выделяют в виде газа большое количество хлора, который при понижении температуры вскоре растворяется, превращаясь в NaCl, и тогда уже ничем больше не отличается от образующихся в районе выветривания растворов поваренной соли. Гаррассовитц[1] совершенно правильно указал на то, что источники поваренной соли, с повышенной температурой и содержащие углекислоту, связаны с возможным рапространением в недрах земли соляной залежи и что содержащаяся в них поваренная соль не ювенильна, а резургентна. Однако безусловно имеется возможность ювенильного происхождения хлористого натрия в магматогенных термальных источниках. Если мы будем считать, что в морской воде соль сконцентрировалась в течение геологических периодов, то мы должны признать также, что происходил и длительный приток Cl из вулканов, так как небольшое количество содержащихся в хлор-апатитах хлора конечно далеко недостаточно для того, чтобы связать в океане весь Na, как это в действительности бывает с Cl. Так как не подлежит никакому сомнению, что выветривание известково-натриевых полевых шпатов освобождает ежегодно из силикатов очень значительное количество натрия, то и значительное количество хлора должно ежегодно поступать в гидросферу со стороны суши через вулканы. Весьма вероятно, что хлор в большом количестве поступает туда и из эксгаляций больших подводных извержений базальта, который, будучи основной породой, содержит вероятно в виде главного галоидного элемента хлор, а не фтор. По содовым озерам, озерам глауберовой соли и натриево-борным озерам мы видим, что освобождающийся при выветривании хлор не эквивалентен освобождающемуся одновременно с ним натрию. Континентальные кислые горные породы выделяют много натрия и калия, а основные породы подводных извержений выделяют много хлора. Оба эти элемента соединяются только в море. В этом то и заключается причина различия между морской и речной водой, не только по количеству, но и по роду содержащихся в них растворов. Освобождающийся при выветривании хлор находит всегда достаточное количество щелочей для связывания. Так как калий, как это мы видели на стр. 113, в значительной степени задерживается органическим миром, то геохимия хлора с начала процесса выветривания тесно связана с геохимией натрия и уже во вторую очередь и с геохимией калия. Только в образующихся (путем выделения) отложениях высыхающих океанских участков мы еще раз встречаем хлор не в виде ионизированного раствора.

Некоторая особенность геохимии хлора проявляется только там, где в засушливых районах сильно сконцентрированы грунтовые воды и содержащие ионы хлора. Если в таких районах на земную поверх-

[1] Harrassowitz. Deutsche Kochsalzquellen. Notizbl. d. Vereins f. Erdkunde in Darmstadt, S. 233, 1927.

ность выходят месторождения тяжелых металлов, то хлориды тяжелых металлов могут образоваться по большей части только в очень небольшом количестве. Наиболее часто встречаются следующие хлориды тяжелых металлов, имеющие почти все один и тот же парагенезис (железные шляпы месторождений тяжелых металлов преимущественно в засушливых районах): хлористое серебро AgCl, котуннит $PbCl_2$, ртутная роговая руда Hg_2Cl_2. Важными окислыми хлоридами являются матлокит $Pb_2Cl_2O(=PbCl_2 \cdot PbO)$ и атакамит $Cu_2Cl(OH)_3$ $(=CuCl \cdot 3Cu(OH)_2)$. Характерно то, что большинство этих хлоридов и окисных хлоридов встречается также в соляных корках вулканических эксгаляций.

Где при большом соляном насыщении содержится аммиак легко образуется и хлористый аммоний NH_4Cl. Вследствие легкой расплывчивости этого минерала он сохраняется только в вулканических эксгаляциях, т. е. только при слегка повышенных температурах.

Самостоятельных промышленных месторождений хлора не имеется. Они соединены с соляными месторождениями, и все потребляемое промышленностью количество хлора добывается из естественных содержащихся в этих месторождениях хлоридов. Соляную кислоту добывают из магнезиального хлорида остаточных щелочей.

12. Бром и иод

Бром и иод представляют собой два элемента, которые в виде самородных элементов в течение геохимического процесса появляются только временно. По большей части они связаны с различными хлоридами. Бром во всех своих соединениях всегда смешан с соответствующими хлоридами с различным колебанием процентного соотношения смеси. Несмотря на значительно меньшее распространение в природе иода, он выступает по большей части самостоятельно. Причина этого явления, как это указал Герлингер (см. стр. 15), лежит в том, что иод играет значительную роль в органическом круговороте. Иод концентрируется в животных и растительных организмах и в их производных, чего не бывает с бромом.

Поскольку мы можем судить по содержанию брома и по соотношению относительного распространения Cl : Br : y=310 : 1 : 0,0011, бром и иод содержатся как в ядре земного шара, так и в окислосульфидной зоне, в силикатной коре, в первичной, главной и остаточной кристаллизациях.

Вероятно это соотношение действительно и для растворов. Эти элементы впервые разделяются во время описанных нами в главе о хлоре процессов, происходящих в железной шляпе месторождений тяжелых металлов, в особености в засушливых районах. Серебро относительно ближе стоит к Br и J, чем щелочи. Таким образом при встрече серебра или серебряных руд с бромистыми или иодистыми инфильтрационными водами образуется относительно много бромистого или иодистого серебра. Таким образом при благоприятных обстоятельствах может произойти выделение обоих этих элементов в особых минералах. Бромистое серебро AgBr, эмболит $3AgCl.2AgBr$, иодистое серебро AgJ и только один раз обнаруженный иодобромит $2Ag(ClBr)$. AgJ являются единственными известными бромистыми и иодистыми солями.

Вследствие более легкой растворимости бромистых и иодистых солей во временных материковых выделениях солей удерживается больше NaCl, чем NaBr и NaJ. В морской воде соотношение Cl : B : J = =250 : 1 : 0,0015.

В морской воде бром содержится в количестве 0,008%. При высыхании изолированных морских бассейнов бром концентрируется в щелочной воде и вероятно содержится в ней преимущественно в виде $MgBr_2$. Экспериментально было доказано, что при кристаллизации озерной воды $^1/_{12}$ часть брома поступает изоморфно в каменную соль, а $^{11}/_{12}$ в калийные соли. Соответственно с этим бром довольно сильно сконцентрирован в калийных солях. Соотношение Cl : Br здесь уже не 310 : 1, или вернее 250 : 1, а 150 : 1. В среднем сильвин (KCl) немного богаче бромом, чем карналит ($KMgCl_3$). Более всего брома содержится в бишофите ($MgCl_2—6H_2O$). Бром всегда стремится войти в последние кристаллизации или вернее он, насколько возможно, избегает выкристаллизации в хлоридах. Согласно исследованиям Беке (Boeck)[1] содержание брома в соляном профиле увеличивается в верхних его частях, но не равномерно. Наибольшее содержание брома было обнаружено Беке в исследованном им профиле одного случайного напластования карналита в зоне кизерита. Технически бром добывается только из карналита, так как только последний поддается обработке, сводящейся к удалению магния путем фракционной кристаллизации, и потому выделяет отходные щелочные воды. Эти искусственно полученные при обработке карналита отходные щелочные воды содержат по Фульда[2] 0,3% брома. Бром выделяют, пропуская капли этой щелочной воды через атмосферу, насыщенную хлором.

В хлоридных растворах при особых условиях отношение брома к хлору может быть больше или меньше, чем в морской воде. Сильные колебания замечаются главным образом во внутренних морях и минеральных источниках. По Левенгардту[3] в Мертвом море соотношение Cl:Br=59 : 1. Таким образом бром здесь довольно сильно сконцентрирован, но главным образом в нижних слоях воды. Верхний слой воды беднее бромом. В Средиземном море соотношение 286 : 1, т. е. почти нормально. Соленое озеро Sebkha el Melah в Южном Тунисе особенно богато бромом. Из этого озера во время мировой войны добывался бром, так как западные государства не могли получать бром из Германии. Наряду с этим в этом же озере в растворе содержится 19,5% KCl. Углекислые минерельные источники по большей части бедны бромом. В Висбаденской воде соотношение Cl : Br равно только 1400 : 1, а в воде Раппенау (Вюртемберг) даже 450 000 : 1. Настоящие соляные источники, наоборот обычно очень богаты бромом. Особенно богаты бромом например соляные источники Эльмен близ Шенебекка, Арнштадта в Тюрингии, Ротенфельд близ Оснабрюк и Мюнстер на Штейне, недалеко от Крейцнаха. В последнем месте отходная щелочная вода содержит 13,92 *г* Br на 1 *кг* раствора. В Соединенных штатах бром

---

[1] H. E. Boecke. 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., S. 86, 1928.

добывается из отходных щелочных вод (Мичиган, Охайо, Западная Виргиния). Калифорнийские отходные щелочные воды содержат 0,3% Br. Мировая промышленность брома равняется приблизительно 2 500 *т*, из которых в Германии добывается $^2/_3$, а в Соединенных штатах $^1/_3$.

Иод содержится в материковых растворах выветривания и в морской соли в таком ничтожном количестве, что он нигде не обнаруживается. Живой организм воспринимает минимальное количество иода. Тем не менее, как известно, он играет чрезвычайно большую роль в животном жизненном процессе. Известны тяжелые явления кретинизма и дегенерации населения в местностях, в воздухе и в воде которых содержится слишком мало иода. Известно также, какое минимальное количество иода требуется для устранения этих явлений. Так например достаточно регулярного потребления молока коров, которым дают лизать содержащие иодистый натр куски поваренной соли. Принятые единовременно и превышающие несколько миллиграм дозы иода немедленно выбрасываются организмом с мочей и главным образом с потом и с выделениями слизистых оболочек. Мы обязаны Фелленбергу [1] весьма интересными изысканиями по вопросу о распространении и физиологическом действии иода. Наряду с содержанием иода в источниках огромное физиологическое значение имеет также минимальное содержание иода в воздухе. Еще неизвестно, в какой форме содержится он в воздухе, вероятно в форме свободного иода. На уровне моря в 1 *кг* воздуха иода содержится в количестве 1γ (0,001 *мг*). Таким образом он содержится там в разложении 1 : 1 000 000 000. По мере увеличивающейся высоты на каждые 700 *м*, содержание иода в воздухе уменьшается наполовину (так при высоте в 1 400 *м* над уровнем моря содержание иода в воздухе равняется $^1/_4$ γ при 2 100 *м* $^1/_8$ γ и т. д.).

В калийных слоях в последних кристаллизациях, в карналитах иод еще можно определить в количестве 0,7—0,9 *мг* на 10 *кг* соли, а в сильвинах 0,6 *мг* на то же количество соли. Содержание иода однако сильно колеблется и повидимому он больше содержится в микроскопических щелочных включениях, чем в самой соли в виде изоморфной примеси. Это хотя и в меньшей степени относится впрочем и к брому. Особенно богат иодом каинит Калишского района в Польше (8,7 *мг* на 10 *кг*). Во всяком случае содержание иода в калийных солях настолько незначительно, что добывать его техническим путем из этих месторождений невозможно. Сравнительно богаты иодом содержащие хлор минералы пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ и скаполит ($3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$); одна проба первого минерала из Пшибрама содержала 10 *мг* на 1 *кг*, а одна проба последнего минерала из Пассокамполунго содержала 2,2 *мг* на 1 *кг*. Бросается в глаза содержание иода в некоторых медных рудах (чистая корнуэллльская медь и красная медная руда (Cu_2O) из Бурры-Бурры содержит по 38 *мг* на 1 *кг*. Тяготение иода к меди объясняется трудной растворимостью полуиодистой меди.

Добывать иод мы можем только из органических веществ. Почти все безусловно органические составные части горных пород содержат значительное количество иода. Главным образом это относится к фос-

[1] Th. v. Fellenberg. Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Yods. Ergebnisse der Physiologie 25, München (J. F. Bergmann) 1926.

форитным желвакам и битуминозным сланцам (например сланцы вюртенбергского лиасса). Как известно, недавно еще иод добывался только из золы морских водорослей («Кельп»), которые вылавливались главным образом на Ирийском западном побережьи. Органическая масса этих водорослей настолько богата иодом, что зола их содержит от 1,01 до 1,06% иода, которые путем фракционной кристаллизации можно получить из продуктов выщелачивания. Кельпская зола наряду с иодом содержит в растворимой части 25% KCl и 5,5% P_2O_5 в нерастворимой части.

В последнее время новым источником для получения иода стали большие ископаемые скопления органических масс в форме нефтяных месторождений. Обратили внимание на высокое содержание иода, содержащегося в соленых водах, выбивающихся в большом количестве при бурении нефтяных скважин. В Голландской Индии добывается вода таких месторождений, в которой 1 $м^3$ содержит 100—135 $г$ иода.

Важнейшим и пожалуй единственным в настоящее время производителем иода является чилийская селитренная промышленность. Сырцовая натриевая селитра, т. е. землистая соленая масса, из которой выщелачивается селитра, содержит 0,06—0,01%, а в редких случаях и до 0,2% иода. Высокое содержание иода, наряду с содержанием нитрата, говорит за ограническое образование солей. Однако до сих пор еще не известно, откуда могли произойти столь значительные органические массы в этих отдаленных пустынях, недра которых состоят преимущественно из изверженных пород. Поэтому приходила в голову и возможность вулканических эксгаляций, но в таком случае нехватает бора и фтора, которые должны были бы быть налицо в случае правильности такого предположения.

Совместное залегание содержащих иод и нитраты солей в этих месторождениях объясняется легкой растворимостью обеих этих солей и исключительной сухостью климата чилийской пустыни, который является самым сухим климатом на всем земном шаре. Хлориды выделяются прежде всего из инфильтрационной воды, которая очень медленно притекает по щебню к центральным депрессиям. Таким образом в них происходит относительная концентрация и через нее кристаллизация нитратов и концентрация иода.

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% $NaYO_3$.

Таким образом иод содержится здесь в виде иодноватокислой соли. Впрочем иодноватокальциевая соль конечно очень редко встречалась в чилийских селитренных месторождениях и в виде минерала лаутерита.

Добыча иода из селитренных щелочей началась только в последние годы, но при годовой добыче в 786 $т$ (1926 г.) почти вся мировая добыча иода сосредоточена там.

13. Водород

Уже при переходе земли из газообразного состояния в жидкое, а самое позднее при начале затвердевания земли часть водорода должна была сконцентрироваться в верхних слоях атмосферы на высоте более 70 $км$ над поверхностью литосферы. Во всяком случае во-

дород (газ) находится здесь под таким незначительным давлением и потому в такой степени разжижения, что в весовом процентном отношении составляет только совершенно ничтожную, неуловимую дробную часть процента всей земли в целом. Значительная часть водорода находится в океанах в виде воды. По сравнению с количеством морской воды воду рек и озер можно практически считать за нуль. Отчасти вода распределена в нижних слоях атмосферы и в виде газа или в виде облаков.

Не может подлежать никакому сомнению, что вода, а вместе с ней и водород находятся в значительном количестве в связанном виде и в литосфере, а также и в раскаленной жидкой магме. При очень высоких температурах большая часть воды разложена еще в виде H и O, подобно тому как она была разложена в первых стадиях охлаждения в первоначальной атмосфере (см. стр. 327).

При начинающемся охлаждении водород переходит в виде H_2O, а частью в виде H и OH в сложные молекулы. Вследствие чрезвычайной летучести этого элемента он во время первичной кристаллизации не поглощается твердыми породами. Во время главной кристаллизации по закону действия масс, если в магме содержится много H_2O или вернее H+OH, небольшая часть водорода переходит для образования гидросиликатов в силикаты. Главные из них своеобразным образом принадлежат как раз к наиболее ранним выделениям главной кристаллизации и к богатым Mg и Fe силикатам. Роговая обманка и биотит являются самыми типичными, содержащими водород магматическими минералами. То, что водород не входит в позднейшие кислые, т. е. в ближе стоящие к остаточной кристаллизации продукты, основано на том, что эти поздние выделения отчасти богаты Al, а отчасти состоят из кремнекислоты. Ни наиболее распространенные щелочные алюмосиликаты—полевые шпаты, ни свободная кремнекислота не поддаются при высокой температуре гидратизации. Это явление можно объяснить и так, что ионы OH замещают собой кислотные ионы, но при высокой кислотной концентрации (т. е. при наличии большого количества SiO_2) не могут удержаться в этом положении.

Бо́льшая часть воды переходит в остаточную магму и здесь, так как несмотря на высокую кислотную концентрацию при одновременно высокой концентрации OH, ионы последнего опять-таки могут проникнуть в тело земли, мы встречаем снова много гидратных щелочных алюмосиликатов, главным представителем которых является мусковит. Но и эти силикаты остаточной кристаллизации могут поглотить только небольшую часть имеющейся воды, большая же часть воды в виде перенасыщенного водяного пара выделяется из магмы при ее затвердении. В конце концов пар вырывается на земную поверхность в виде вулканического водяного пара, из которого небольшая только часть ювенильного происхождения из магмы или в виде термального источника, смешанного тоже с большим количеством свободной воды.

Теперь начинается известный метеорологический круговорот воды, геохимическое действие которого заключается в том, что верхние слои литосферы все снова и снова омываются водой, которая в них и инфильтруется (вадозная циркуляция грунтовой воды). Этим вызываются разнообразные реакции между капельножидкой, стоящей под небольшим давлением холодной воды, и магматически возникшими мине-

ралами. Эти реакции совместно с окислением и составляют почти весь комплекс называемых нами выветриванием химических превращений. Вследствие гидролиза и поглощения воды теперь образуются бесчисленные гидросиликаты, важнейшими группами которых являются цеолиты, аллофан и каолин. Одновременно водой уносятся все образующиеся при окислении и гидролизе растворимые вещества и в первую очередь соли щелочей щелочных земель. В более значительных глубинах, в которых не происходит быстрое и вымывающее движение воды между источником и площадью его питания, где вода под влиянием неравномерного согревания медленно протекает по порам горных пород («глубокая циркуляция грунтовой воды» в смысле Позепниса), происходит по большей части чистая гидротизация без гидролитического отщепления молекул. Важнейшими продуктами этих процессов являются серпентины, а при наличии направленного горного давления («Stress») сериците и парагонит.

Образование гидросиликатов отнимает от атмосферного круговорота значительное количество воды, которая химически связывается в серпентинах и в глиноземных гидросиликатах, а частично также и в гидратах окиси (боксит, железная охра) и кажется навсегда потерянной. Под механическим воздействием выветривания (мороз, солнечные лучи, толчок при передвижении) непрочные силикаты распадаются в сильно дисперсирующий ил и в этом виде уносятся далеко в сторону. В подходящих местах, в особенности под вызывающим образование хлопьев действием электролита морской воды, они снова осаждаются. Эти глинистые отложения наряду со скудными ископаемыми остатками животных и растительных микроорганизмов содержат и огромное количество ископаемой воды, связанной в виде гидратной воды, и после того как при диагенезисе под давлением налегающих масс осадочных пород вызвавшая образование ила вода окончательно из них удалена; если однако потом богатые гидросиликатами отложения под влиянием образования складок или вследствие нового нагромождения отложений попадут под большое давление и на большую геотермическую глубину, то они становятся неустойчивыми. Это же может произойти быть может и вследствие подъема по соседству жидкой магмы в районе ненормально высокой температуры. Гидросиликаты и гидраты окиси теряют содержащуюся в них воду и ископаемая гидратная вода, а вместе с ней и связанный с ней водород становятся опять свободными.

VIII. Благородные газы

(He, Ar, Kr, Ne, X)

О геохимии благородных газов за исключением гелия можно сказать немного. Они содержатся только в атмосфере. В атмосфере содержится 1,23% аргона. Соотношение других газов к аргону равняется:

A : Ne : He : Kr : X=150 000 : 200 : 175 : 8 : 1.

Аргон можно технически добывать из атмосферы фракционной дестилляции жидкого воздуха. Аргон применяется для наполнения лампочек накаливания, из которых в настоящее время 95% наполняются сильно разжиженным аргоном. Неон не добывается. Он придал

бы лампочкам накаливания красный цвет. Как известно, гелий, обладая более легким удельным весом и являясь негорящим газом, применяется в настоящее время для наполнения воздушных кораблей. Добыча его однако производится не из атмосферы, но из газовых источников в нефтяных районах. В этих газах гелий содержится до 2%. Одна газовая буровая скважина в Элык-Коунти в Канзасе показала даже содержание 3,4% Не при ежедневном первое время выделении газа в количестве около 22 500 $м^3$. Образование гелия в натуральных газах геохимически объясняется следующим образом: при распаде атомов радиоактивных элементов, как известно, в конце концов каждый атом урана или тория разлагается на 1 атом свинца и 8 атомов гелия. Каждый грамм урана выделяет в 1 сек. 23 700 атомов гелия, что составляет 1 $см^3$ в 10 млн. лет. 1 $г$ тория выделяет то же количество в 30 млн. лет. Свинец остается. Гелий улетучивается в виде газа и соответственно с его легким удельным весом проникает кверху через наполненные водой поры горной породы. То же самое движение кверху проделывает однако и нефть и образующийся из битуминозных веществ в течение геологических периодов времени газ. Натуральный газ и нефтяные месторождения возникают вследствие того, что газ и нефть улавливаются и концентрируются под куполообразными антиклиналями непроницаемых пластов. В противном случае нефть и газ поднимаются до тех пор, пока не достигнут поверхности земли. То же самое относится и к гелию. Так как почти все массивные горные породы, а особенно богатые кремнекислотой, содержат в виде микроскопических побочных составных частей радиоактивные минералы, то из недр земли везде поднимается минимальный ток гелия. На известной глубине под всеми отложениями залегают кристаллические породы. Таким образом, если отложения и не содержат в себе радиоактивных веществ, то через них проходит этот ток гелия, который по общему правилу в конце концов поступает в атмосферу, в верхних частях которой, как нам показывает спектор северного сияния, и концентрируется газ гелия. Отсюда газ этот рассеивается по мировому пространству, так как сила притяжения земли недостаточна для его удержания. Где над гранитными породами, отличающимися особым богатством радиоактивных элементов залегают под антиклиналями непроницаемых пластов содержащие нефтяной газ и нефть отложения, там гелий концентрируется в натуральном и в нефтяном газах.

Наиболее богатым гелием газовым районом является нефтяной участок в северном Техасе, натуральный газ которого содержит 0,9% Не, и расположенный на востоке от него участок Нокона. Получаемый газ очищается от гелия и идет на освещение и отопление соседних городов. Годовая добыча гелия на этом участке в 1925 г. равнялась 35 000 $м^3$. Однако этот газовый участок начинает за последнее время истощаться и дает теперь только 14 000 $м^3$ гелия (считая в круглых цифрах). Вследствие этого теперь надо создать новый источник для добычи гелия в Амариллофельде так называемого Texas-Panhandle. Здесь нефтеносные пласты состоят из песка, состоящего из почти неразлагающегося гранитного материала. Благодаря этому очень значительное содержание гелия в этом нефтяном газе (по большей части $1^3/_4\%$) становится совершенно понятным. Очень

интересное с геохимической точки зрения, но не имеющее никакого значения в техническом отношении месторождение гелия в минеральных источниках. Такими источниками являются выбивающиеся из кислых гранитов источники с богатым содержанием лития. Гранит всегда отличается своим высоким содержанием радиоактивных минералов. Литиевый источник близ Сантенау (Santenay) (Côte d'or) выделяет ежегодно только 51 $см^3$ газа, но этот газ, по вычислению Штокфиша[1] (Stockfisch), содержит 10,16% He.

БИБЛИОТЕКА
Геологического Ин-та
Арм. Фил. Ак. Наук СССР

---

[1] Stockfisch. Über das Helium und sein Vorkommen. Sitz.-Ber. d. Preuss. Geol. L.-Anst. H. 3, S. 97.

Цена 5 р. 50 к.
Пер. 1 р. 60 к.
Р-56-6-2

137