В. И. ВЕРНАДСКИЙ

ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

В. И. ВЕРНАДСКИЙ

*

ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1983

УДК 550.4

Вернадский В. И. Очерки геохимии. 7-е (4-е русское) издание. М.: Наука, 1983. 422 с.

Классический труд В. И. Вернадского оказал глубокое влияние на развитие геохимических идей, на становление систематического геохимического мышления.

Большинство проблем, четко поставленных и частично рассмотренных В. И. Вернадским, не утратило своего научного значения. Особенно интересны его идеи в период интенсивного развития космических исследований и постановки глубинного бурения на континенте и в океанах.

Не менее важны мысли Вернадского о термодинамических равновесиях в пределах различных геосфер, а также о влиянии форм нахождения химических элементов на геохимические процессы.

Редакционная коллегия:

Б. М. КЕДРОВ, А. Л. ЯНШИН, И. И. МОЧАЛОВ,
К. П. ФЛОРЕНСКИЙ (ответственный редактор),
А. А. ЯРОШЕВСКИЙ

Составитель:
В. С. НЕАПОЛИТАНСКАЯ

В $\frac{1904020000-137}{042(02)-83}$ 186—83—II

© Издательство «Наука», 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Очерки геохимии» В. И. Вернадского относятся к классическим работам, лежащим в фундаменте всей современной геохимии.

Один из основателей этой науки — академик Владимир Иванович Вернадский (1863—1945) в этой и ряде других работ определил задачи геохимии и наметил пути их решения в связи с широким комплексом вопросов современного естествознания. Разумеется, со времени издания «Очерков» в 1934 г. получено много новых фактов, но главные положения автора лежат в основании всех современных геохимических представлений.

Очень важно отметить, что в последующем процессе детализации отдельных вопросов геохимии часто теряются те внутренние связи между отдельными ее частями, которые создают науку как единое целое. Для сохранения этих связей время от времени необходимо возвращаться к первоосновам, отвлекаясь от отдельных отклонений, характеризующих не принципиальное развитие знания, а представляющих как бы орнамент отдельных частей сооружения науки. Не всегда различаются настоящие открытия, меняющие всю конструкцию данного сооружения, и частные разработки, которые можно уподобить лишь «косметическому ремонту» его деталей. Гениальность и глубокая эрудиция В. И. Вернадского проявились в том, что за истекшие 50 лет эпохи научно-технической революции основные его выводы сохраняют свою силу, а намеченные им направления развития геохимии — свою актуальность.

«Очерки» не составляют традиционного курса геохимии, ибо не дают полного и систематического охвата материала.

Здесь даны именно очерки — одного типично циклического элемента (марганца), двух важнейших, охватывающих как литосферу, так и биосферу (кремния и углерода), и радиоактивных элементов (урана и тория) — представляющих энергетику земных недр и основу эволюционного изменения состава земной коры. Освещены только те вопросы, которыми вплотную занимался сам Вернадский, но та постановка задач, формирующих геохимию, и методология их решения, которые даны в этой книге, отсутствуют в имеющихся учебниках, и «Очерки» являются уникальным произведением во всей геохимической литературе. Приведенных в книге примеров достаточно для того, что бы понять всю суть логики геохимии.

А. П. Виноградов писал в 1935 г. В. И. Вернадскому: «Очерки геохимии» читаются запоем — сказочные обобщения, пронизанные осторожной мудростью, невольно выливаются в образы древнейшей философии. С трудом отрываешься от них» (цитируется по

И. И. Мочалову — «В. И. Вернадский — человек и мыслитель». М.: Наука, 1970, с. 75).

Большое воспитательное значение имеет историчность науки, которой всегда уделял внимание В. И. Вернадский. Она не только связывает взгляды разных поколений ученых и позволяет более объективно оценить ход развития научных знаний, но и выявляет единство природы, так как в разное время изучаются различные разрезы реальности и господствуют различные простейшие модельные представления, которые неизбежно учитывают лишь ограниченное число не всегда проверенных фактов. В этом смысле самостоятельную ценность представляют «Примечания, разъяснения и литературные данные», которые резко отличаются от обычных «Указателей литературы», и часто содержат биографические сведения, характеристики упоминаемых авторов и выделяют из их работ те особенности, которые важны для понимания истории развития знаний. Можно считать эти «Примечания» образцовым примером библиографической работы геохимика.

Мы не считаем возможным развивать здесь громадный аппарат комментариев, который привел бы эту книгу к современному, безусловно вре́менному состоянию литературы по отдельным вопросам, которые могут возникнуть у современного читателя.

Сам Вернадский никогда не придавал своим высказываниям характера догмы, а указывал, что в своих работах он опирается на эмпирическое знание, т. е. известные факты, являющиеся основой всякой науки, и его высказывания остаются верными только в пределах определенных условий, изучаемых методами определенной чувствительности. Новое поле фактов заставляет делать новые выводы. Это и предопределяет прогресс науки. Учитываемые Вернадским условия ограничиваются временем и земной корой.

Под геологическим временем подразумевается время, запечатленное в геологической летописи, позволяющей расшифровать последовательность и восстановить картину геологических процессов. Начало такой летописи скрыто высоким уровнем метаморфизма, в котором исходные процессы образования пород и их последовательность восстановить не удается. По абсолютной геохронологии, за развитие которой ратовал Вернадский, этот рубеж в его время определялся в 1,5—2 млрд. лет.

Определение земной коры у Вернадского не соответствует современному. Читатель, воспитанный на понимании земной коры как «области литосферы до границы Мохоровичича», при недостаточно внимательном чтении может неправильно понять текст В. И. Вернадского.

Разделение Земли на оболочки (геосферы) можно производить по разным свойствам: фазовым, термодинамическим, химическим, парагенетическим и т. д. В зависимости от того, какой признак принять за ведущий, и границы геосфер будут различными. Для оболочки земной коры (название которой Вернадский считает неудачным, заимствованным от старых представлений о коре остывания огненно-жидкой планеты) он дает два определения:

1. «Земная кора геологов», иначе «фазовая оболочка», в которой вещество может находиться в трех фазах — газовой, жидкой и твердой, что и предопределяет высокую активность химических реакций в ней. Она включает в себя атмосферу, гидросферу и литосферу, и простирается до вероятных глубин в 60—100 км, на границе с глубинно-планетным состоянием вещества в области астеносферы.

2. Оболочка, состав которой известен по геохимическим данным — «земная кора Филлипса—Кларка—Фохта», условная мощность которой принималась в 16 миль или 20 км.

В вышеуказанных пределах геологического времени и земной коры геологов преобладающее значение в геохимии имеют циклические процессы миграции элементов, которые подчеркнуты в их геохимической классификации. В. И. Вернадский вовсе не отрицал выпадения элементов из цикла и направленного изменения (эволюции) земной коры, но считал это второстепенным по мощности процессом, требующим специального изучения. Цикличность (обратимость) геохимических процессов создает высокую устойчивость организации земной коры, вследствие большого количества обратных связей, управляющих этой организованностью. В реальной работе геохимика изучаются части циклов различной протяженности. Такая организованность особенно характерна для биосферы как части земной коры, обладающей наибольшей активностью геохимических циклов. Биосфера и земная кора — системы, находящиеся в динамическом равновесии. Это понятие отличается от понятия стационарного состояния прежде всего тем, что таким термином подчеркивается роль обратных связей в течении процесса.

Постоянство геохимических функций биосферы, определяемое по характерным продуктам выветривания, диктуется так же постоянством космической энергии Солнца, преобразуемой в биосфере. В. И. Вернадский постоянно указывал на противоречие между морфологической эволюцией организмов и геохимической стабильностью биосферы. Поэтому он подчеркивал, что основной геохимической задачей является не вопрос о происхождении жизни, а вопрос об условиях становления биосферы как системы.

Следует напомнить, что во времена Вернадского широко бытовало представление об огненно-жидкой Земле, остывающей в течение геологического времени и меняющей условия геологических процессов даже в фанерозое. Отголоски таких представлений живы до сих пор. В. И. Вернадский неоднократно подчеркивал, что в изучаемых геохимией явлениях нет фактов, подтверждающих такую гипотезу. Из этого следует, что изначальные условия следует искать далеко за пределами геологической летописи фактов. Эти положения Вернадского обычно вызывали наиболее резкую критику. Сейчас, когда глубоко продвинулись работы по абсолютной геохронологии и связанной с этим геологией докембрия, «геологическое время» увеличилось почти вдвое. Несмотря на это, взгляды Вернадского не нашли убедительных опровержений. Во-

прос о принципиальных отличиях геохимических условий докембрия от современных продолжает оставаться дискуссионным.

В одной из последних работ на эту тему Г. Рид и Дж. Уотсон так формулируют состояние вопроса: «...мы еще очень мало знаем. ...о геохимическом эффекте регенерации коровых пород, и совсем ничего — о составе или объеме докембрийских океанических плит. До тех пор, пока сохраняется такое положение вещей, рассуждать о геохимической эволюции литосферы в целом, по-видимому, бесполезно» (История Земли. Ранние стадии истории Земли. Л.: Недра, 1981, с. 224). Еще более определенно высказываются М. М. Кимберли и Э. Димрот в статье «Распределение осадочных углерода, серы, урана и железа, как свидетельство сходства составов архейской и более поздней атмосферы и гидросферы» (Ранняя история Земли. М.: Мир, 1980, с. 580): «Таким образом, как и в случае распространения осадочных углерода, серы и урана, можно сделать заключение, что архейские железорудные формации не могут рассматриваться как индикатор каких-либо принципиальных различий между современной и древней атмосферой или гидросферой, вопреки представлениям большинства современных геохимиков осадочных пород».

По-видимому, только в самом глубоком докембрии скрыты основные связи современного состояния земной коры с ее происхождением, которые могут позволить с уверенностью говорить о направленной эволюции планеты. Необходимо дальнейшее развитие геохимических работ на точной количественной основе для увязки их с космогоническими представлениями о древнейшей истории Земли.

В. И. Вернадский особое внимание уделял развитию концепции биосферы. В этой книге она дана вкратце в связи с геохимией углерода, более полно развернута в работе «Биосфера», которую автор считал тесно связанной с «Очерками геохимии», и ряде других работ по биогеохимии. Эта серия работ оказалась особенно актуальной, так как рассматривает взаимоотношения организмов с окружающей средой и изменение биосферы под влиянием воздействия человека. Она является той основой, на которой необходимо строить охрану окружающей среды в условиях перехода биосферы в ноосферу.

В. И. Вернадский четко определил принципиальные границы биосферы как границы существования поля активной жизни. Биогенные и биокосные образования в процессе геологической истории частично выходят за пределы биосферы и образуют фации былых биосфер — таковы, например, мраморовидные известняки, парагнейсы, а возможно, и граниты. Термин «былые биосферы» во множественном числе, несмотря на единство биосферы в историческом аспекте, он, очевидно, употребляет, чтобы подчеркнуть различную историю таких фаций, подобно тому, как мы говорим «былые времена». В современной литературе встречаются крайние понимания биосферы — то только как сумма живых организмов, то, наоборот, с включением в биосферу обла-

сти всех былых биосфер. Это противоречит определениям биосферы, данным Вернадским. Этот вопрос рассматривает Н. Б. Вассоевич в ряде своих работ.

Следует сказать несколько слов об очерке четвертом, посвященном кремнию и силикатам в земной коре, где изложена теория каолинового ядра, о которой еще в начале века профессор Шибольд и Ле-Шателье писали как о гениальном «предвидении Вернадского».

Н. В. Белов так характеризует эти взгляды: «...Вернадскому достаточно быстро удалось найти (1891) основной радикал, входящий в большую часть алюмосиликатов... Это — знаменитое «каолиновое ядро», с помощью которого Вернадский объединил почти все алюмосиликаты в стройную систему. Минералоги руководствовались этой системой до самого последнего времени, пока в нее не внесла незначительные видоизменения современная кристаллохимия, сменившая молекулярные представления о силикатах на координационные» (Н. В. Белов. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. 2-е чтение им. В. И. Вернадского. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 3—4).

Основная идея Вернадского об одинаковой — кислотной — функции алюминия и кремния в силикатах лежит в фундаменте современных представлений о химической природе и структурах алюмосиликатов.

Нельзя пройти мимо завершающих страниц книги, где В. И. Вернадский по сути обращается ко всем формирующимся ученым, излагая свое отношение к методологии научной работы, и говорит о том, что настоящий ученый должен ярко переживать реальность мира и «это самое большое и глубокое — и полное,— что доступно Homo sapiens faber, стихийно своим существованием связанного с биосферой, неразрывную часть которой он составляет».

В основу настоящего издания было взято издание «Очерков» 1954 г., помещенных в I томе Избранных сочинений В. И. Вернадского. Оно было тщательно сверено с прижизненным изданием 1934 г. и в тех редких случаях, когда обнаруживались изменения, не соответствующие основному прижизненному тексту, мы следовали этому последнему.

В конце книги помещены вышеупомянутые «Примечания, разъяснения и литературные данные», которые занимают шестую часть всего текста. В них содержится 1100 комментариев. В таком виде эти «Примечания» были даны в первом русском издании 1927 г. Когда Вернадский работал над вторым русским изданием «Очерков» (1934 г.), он ввел в него некоторые новые данные. Комментарии к этим текстам он поместил в «Примечания», не нарушая общий порядок цифр, под буквенными обозначениями (401а, 804а, 995а и т. д.). Таким образом, читатель мог проследить как расширялся и пополнялся текст книги.

В данном издании нумерация комментариев сохранена в том виде, как ее дал автор в 1934 г. Так же оставлен неприкосновен-

ным и перечень литературных данных. К сожалению, выверить эту литературу оказалось совершенно невозможным, потому что большая часть упоминаемых работ опубликована в иностранных изданиях, с которыми автор знакомился, живя за границей. Многих из них нет ни в одной библиотеке Москвы. Тем более ценно упоминание этих работ в «Очерках геохимии», потому что благодаря им автор создал уникальный труд по истории возникновения многих геохимических идей и понятий. Примечания печатаются в том виде, как их публиковал автор, со всеми особенностями стиля и расположения литературного материала, который тесно переплетается с основным текстом комментариев. Лишь работы самого В. И. Вернадского, для удобства чтения, в начале работы приводятся в более расшифрованном виде.

При подготовке книги к печати нами полностью пересмотрены и пересоставлены указатели к ней. Предметный указатель пересоставлен с акцентом на понятия более актуальные в наши дни, а именной сделан аннотированным и в нем русские авторы объединены в один список с иностранными, которые указаны в русской транскрипции, помимо латинской. Этим мы надеемся облегчить читателю поиски литературы, на которую ссылается автор. В именном указателе цифры обозначают номера страниц, где упоминается данная фамилия, а цифры в скобках — номера комментариев.

При подготовке рукописи к печати существенную помощь оказали И. Н. Ивановская, С. Н. Полосухин и С. А. Герасютин. Считаем своим долгом выразить им благодарность.

К. П. Флоренский, А. А. Ярошевский

ОТ АВТОРА

Эти очерки являются переработанным изданием моей французской книжки La géochimie, вышедшей в 1924 году в Париже. Многое написано вновь, весь текст тщательно пересмотрен и изменен. Мне кажется,— изменения так велики, что перемена заглавия вполне оправдывается. Это заглавие к тому же более отвечает духу русского языка.

Французская книга составилась из лекций, которые я читал в Париже, в Сорбонне в 1923—1924 годах по приглашению Парижского Университета. Я издал только лекции первого года; курс, читанный во втором году,— история в земной коре железа, меди, свинца, редких элементов — остался еще в рукописи.

Книга не является *курсом* геохимии. Она, однако, может служить введением в эту новую дисциплину, и мне кажется, может быть полезной и нужной для высшей школы. в которую до сих пор геохимия еще правильным образом не вошла. А между тем знание ее достижений необходимо для химика, минералога, биолога, геолога, географа. Ее искания сталкиваются с областью, охваченной физикой, и подходят к самым общим проблемам естествознания. С ними неизбежно должна считаться философская мысль. Ее положения играют все бóльшую и бóльшую роль в понимании учения о полезных ископаемых и начинают входить в области земледелия и лечения.

Значение геохимии в системе знаний неизбежно должно все более увеличиваться, так как неуклонно растет темп ее исканий. В связи с быстрым ростом науки пришлось коренным образом переработать (после 1923 года) части книги, касающиеся явлений жизни[1] и радиоактивных элементов.

Везде я старался использовать новейшую литературу, и я думаю, что примечания к книге могут быть полезны для всякого, ищущего точного знания[2]

Я буду считать мою задачу достигнутой, если эти «Очерки» возбудят интерес к геохимии в моей родной стране.

6 февраля 1927.

---

[1] Многие вопросы, здесь затронутые, развиты в моей только что появившейся книжке «Биосфера I—II». Ленинград. 1926 (Научн. Техн.-хим.Изд.) Она может служить дополнением к этим очеркам.

[2] Номера с боку страниц текста указывают примечания, отнесенные в конец книги.

ОТ АВТОРА

[*Из четвертого — второго русского — издания*]

Второе русское издание «Очерков геохимии» (первое вышло в 1927 г. в Ленинграде) переработано и приведено к современному (1933 г.) уровню знаний.

Книга эта впервые была издана на французском языке (в 1924 г. в Париже — «La Géochimie»). Она составилась из моих лекций в Сорбонне, в Парижском университете, которые я читал в 1923—1924 гг. Факультет Парижского университета хотел, чтобы я дал обзор проблемам геохимии, выдвигая те, над которыми я сам работал.

Этим определялся прежде всего выбор тем. Издана была тогда только часть лекций — история металлов не была обработана для печати.

Я оставил в дальнейших изданиях книжку 1924 г. в прежнем виде, не желая и не имея времени расширять и изменять ее характер. Это «очерки», а не курс, учебник или обзор геохимии. Многое важное оставлено в стороне.

Второе русское издание не является обработкой первого. В промежутке — в 1930 г. — вышло немецкое издание книги — «Geochemie in ausgewählten Kapiteln». Это немецкое издание легло в основу предлагаемого второго русского, так как оно было значительно изменено по сравнению с русским изданием 1927 г. К сожалению, оно осталось почти совсем неизвестным в нашей стране. Тем большее различие найдет русский читатель между изданием «Очерков» 1927 и 1933 гг.

В тесной связи с «Очерками геохимии» находятся две мои книги — вышедшая в 1926 г. «Биосфера» (второе исправленное издание которой вышло на французском языке — «La Biosphère» — в 1929 г.) и «История природных вод» (как второй том моей «Истории минералов земной коры»), один выпуск первой части которой вышел (1933), второй печатается; во второй ее части будет помещена геохимия природных вод.

Я надеюсь при первой возможности выпустить сборник моих статей «Биогеохимические очерки», посвященных биогеохимическим проблемам (статьи изданы были раньше на русском, французском и немецком языках).

По сравнению с немецким изданием 1930 г. «Очерки» сильно переработаны и представляют *четвертое* издание французской книжки 1924 г.

Литература и факты доведены до 1933 г. включительно.

Ленинград, август 1933.

Очерк первый

ИЗ ПРОШЛОГО ГЕОХИМИИ

*

1. Геохимия — наука двадцатого столетия

Мы живем на повороте в удивительную эпоху истории человечества.

События чрезвычайной важности и глубины совершаются в области человеческой мысли.

Основы наших взглядов на «Вселенную», на «Природу» — на то «Единое целое», о котором так много говорили в XVIII в. и в течение первой половины XIX столетия, преображаются на наших глазах с небывалой быстротой.

Не одни теории и научные гипотезы — эти мимолетные создания разума,— но и точно установленные новые эмпирические факты и обобщения исключительной ценности заставляют нас переделывать и перестраивать картину природы, которая оставалась нетронутой и почти неизменной в течение нескольких поколений ученых и мыслителей.

Новые взгляды на мир, в сущности углубленное обновление веками сложившихся старинных представлений об окружающей среде и о нас самих, захватывают нас с каждым днем все больше и больше. Они неуклонно проникают все дальше и глубже в область отдельных наук, в поле научной работы. Эти новые воззрения касаются не только окружающей нас косной природы; они захватывают так же глубоко и явления жизни, они глубоко изменяют наши представления в областях знания, которые нам наиболее близки и часто нам кажутся наиболее важными. Можно сказать, что никогда в истории человеческой мысли идея и чувство единого целого, причинной связи всех научно наблюдаемых явлений не имели той глубины, остроты и ясности, какой они достигли сейчас, в XX столетии. Изучение изменения, происшедшего и происходящего в идеях и в понятиях, заставляет нас думать, что мы еще очень далеки от конечного результата и едва различаем направление, по которому пошло новое научное творчество.

Это мы должны учитывать при оценке новых пониманий атома и химического элемента, проникающих в нашу современную науку. Они слагаются среди неустановившейся, изменяющейся, все еще мало нам известной картины космоса. Атомы и элементы — древние интуиции античной мысли — непрерывно меняют в этой новой, все еще полной противоречий, обстановке свой облик и приобретают новые формы.

Каждый химический элемент отвечает для нас особому атому или атомам, определенно точно отличным по своему строению от других атомов, соответствующих другим химическим элементам. Атом науки XX в. не есть атом древних мыслителей — эллинов и индусов — или мусульманских мистиков средних веков и ученых нашей цивилизации последних четырех столетий. Это совершенно новое представление, новое понятие. И если исторически корни современных понятий могут быть сведены к атомам и к элементам древней наука и философии, изменения, которые они претерпевали, так велики, что от старого остались одни лишь названия. Все изменилось коренным образом.

Может быть, было бы правильнее дать «атому» XX в. новое название. Это можно было бы сделать без всякого ущерба для исторической правды.

Наш атом совершенно не похож на материю, которую он образует. Законы, к нему относящиеся, не тождественны с законами образованной им материи. В материи, в ее химических и физических свойствах, мы наблюдаем лишь общие, статистические проявления больших совокупностей атомов, которые выявляют в смутной и в сложной форме лишь часть, кажущуюся ничтожной, свойств самого атома и его внутреннего строения.

Глубока грань, разделяющая научное построение окружающего нас мира и нас самих в том их проявлении, которое обусловливается нашими органами чувств (макроскопический разрез космоса), от того научно построяемого космоса, где царит атом (микроскопический разрез космоса). Основные физические представления, как и методика научного мышления, претерпевают в этих проявлениях коренное изменение. Понятие физической причинности резко меняется, углубляется путем разрушения вековых о нем представлений, как только мы научно проникаем в мир атомов. Третий разрез космоса сейчас вырисовывается благодаря успехам астрономических наблюдений и исканий XX в.— мир пространства-времени в его научном охвате большими величинами, несоизмеримыми, как и атомный мир, с данными наших органов чувств.

Эти три представления о мире, о реальности, научно охватываемой,— три «неоднородных пласта реальности» [1] — не согласованы. Все находится в подвижном созидании — научном и философском.

Атом и химический элемент, с ним связанный, проникают все три формы миропредставления. Кажется очень правдоподобным, что при попытках дальнейшего обобщения получит большое значение то течение научного синтеза, которое выдвинул в середине XVIII в. великий сербохорватский мыслитель Руджиеро Бошкович (1711—1787) [2] и которое сейчас все больше обращает на себя внимание [3].

Но атом не есть бесформенный и бесструктурный «центр сил», в закономерной совокупности которых мыслил материю и мироздание Бошкович [4].



МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ
ЛОМОНОСОВ

История этого течения мысли, по-видимому, намечающего путь научной мысли будущего и им чреватого, еще не написана. Другой великий натуралист, современник Бошковича, шотландец Джемс Геттон (1726—1797) одновременно и независимо подходил к тому же миропредставлению, создавая основы современной геологии [5].

Единого целого научного миропредставления еще нет.

Но бесчисленные новые факты, проявляющие строение реальности, природы, во всех ее разрезах, неуклонно сводят нашу мысль в ее наибольшем углублении к миру атомов и еще дальше — к строящим атомы мельчайшим индивидам, реальным единицам пространства-времени.

Факты вызвали создание новых научных дисциплин, отличных от прежних, изучавших материю — совокупность бесчисленных атомов — под статистическим углом зрения.

И мы в XX столетии являемся свидетелями расцвета этого рода новых наук — наук об индивидуальных атомах — физики атомов, радиологии, радиохимии и последней выявившейся — геохимии, небольшой части астрофизики.

Геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и насколько возможно — всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетические на нашей планете соотношения. Она резко отличается от минералогии, изучающей в том же пространстве и в том же времени истории Земли лишь историю соединений атомов — молекул и кристаллов. В этой строго ограниченной земной планетной области геохимия открывает те же явления и законы, существование которых мы могли до сих пор только предчувствовать в безграничных областях небесных пространств. Для нас в настоящее время очевидно, что химические элементы не распределены в беспорядке в сгущениях материи этих пространств, в туманностях, звездах, планетах, атомных облаках, космической пыли. Их распределение зависит от строения их атомов.

Есть атомная геометрия пространства-времени, выражаемая в истории и распределении атомов — на всем протяжении и на всем делении космоса — в крупном и в мелком — в строении космической туманности или мельчайшего организма [6].

Одни и те же законы господствуют как в великих небесных светилах и в планетных системах, так и в мельчайших молекулах, быть может, даже в еще более ограниченном пространстве отдельных атомов.

Более двух с половиной веков назад один из крупнейших ученых, голландец Х. Гюйгенс [7] (1629—1695) выяснил неизбежность тождественности материи и сил вселенной и проявлений жизни на всем ее протяжении. Тождественность материи и сил вытекала и из законов тяготения его современника И. Ньютона. Она охватывала и картезианскую философию, которая господствовала в умах физиков и на десятки лет — до 1730—1740 гг.— задержала понимание научных открытий и научных обобщений Ньютона (1676). XVII век внес окончательно в научно-философское понимание вселенной от времени до времени проявлявшееся в течение столетий представление о единстве, выражаясь современным языком, материи и энергии на всем протяжении космоса, пространства-времени. Но Гюйгенс был одним из немногих, который ясно выразил и неизбежное отсюда следствие единства в космическом аспекте изучаемой нами в биосфере жизни.

Через 150 лет после Гюйгенса англичанин В. Гюггинс [8] установил путем научного опыта и наблюдения спектральным анализом тождественность химических элементов, т. е. атомов, для звездных миров с их земным проявлением. Творческий взрыв идей, который мы переживаем, не расшатал этого основного положения [9]. Он выразил его в новом понятии о тождественности основных элементов, электронов, нейтронов и протонов, выявляющихся сейчас положительных электронов (позитронов), из которых построены атомы, т. е. химические элементы, и о генетической — хотя и сложной — связи, существующей между атомами различного строения.

Изучая законы и правильности истории элементов нашей планеты, изучая строение земных атомов, мы изучаем тем самым законности мельчайших пространств и мельчайших мгновений, неразрывно связанных с великим целым космоса. Между ними существуют глубокие аналогии и даже большее, чем аналогии.

Протоны, электроны, нейтроны, позитроны, фотоны, кванты охватывают все пространство-время, все три разреза космоса. Они же строят и охватывают атомы. Но химические проявления атомов, изучаемые в геохимии, являются только небольшой частью связанных с этими основными элементами космоса явлений.

Химия космоса и геохимия — атомная химия планеты в пространстве-времени космоса — являются небольшой, хотя и важной чертой в изучаемой наукой реальности.

Но надо помнить и сейчас же отметить, что не химические явления и не химические свойства атомов (химические элементы) определяют материальный субстрат пространства-времени, составляют преобладающую массу, выявляемую при изучении реальности.

2. К истории геохимии

Геохимия — история химических элементов нашей планеты — могла возникнуть лишь после окончательного выявления новых понятий об атоме и о химических элементах. Она могла окончательно возникнуть лишь в наше время. Но корни ее идут глубоко в прошлое науки, и мы сейчас видим, как разрозненные искания многочисленных ученых прошлых веков, не вполне ясные современникам, под влиянием великих научных обобщений нашего времени принимают новые формы, получают новый смысл и оказываются между собою связанными. Я не могу, к сожалению, здесь сколько-нибудь подробно остановиться на истории этих идей, на создании геохимии. Еще не сделана предварительная работа, и нет сейчас возможности дать полный и связный очерк пути, пройденного здесь человеческой мыслью.

Несомненно, в XVII в. и еще раньше шли упорные искания, связанные с геохимическими проблемами. Будущий историк науки вскроет... ряд открытий, все уточняющихся наблюдений и фактов, первые зародыши важнейших современных эмпирических обобщений и научных представлений. Особенно к концу первой половины XVII в. это движение приобрело силу и значение. Я назову здесь имя одного человека, который больше других, может быть, сознавал круг и значение явлений, охватываемых современной геохимией. Это был Роберт Бойль (1627—1691), один из основателей учения о химических элементах, создателей современной химии. История природных вод — всемирного океана в частности,— атмосферы как весомой газовой среды, растворения газов в водах, первые точные различения химических элементов в земных телах и начала точного химического анализа земных

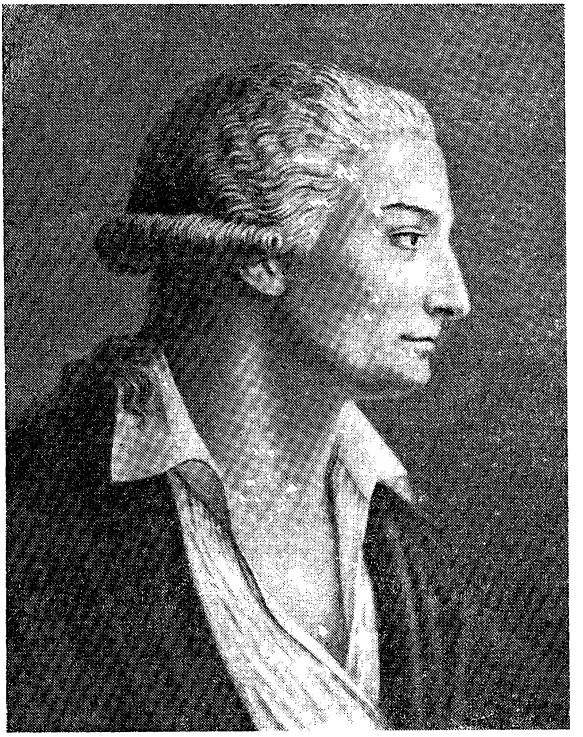
продуктов — вот несколько основных проблем геохимии, начинающихся в научном аспекте с работ Бойля [10].

Я не могу, однако, углубляться здесь в эти и многие другие забытые научные искания, которые, конечно, не прошли бесследно и в действительности так или иначе отразились на современной научной мысли. Они длились почти два столетия. Уже во второй половине XVIII в. геохимические проблемы начали возбуждать научный интерес, хотя представление о химическом элементе тогда было смутное и далекое от воззрений XIX и XX столетий.

И. Ф. Руэлль старший (1703—1770) и его более великий младший современник А. Лавуазье (1743—1794), творческая работа которого была прервана в ее полном расцвете, уже ярко ставили эти проблемы. Мы не знаем, до каких высот мог бы еще подняться Лавуазье. Как раз перед смертью он в своих исследованиях о воде и физиологии дыхания стал подходить к глубоким геохимическим проблемам. Руэлль [11], старший, очень мало печатал, но оказал огромное влияние на современников своими публичными экспериментальными лекциями по химии, которые он читал в Париже, в Королевском ботаническом саду. На его лекции собиралась вся интеллигенция Парижа, можно сказать, тогдашней Европы. На этих лекциях собирались многочисленные иностранцы, нередко крупные умы, попадавшие в Париж. Учесть влияние Руэлля сейчас очень трудно — этого никто и не пытался сделать. Но совершенно ясно, что оно было очень велико, шло из Парижа по всей Европе и еще чувствовалось долго после его смерти.

В трудах Лавуазье [12] — в истории элементарных газов в земной коре, в истории воды — мы имеем уже яркие образчики геохимических обобщений, выраженных близким нам научным языком. Огромное влияние идей Лавуазье на всю новую химию чрезвычайно способствовало проникновению в нее геохимических проблем. С его времени те или иные из этих проблем стали непрерывно входить в курсы химии.

Старший его современник Леклерк де Бюффон (1707—1788) [13], который был еще очень далек от наших современных представлений о химических элементах, дал в своей истории минералов целый ряд блестящих и интересных обобщений и поставил ряд больших геохимических проблем. Он мог это сделать не только потому, что был глубоким наблюдателем природы, охватывал все научное знание своего времени, но и потому, что жил в гуще общественной жизни, был практиком, агрономом и технологом. Геохимические проблемы мы находим у него в главах об истории самородных элементов, в частности — металлов. Но мы находим их и в других местах его «Les Epoques de la Nature» (1780) и «Histoire naturelle, générale et particulière» (1749 и следующие годы). Бюффон был не только великим писателем; это был один из немногих гениальных глубочайших натуралистов, один из тех немногих людей, которые действительно научно созерцали все-



АНТУАН ЛОРАН
ЛАВУАЗЬЕ

ленную как единое целое. Мы встретимся не раз в этих «Очерках» с его идеями и их следствиями.

Необходимо здесь вспомнить М. В. Ломоносова (1711—1765), другого современника Руэлля и Бюффона. Только в наше время вскрылась прозревающая будущие пути научная мысль Ломоносова. В его забытых, плохо и не полно изданных трудах ясно и ярко видно сознание и понимание геохимических проблем. В тогдашнем Петербурге и в Петербургской Академии наук он самостоятельно шел по пути, на который научная мысль окончательно вступила только в нашем XX в. Он углублялся непрестанно в химию природных тел не в частностях, а в общем и в связи с историей Земли [14].

К началу XIX столетия новая химия овладела научной мыслью: химический элемент быстро получил новое выражение, резко отличное от того, какое ему придавал еще Лавуазье. Казалось, геохимия была на границе своего возникновения, но она еще долгое время не была создана. По-видимому, собранный эмпирический материал был слишком мал, и понимание самого химического элемента было еще недостаточно ясно.

Это было время создания современной химии и геологии, из синтеза которых выросла геохимия. Чтб не менее важно,— в это время быстро создавались на основе новых научных представлений о веществе и о нашей планете прикладные научные дисциплины, в это время охватывавшиеся понятием технологии. Как в технологии в широком понимании, так и в чистом знании мы на каждом шагу наталкиваемся на размышления о геохимических проблемах, на их углубление. История химических элементов в земной коре — их роль в различных природных процессах и в частности в явлениях жизни, как в живой природе, так и в быту человека — в технологии [15], с конца XVIII — начала XIX столетия на каждом шагу, в самых разнообразных проявлениях охватывала научную мысль.

Среди тех, кто на фоне столетней давности выделяется ярче, я остановлюсь на трех предшественниках современной геохимии — это были: англичанин Гемфри Дэви (1778—1829), прусский немец Рейль (1759—1813) и А. фон Гумбольдт (1769—1859). Главная блестящая пора работы А. фон Гумбольдта, пруссака по происхождению, прошла вне Пруссии и сам он первое десятилетие XIX в. всецело жил умственной атмосферой Парижа.

Гемфри Дэви [16], блестящий экспериментатор, физик и химик, охватывавший всю науку своего времени, мыслитель, шедший своим путем и задумывавшийся над проблемой бытия, одаренный глубоким поэтическим пониманием природы, все время связывавший науку с жизнью, является одной из самых ярких фигур первой половины столь богатого ими XIX столетия.

Дэви оказал огромное влияние на науку своего времени своими лекциями, многочисленными статьями и книгами, блестящими опытами. В его работах мы находим на каждом шагу данные об истории элементов в земной коре. В этом отношении он развил в новом масштабе пути, открытые Руэллем и Лавуазье. Его работы явились прообразом всех позднейших трактатов химии, всегда связывавших изложение свойств химических элементов с их геохимией. В позднейших обобщающих работах Дюма, Берцелиуса, Либиха, Менделеева и других, подходивших к этим вопросам с неменьшим талантом, мы всегда находим размышления или нередко яркие обобщения в области геохимических проблем. После него в течение всего XIX в. геохимические проблемы входили в курсы неорганической химии; они изучались между прочим при обсуждении отдельных химических элементов.

Совершенно иной была судьба Рейля [17]. Один из самых замечательных врачей своего времени, беззаветно преданный помощи страдающим, он и умер на посту, не жалея себя. Рейль погиб в расцвете своих научных исканий. Врач, анатом, психиатр, физиолог, он не интересовался проблемами геохимии в прямом их понимании. Это был, впрочем, человек широкого философского мышления, натуралист, каковыми были все крупные врачи его времени. В философии он примыкал к натурфилософским течениям, был, по-видимому, близок к Шеллингу, но мыслил са-

мостоятельно. Его значение в истории геохимии связано с изучением *химии организмов*. Он впервые — в эпоху новой химии — ярко выдвинул значение химии организмов и в этом отношении стоял далеко впереди своего времени. Корни его стремлений и идей идут вглубь медицинской традиции. От иатрохимиков XVII и XVIII столетий, может быть, еще от Ф. Парацельса (Бомбаст фон Гогенгейм, 1493—1541), значение химии в медицинских системах и в понимании лечения страждущих все время не сходило с горизонта мысли врачей. Непрерывно в течение столетий идут поколения врачей-химиков. Рейль считал необходимым тщательное количественное химическое исследование организмов и искал в нем разгадки проявлений жизни. Он являлся новатором, работа которого в самом начале была прервана смертью. Трудно сказать, что бы дал Рейль, если бы не ранняя его смерть.

По этому же пути шла независимая мысль одного из удивительнейших людей первой половины XIX столетия — Александра фон Гумбольдта[18]. В своих молодых работах, особенно во «Florae Fribergensis specimen» (1793), еще до углубления в природу тропической Америки, А. Гумбольдт подошел чрезвычайно близко ко многим современным проблемам геохимии. Эти работы молодого Гумбольдта были прерваны многолетним путешествием, обработкой его результатов, а затем созданием того удивительного синтеза, каким является его «Космос». Уже в старости, в пятом недоконченном томе «Космоса», он вернулся к одной из геохимических проблем — к влиянию жизни на окружающую среду. Но эту работу прервала смерть на полуслове.

В указанной работе его молодости, 1793 г., осталась яркая попытка охватить живые организмы с точки зрения их химических элементов, причем Гумбольдт, минералог и геолог, неуклонно искал их начало в окружающей растения косной материи. Пришлось ждать десятки лет, чтобы проблема была поставлена вновь с той же яркостью, как это было сделано Гумбольдтом. Его постановка проблемы географического распространения организмов далеко заходит за пределы работ его последователей; она глубже возникших под его влиянием новых отделов географии и приближается к геохимическим концепциям нашего времени. Для него живое вещество есть неразрывная и закономерная часть поверхности планеты, неотделимая от ее химической среды.

В течение XIX в. неуклонно шла в разных направлениях подготовка поля исследования современной геохимии. Постепенно выяснялась картина единства химического элементарного состава вселенной. Она была впервые поставлена на опытную почву после того, как космическое происхождение метеоритов вошло в общее сознание. Оно вошло в жизнь в первой четверти XIX в. в значительной мере благодаря неустанной многолетней (1794—1826) работе Э. Ф. Хладни (1756—1827)[19], оригинального ученого, стоявшего, подобно Гумбольдту, вне рамок немецкой университетской науки. ...Хладни не был химиком. Тождественность хи-

мического состава метеоритов с составом *земных* тел была впервые установлена В. Говардом (1802) [20], и тогда же Г. Л. де Бурнон выявил их *минералогическое* отличие от земных минералов. Оба положения быстро вошли в научное сознание, но выводы из них были сделаны значительно позже.

Медленно проникло в науку представление о тождественности химических элементов, входящих в живой организм и в мертвую косную материю. До 40-х годов XIX столетия это представление еще не считалось научно установленным и проверялось специальными опытами; такие крупные ученые, как Дюма, еще с этим считались. К середине века, следуя по путям, блестяще разрабатывавшимся Г. Дэви, были выявлены основные черты питания растений, сразу охваченные в своем планетном значении, т. е. изучавшиеся не только в биологическом, но и в геохимическом аспекте. Здесь наблюдалась непрерывная традиция еще со времен Лавуазье.

Ж. Б. Дюма (1800—1884) [21], Ж. Буссенго (1802—1887) [22], К. Шпренгель (1787—1859) [23], Ю. Либих (1803—1873) [24] и множество работников, за ними последовавших, или же современников, шедших отчасти своим путем, точно установили картину геохимического значения зеленых растений,— как увидим, основной части живого вещества биосферы. Дюма, Буссенго и Либих выяснили значение зеленой жизни в газовом обмене планеты, причем глубже других проник в нее, вероятно, Буссенго, ярче понимавший геохимический аспект явления. Он сталкивался с ним вне лабораторий, в природе,— во время своего долгого пребывания в тропиках и изучения вулканических явлений и минералов. Это был один из самых проницательных мыслителей в этой области в XIX в., в работах которого мы и сейчас всегда находим новый, не охваченный научной мыслью, материал. Шпренгель и Либих выяснили с неменьшей точностью значение «*зольных элементов*», причем теоретические построения Либиха оказали влияние на понимание этих явлений и произвели полный переворот в объяснении векового создания человеческой культуры — значения удобрения для плодородия почвы [25]. В другой связи они выявили геохимическую роль зеленых растений в использовании соединений фосфора (что было ясно и Буссенго), калия и других нужных растению элементов.

Одновременно везде проводилась химиками другая работа по изучению окружающих нас минералов, вод, газов, горных пород. Для очень многих, особенно химиков, минералогия представлялась «химией земной коры», как ее называл И. Я. Берцелиус [26]. Постепенно точное исследование природы минералов накопило огромный материал. В то же время химический анализ горных пород, исследование вод [27], химическое изучение полезных ископаемых дали к середине XIX в. прочную основу для эмпирических обобщений, для создания геохимии.

Мы сейчас видим — это вспомнили в 1931—1932 гг. [28],— что отдельные лица ясно сознавали шедший процесс, и что понятие



АЛЕКСАНДР
ГУМБОЛЬДТ

и слово «геохимия» были в это время уже ясно и определенно созданы. Это было сделано в конце 1830 — в начале 1840-х гг. оригинальным базельским ученым, швабом по происхождению, Х. Шенбейном (1799—1868) [29]. Его идеи были забыты, но историк мысли не может забывать реального влияния личности, особенно столь крупной и яркой, каким был Шенбейн, открывший озон и работавший резко по-своему [30]. Шенбейн был не одинок; он имел широкое влияние на окружающих; его статьи и, как теперь видим, переписка переполнены идеями и исканиями, не входившими в рамки современной ему науки, частью отголосками уже прожитого, а частью провидениями будущего. По-видимому, геохимическим исканиям Шенбейна был не чужд и его друг М. Фарадей (1791—1867) [31], тесно связанный своей жизнью с Гемфри Дэви, значение которого для геохимии я уже отмечал.

В 1842 г. Шенбейн писал: «Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь *геохимию*, прежде чем может идти речь о настоящей геологической науке, которая, ясно, должна обращать внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их проис-

хождение, по крайней мере столько же, сколько и на относительную древность этих образований и в них погребенных остатков допотопных растений и животных. С уверенностью можно, конечно, утверждать, что геологи не вечно будут следовать тому направлению, последователями которого они сейчас являются. Они для расширения своей науки, как только окаменелости не смогут достаточно (keinen Dienst) служить им, должны искать новых вспомогательных средств и, без сомнения, тогда введут в геологию минералогически-химический элемент. Время, когда это совершится, кажется мне не столь далеким...» [32].

Слова эти кажутся нам теперь пророческими. Шенбейн ошибся только в одном — время его идей пришло лишь в XX в., через десятки лет после его смерти, и тогда возродилось и плотью облеклось созданное им слово для выражения новой геологической науки. Однако несомненно,— он мог так объективно думать в это время.

К 1850 г.— в период 1847—1849 гг. в частности — были изданы яркие и выдающиеся геохимические обобщения в трудах, собравших и давших огромный научный фонд точных фактов, вошедших в научную мысль и на нее повлиявших.

Это было сделано тремя независимо друг от друга работавшими крупными натуралистами. Работы их дополняют одна другую. Каждый в отдельности не сумел охватить одним синтезом всю область геохимии, но, как мы теперь видим, вышедшие почти одновременно результаты их долголетних работ дали в целом уже готовую канву для нашей новой науки. Современники, однако, этого не видели — они усматривали только противоречия и не охватывали их как проявление одного и того же целого.

Это были проф. К. Бишоф (Бонн), выпустивший в 1847 г. первый том своей «Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie» [33], проф. Эли де Бомон (Париж), в 1846 г. напечатавший в «Bulletin de la Société Géologique de Paris» блестящий, непонятый современниками, мемуар об Emanations volcaniques [34], и проф. И. Брейтгаупт (Фрейберг), синтезировавший в 1849 г. вековую работу фрейбергской минералогической школы в своей книге «Paragenesis der Mineralien» [35].

В этих работах мы имеем уже ясные и прочные корни основных данных геохимии. Если бы кто-нибудь мог в это время, скажем, в 1850 г., охватить весь этот материал сразу, он дал бы нам уже тогда, в XIX в., геохимию, сложившуюся, однако, лишь в XX в.

Никто не мог этого дать благодаря своеобразной атмосфере геологической работы в то время. Это было время замиравшего, но еще не законченного спора нептунистов и плутонистов, захватывавшего в XVIII—XIX вв. ученых трех поколений. Одни — нептунисты — считали, что окружавшая их земная природа создана силами воды и сложилась при обычных температуре и давлении. Теснейшим образом связанная с водой жизнь имела свое почетное место в созидании окружающей нас природы.

Жизнь для нептунистов была огромной силой, а не случайным явлением в истории планеты. Другие — плутонисты — не придавали никакого серьезного значения силам и явлениям земной поверхности. Они полагали, что огромные силы, находящиеся внутри планеты, которую они представляли себе еще находящейся в стадии расплавленной горячей магмы, создают окружающую нас природу. Жизнь в ней, при всем ее разнообразии и кажущемся значении, является мелкой частностью, не отражающей основных явлений существования планеты. Силы, деятельность которых проявляется в вулканах, гейзерах, землетрясениях, термах, образуют все основные черты лика Земли, связаны с образованием гор, горных пород и скоплений воды и газов.

Эти два противоречащих представления о нашей планете действительно затрагивали основные черты миропонимания. Выбор между ними приводил к противоположным умозаключениям, имевшим глубокое жизненное значение. Вопрос шел о значении жизни в строении космоса.

Можно понять значение этих старых споров в чуждой нам умственной жизни того времени, обратив внимание на творчество великого натуралиста и поэта, яркого и страстного нептуниста, каким был В. Гете. Второй том его «Фауста», где он пытался в течение всей своей жизни выразить свои представления о будущем и о задачах человеческой жизни, весь в основном проникнут отражениями и отголосками этого спора.

К. Г. Х. Бишоф (1792—1870) [36] стал нептунистом, придя к сознанию значения земной поверхности в истории планеты путем долгого размышления и экспериментирования, после того как в первые молодые годы своей научной жизни он был плутонистом. Этот совершившийся перелом в его представлениях отразился на всей его работе, причем он в новой обработке своего замечательного труда, произведенной им в старости, не сумел отбросить оболочку представлений, ставших уже к тому времени пережитком прошлого. Исходная точка сказалась в его работе. Он действительно доказал значение воды, собрал огромное количество фактов, дал яркие картины истории многих химических элементов, в конце концов показал, что и в явлениях косной материи их история сводится к круговым процессам, в которых, в первых частях своего труда, он видел яркую особенность органогенных элементов. Для органогенных элементов эта картина уже была дана в его время Дюма, Буссенго и Либихом. В связи с этим в его работе выдвинулись явления жизни в химических процессах Земли. Влияние его труда было огромно и не только на континенте, но и в странах английского языка; книга его в первой основной своей части была издана в переработанном виде в 1850-х годах на английском языке, и сам Бишоф был связан с английскими научными кругами.

В отличие от Бишофа, Эли де Бомон (1798—1874) был плутонистом [37] и выдвинул связь химических элементов и закономерности их взаимного нахождения, вытекающие из магматиче-

ских и вулканических процессов. Долгое время замечательная работа Эли де Бомона мало обращала на себя внимания вне Франции, частью благодаря господству нептунических идей, частью в связи с неудачными его гипотезами об образовании горных цепей, с которыми эти его работы были для него тесно связаны. Но долго спустя после его смерти правильность его обобщений была подтверждена точным наблюдением, оказала большое влияние на геологическую мысль и целиком вошла в геохимическую работу.

Точный эмпирик И. Брейтгаупт (1791—1873) [38] также шел независимым путем. В указанной работе и в течение всей своей жизни, пользуясь опытом рудного дела, он выдвинул соотношения между элементами, находящимися вместе, которые выходили за схемы чистых нептунистов и плутонистов. Процессы, изучавшиеся Брейтгауптом, не подходили под их простые схемы и открывали новые явления в нашей планете, односторонне освещавшиеся и Эли де Бомоном и Бишофом. Брейтгаупт был не один, по тому же пути и в то же время шли и нептунисты и плутонисты, точные эмпирики — наблюдатели рудных месторождений, среди которых ярко выдвигаются работы Ж. Дюроше (1817—1860) [39], Ж. Фурнэ (1801—1870) [40] и В. Геннууда [41]. В этих явлениях обнаружились новые свойства воды и выяснилось влияние высокой температуры нижних геосфер. Изучение этих процессов под углом зрения рудных месторождений, прежде всего металлов, неизбежно заставляло изучать историю химических элементов в земной коре.

По всем этим путям при постепенном замирании и нептунических и плутонических схем шла научная работа во второй половине XIX столетия. Геология быстро вышла из старых схем и охватила более разнообразными построениями сложность явлений природы. В то же время внимание химиков отвлеклось от геохимических проблем, и на первое место в истории химических элементов стали все больше выступать такие их свойства, которые, казалось, не проявлялись в процессах нашей планеты. Химический элемент стал более абстрактным; казалось, что между геологическими и химическими науками существует основная непроходимая грань. Это ярко сказалось в различных классификациях наук, столь многочисленных в это время. Умонастроение исследователей было неблагоприятно для создания геохимии.

Такой обобщающий и глубокий охват химии, в котором в блестящей форме вылились традиции Руэлля, Лавуазье, Дэви и Берцелиуса, обработанный оригинальным мощным умом, как Д. И. Менделеев [42], в «Основах химии», стоял совершенно особняком. В «Основах химии» проблемы геохимии и космической химии получали не только яркое освещение, но нередко выступали на первое место. Как всегда у Д. И. Менделеева, это не было повторением того, что давалось другими,— на каждом шагу встречается новое, найденное его яркой личностью, схваченное его всеобъемлющим умом.

В общем ни в геохимии, ни в химии не было создано благоприятной среды для развития геохимических проблем в цельную, обособленную научно-обоснованную новую дисциплину. Почва была не готова; она медленно подготовлялась в течение десятилетий, начиная со второй половины XIX в.

Можно отметить три изменения в представлениях об окружающем, которые дали прочную основу новой науке уже в следующем, XX в.

Прежде всего, начиная со второй половины XIX в., началось изменение наших представлений о химии космоса. Единство его химического состава, которое, как мы видели, было ясно для Гюйгенса в XVII в. и вновь было подтверждено анализом метеоритов, получило новое прочное обоснование с открытием Г. Р. Кирхгоффом и Р. Бунзеном (1811—1899) [43] спектрального анализа в 1859 г. Это было одно из самых великих расширений человеческого кругозора, по существу, как мы видим теперь, одно из глубочайших проникновений в строение сущего. Спектральный анализ доказал химическое единство вселенной.

Но в то же время, главным образом благодаря спектральному анализу, благодаря развитию наших представлений о сложном единстве материи, выраженной в атомном аспекте, благодаря теоретическому углублению в великое научное обобщение, каким является периодическая система элементов,— самое понятие *химического единства* мира претерпевает глубочайшее изменение и расширение.

С одной стороны, выявилось резко различное состояние атомов в пределах нашей планеты и неизбежность признания существования таких состояний атомов, т. е. химических элементов в мироздании, которые не могут иметь места в планетах и на Земле в частности. С другой стороны, встал перед нами вопрос о том, отвечает ли атомное проявление материи — *химический состав* — преобладающей массе вещества, рассеянного в пространстве-времени реальности.

Спектральный анализ в работах Кирхгофа и Бунзена ясно и определенно подтвердил нахождение химических элементов в *рассеянии*, в равномерном проникновении ими всей земной материи. Это для некоторых элементов было ясно уже Г. Дэви (для натрия) и позже другим. Но в научное сознание это представление вошло только после работ Бунзена и Кирхгофа. Его значение для геохимических проблем было выдвинуто, однако, только в XX в. (1910), и до сих пор полностью явление не охвачено научной мыслью и еще менее экспериментом [44].

По-видимому, это не единственная форма особого состояния планетных атомов. Ясно, что для некоторых химических элементов, например для свинца, изотопические смеси их иные в разных случаях. Это вызывается радиоактивным распадом и особыми условиями миграции атомов. Возможно, однако, что есть и другое явление, с этим связанное,— влияние жизни, изменение изотопических смесей в биосфере. Вопрос еще неясен [45].

В конце концов стало ясным, что геохимические проблемы составляют неразрывную часть проблем космической химии, что химия Земли есть одно из выявлений планетной химии и что учение о геохимическом характере химических элементов, т. е. геохимия, резко и определенно уже этим самым отличается *от минералогии*, изучающей молекулы и кристаллы, построенные атомами.

Гораздо глубже вносит изменение в наше представление об единстве химического состава мироздания все растущее сознание, что атом не является господствующей формой проявления в нем вещества. Изучение атомов не дает ясного понятия о веществе космоса. За пределами атомов перед нами выявляется мир электронов, позитронов, нейтронов, свободных протонов и ряд ближе не известных материальных частиц, по массе господствующих. В меньшей степени отголоски этих явлений охватывают и вещество Земли — например в электронах электрического поля ионосферы. Электронная химия, или общая химическая физика, должна занимать господствующее место в космохимии и должна наряду с геохимией и минералогией иметь свое место в химии нашей планеты.

Не менее значительные изменения вырастают с прошлого столетия в нашем научном представлении о поле изучения геохимии и минералогии — о геологическом субстрате планеты.

В первой половине XIX в. полагали непреложным, что геологические явления могут служить основанием для суждений *о всем земном шаре*. Весь спор нептунистов и плутонистов был в корне своем основан на этом убеждении. Тонкая поверхностная пленка, полная жизни наша биосфера, казалось, терялась и никла в общей массе планеты. Отражения внутренних частей планеты, столь преобладающих по массе своего вещества, должны были являться основными и главными и в геологических явлениях.

Медленно, но неуклонно, из поколения в поколение, эти представления исчезали, так как постепенно выяснилось, что *все геологически изучаемые процессы захватывают только наружную часть планеты — земную кору*. Наружными оказались и такие процессы, которые раньше относили к внутренности Земли.

Постепенно определились и границы этой коры, не превышающие 100 верхних километров. Впервые к этому взгляду подошли геодезисты, и уже в 1851 г. английский священник И. Г. Пратт [46] дал основы учения об изостазисе — о неоднородном строении наружной части планеты, земной коры, ее отличии в этом отношении от однородных глубоких слоев планеты. Он указал, что с земной корой, а не с глубью Земли связаны величайшие, известные нам на поверхности Земли явления — образования горных цепей. Немедленно английский астроном Д. Эри (1855) дал более правильное выражение идеям Пратта и объяснил их гидростатическим равновесием отдельных разнородных частей земной коры. Идеи Пратта, в общей форме формулированные через тридцать



ФРАНК УИГЛСУОРТ
КЛАРК

лет американским геологом Ч. Э. Деттоном (1889), получили научное признание только в XX в.

Но уже раньше геологи иным путем подошли к тем же заключениям.

Благодаря этому резко изменились все представления о геологических проблемах. Вулканические продукты, продукты жизни, морские осадки одинаково оказались телами одной и той же планетной области, так же как и явления жизни, отличной от большой массы Земли. В общем понимании геохимии значение жизни повысилось и по существу изменилось.

Наконец, в то же время совершался еще более глубокий переворот в нашем общем миропонимании. Старая идея Д. Дальтона и В. Волластона, может быть, не вполне ясная им самим в ее логических последствиях, стала реальностью. *Атом и химический элемент оказались идентичными.* Для понимания атома оказалось необходимым изучать химический элемент. Атом сделался для нас такой же реальностью, как химический элемент; он оделся плотью и кровью — стал реальным телом.

Это достижение науки получено было в XX в., но все последние десятилетия прошлого века, вопреки тому, что думали совре-

менники, вели к этому обобщению научную мысль. Как известно, к концу XIX в. казалось, что атомистическое представление об окружающем теряет почву и что мы вступаем в эру динамических идей о мире.

В действительности же это было миражем: реально атомистическое представление так овладело сейчас научным пониманием мира, как никогда раньше. Правда, сам атом в новом миропонимании ушел далеко от атома философов и даже физиков. Это химический элемент химиков в образе атома.

Происходившие изменения позволили впервые охватить как целое, как особую научную дисциплину, геохимические проблемы — выделить геохимию как *науку, имеющую своей задачей изучение истории атомов*, понимаемых как химические элементы на нашей планете. Реально мы изучаем только поверхностную ее оболочку — земную кору.

Конкретно такое выделение новой науки происходило более или менее независимо в разных местах культурного мира. В Вашингтоне Ф. Кларк (1847—1931), химик Американского геологического комитета, всю жизнь занимавшийся геологическими проблемами, свел и переработал огромный материал в книге «Data of geochemistry», первое издание которой вышло в 1908 г. Эта книга оказала большое влияние на научную мысль и выдержала пять изданий (последнее в 1924 г.) [47].

Здесь собран огромный фактический материал. Кларк стремится в ней дать точные числовые данные по истории главнейших химических элементов. Хотя он в молодости (1872) был одним из первых, решившихся научно приступить к вопросу о возможности превращения одного химического элемента в другой в связи с их историей в космосе, и хотя через 53 года он вновь вернулся к этим космогоническим обобщениям [48], он в своих «Data of geochemistry» стремился не к гипотезам и к широким обобщениям, а к сопоставлению и к критике точных числовых данных по истории химических элементов в земной коре, в ее процессах — к изучению состава моря, среднего состава рек, среднего состава земной коры; он всюду вносил новые числа и критическую переработку старых. Книга Кларка действительно сделалась основой для дальнейших обобщений и дальнейшей работы в геохимии [49].

Она подвела итог и охватила огромный материал, связанный с химическим, геологическим и рудным изучением, количественно точным, североамериканского континента. Одновременно с ним другой американец, его старший современник, долго работавший в Канаде, Т. Стерри Гент (1825—1892) вел ту же работу синтеза «химии Земли», как он говорил [49а]. Стерри Гент оказал большое влияние, но давал большое место теоретическим спекуляциям, не всегда удачным, и одновременно строившийся синтез Кларка, стоявшего на прочной эмпирической почве, оказался более прочным.

Собрав факты и эмпирически обобщив их в новую науку — геохимию, Кларк закончил в XX в. работу Бишофа; книга его

дала сводку огромной многолетней работы тысяч лиц. Еще в 1882 г. появились его первые расчеты валового химического состава земной коры, которые Кларк непрерывно улучшал и изменял, согласно новым данным (в последний раз в 1924 г. совместно с Г. Вашингтоном [50]). Эти данные — числа Кларка — долгое время не оказывали влияния на научную мысль, встречали возражения [51] и их огромное значение оценено было лишь за последнее десятилетие. Значение это может оказаться еще большим, чем думал Кларк, если подтвердится сходство наружной оболочки нашей планеты с составом внешних оболочек других небесных тел [52].

Как мы увидим ниже, Кларк здесь шел по путям, указанным еще в начале XIX в. В. Филлипсом, но он впервые поставил задачей получение не примерной числовой оценки явлений — числовой прикидки,— а конкретного точного числа.

Кларк не ставил — резко и определенно — задачу геохимии как задачу изучения истории атомов планеты; это течение геохимии возникло позже и вне его мысли. Но благодаря тому реальному значению, какое возымели числа Кларка в новых учениях об атомах, тому влиянию, какое они оказывали на физическую и химическую мысль XX столетия, его работа целиком вошла в представления, слагавшиеся вне его кругозора. Его геохимия отвечала физической и химической геологии Бишофа, но она встретилась с другой научной обстановкой.

Представление о геохимии *как науке об истории земных атомов* возникло на фоне новой атомистики, новой химии и физики в тесной связи с тем представлением о минералогии, которое проводилось в Московском университете в 1890—1911 гг. [52а] Преподавание и научная минералогическая работа были здесь поставлены так, что на первое место выдвинута была история минералов, изучение их генезиса и их изменения, обычно в то время отходившие на второй план при изложении минералогии в высшей школе [53]. При таком изложении минералогии геохимические проблемы выступали в ней еще в большем масштабе и более значительно [54], чем это было обычно в университетских курсах неорганической химии. Постепенно работа минералогического кабинета Московского университета, а позже связанная с ней работа Минералогического музея Академии Наук все более и более направлялась к геохимии [55]. Данное Кларком имя нашло здесь сразу же готовое, иное, однако, чем у него, содержание и благодарную почву. Явления жизни и минералогии осадочных пород, в связи с радиоактивностью и общими вопросами о свойствах и характере атомов, выступили на видное место. Здесь, в Москве, в Университете имени Шанявского, в 1912 г. А. Е. Ферсманом был прочитан первый университетский курс этой новой науки [56]. Ряд работ А. Е. Ферсмана [57] и Я. В. Самойлова (1870—1925) [58] прочно установили сперва в нашей стране традиции геохимической работы в указанном ее понимании.

К XX в. изучение рудных месторождений, сделавшее к этому времени большие успехи, чрезвычайно способствовало созданию

геохимии. Тесная связь геохимических проблем с учением о рудных ископаемых, приведшая в прошлом столетии к обобщениям Бишофа, Брейтгаупта, Эли де Бомона, никогда не прерывалась. Но в новом столетии она получила совершенно новый облик благодаря успехам химии и чрезвычайному углублению техники и благодаря размаху добычи старых и введению многочисленных новых металлов в структуру экономики и быта человечества [59]. В нашем веке это явление приобрело новый небывалый облик единого мирового хозяйства. Работы француза Л. де Лонэ [60], немца А. Штельцнера (1840—1895) [61] оказали большое влияние и привели к геохимическим проблемам. Но, исходя из проблем учения о рудных месторождениях — прикладной минералогии, на первое место по реальному значению в создании геохимии выдвигаются работы норвежца И. Фохта (1858—1932) [62], стоящие в теснейшей связи с вековой минералогической работой, связанной с природой Фенноскандии, и североамериканских горных инженеров, среди которых нельзя не назвать среди многих Ч. Ван-Хайза [63] и В. Линдгрена [64]. Они глубоко связали проблемы геохимии с рудной разведкой и придали ей тем самым большое *практическое значение*.

Это прикладное значение геохимии быстро растет во всем мире на наших глазах за последние годы. Оно проявляется и в нашей стране, но здесь нельзя не отметить сейчас же, что условия у нас не являются вполне благоприятными для правильного ее развития [65].

Современная геохимия тесно связана с работой и мыслью еще одного исследователя, проф. В. М. Гольдшмидта, создавшего в 1930 г. самый мощный для своего времени научный центр геохимической работы — в университете в Геттингене в Германии, но вышедшего из вековых научных традиций норвежской минералогии. С 1914 по 1930 г. В. М. Гольдшмидт, ученик знаменитого минералога В. Бреггера, был профессором в Христиании (теперь Осло), где создал стоявший высоко на уровне научного знания Минералого-геохимический институт. Геттингенский институт продвинулся еще дальше. Природа Фенноскандии придала совершенно своеобразный отпечаток минералогической работе в этой стране. Здесь — область древнейших кристаллических пород, и здесь же доступны — нередко в совершенно исключительной красоте и проявлении — резко по внешности отличные от всех других, своеобразные по цвету, блеску и химическому составу, по таким физическим свойствам, как метамиктовые структуры, соединения урана и тория, редких земель, титана, ниобия, тантала, циркония, гафния — радиоактивные минералы. Здесь создалась поколениями школа химиков и минералогов, охватившая эту труднейшую группу природных тел, открывшая на родном материале множество новых минералов и новых элементов. Берцелиус наложил свою мысль и точную методику, исходя из этого родного материала, на всю неорганическую химию XIX в., Бреггер в конце столетия синтезировал вековую

минералогическую работу учёных Фенноскандии и германских над теми же природными телами.

В. Бреггер (род. 1851) [66], человек исключительных знаний и точности работы, одинаково в первых рядах в геологии, палеонтологии, минералогии, кристаллографии, первоклассный исследователь в поле и в лаборатории, теснейшим образом связал химическое исследование минералов с их кристаллической структурой, развивая в этой области идеи другого норвежского ученого, химика и минералога, Т. Гиортдаля (1839—1925).

Ученик Бреггера В. М. Гольдшмидт в этой полной традиций среде подошел к геохимическим проблемам [67]. Более глубокие геосферы земной коры — за пределами биосферы и стратисферы — выступили для него на первый план; это как раз бо́льшая часть доступного исследованию вещества нашей планеты. Твердое вещество приобрело особое значение и, в связи с новым уточнением рентгенометрической методики, привело к созданию кристаллохимии, в которой Гольдшмидт играл видную роль. На этом пути, учитывая процессы миграции элементов, идущие в векториальной твердой среде, Гольдшмидт ввел в геохимию понятие, очень чреватое последствиями, понятие *о поведении химических элементов*, обусловленном их строением; он указал законности их выявления в твердой среде, строящей земную кору.

Геттингенский институт Гольдшмидта является в настоящее время самым мощным центром научной работы.

Геохимия сейчас быстро развивается; влияние ее и значение и в чисто научных вопросах и в жизни неудержимо растет и увеличивается. Подготовительный период кончился [68].

В связи с этим начинают обособляться отдельные ее отрасли благодаря тесной связи большого комплекса ее проблем с областями, по существу обособленными от геологических дисциплин, к числу которых принадлежит геохимия.

Таково начало выделения биогеохимии [69].

При Академии Наук в нашей стране в 1927 г. создан центр работы в этой области, пока маломощный — биогеохимическая ее лаборатория [69а].

Очерк второй

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Геохимическая классификация химических элементов

Первый вопрос, возникший в геохимии,— это общее число тел, подлежащих ее изучению, т. е. число химических элементов и атомов различного строения, существующих или могущих существовать в нашей планете.

Мы можем при современном существовании науки изучать этот вопрос лишь в поверхностном слое Земли.

Относительно этой области можно ответить на поставленный вопрос с достаточной определенностью. В общем, принимая во внимание лишь известные изотопы, а не изотопы возможные, мы можем установить более 200 различных строений атомов, соответствующих 92 атомным числам — числам Н. Мозели — периодической системы Д. И. Менделеева (табл. 1).

В пределах таблицы Менделеева все представители 92 относящихся к ней атомных чисел, по-видимому, известны; они или выделены, или присутствие их на нашей планете подтверждено точными данными. Но возможно, впрочем, что в мире или на нашей планете существует несколько химических элементов, в эту таблицу не входящих, элементов более легких, чем водород (число Мозели для которого — единица), или более тяжелых, чем уран, атомное число которого равно 92.

Для нас пока совершенно непонятно, почему периодическая таблица заключает то число элементов, которое сейчас наблюдается — 92, и неизбежно научная мысль и теоретическими построениями и опытным путем пытается раздвинуть эти рамки.

До сих пор эти попытки были неудачны. Такой же будет, вероятно, попытка В. Гаркинса [70] охватить нейтрон как химический элемент. Но именно ввиду того, что к решению этих вопросов можно подходить экспериментально, их нельзя упускать из виду. Такова проблема существования заурановых (№ 93 и выше) элементов [71] [1].

Мы должны пока считать, что число элементов (92) и число известных изотопов (219) [72] есть число не окончательное, а лишь временное, эмпирически пока известное. В геохимии можно изучать элементы лишь в тонком поверхностном слое нашей планеты, не превышающем 16—20 км, который составляет верхнюю часть *земной коры*. Я буду еще иметь случай вернуться к этой

коре, и мы увидим, что общая ее мощность доходит до 60—100 км. Над ней стелется атмосфера. С земной корой химически связана лишь нижняя ее часть — тропосфера, мощность которой колеблется между 10 и 15 км. Высота всей атмосферы, т. е. газов, следующих за движением нашего планетного тела, гораздо значительнее; она без сомнения превышает 700 км [73].

Химические элементы очень различно распределены в веществе земной коры и во входящей в нее тропосфере. Различие между количеством в нем разных химических элементов (атомов разного рода) огромно. Количество кислорода (самого распространенного) в $n \cdot 10^{11}$ (в сотни миллиардов) раз больше количества радия, но радий не является самым редким простым телом земной коры.

Я даю здесь таблицу (табл. 2) количеств, масс химических элементов, находящихся в земной коре (включая атмосферу), выраженную в процентах веса земной коры и в тоннах *.

Эта таблица в своих основных чертах дана была американским ученым Ф. Кларком, изучавшим эти вопросы в течение более сорока лет. Я ввел в нее исправления и изменения, которые мне кажутся нужными, и придал ей другую форму [74].

Она построена на огромном числе точно установленных фактов и на многих тысячах химических анализов. Одни последние исчисления Ф. Кларка и В. Вашингтона основаны на 5508 полных химических анализах горных пород, сделанных в последние 30 лет. Первые попытки исчисления сделаны были более 100 лет назад. В 1815 г. английский минералог В. Филлипс [76] впервые дал такие подсчеты для 10 химических элементов. Он несколько раз возвращался к этой задаче, но его исчисления, поддержанные Д. Филлипсом [77] и Г. де ля Бешем [78], не вошли в науку. Все же небольшое число ученых, Эли де Бомон [79] и А. Добре [80] между ними, не бросали этой задачи. Значительно позже, в 1882 г., Ф. Кларк [81] вернулся к этому вопросу систематически для главных господствующих элементов, а в конце XIX в. И. Фохт [82] попытался охватить этим путем все химические элементы. Сорок лет — достаточный срок для суждения о правильности данного эмпирического обобщения, и должно сказать, что в таблице Ф. Кларка в дальнейшем для наиболее распространенных элементов никаких значительных изменений внести не пришлось [83].

Изучая ее, мы видим, что существует соотношение между обилием химических элементов в земной коре и строением соответствующих атомов. Это отношение, впрочем, очень сложно и известно нам не вполне.

Уже давно проф. Г. Оддо [84] (в Павии) заметил, что химические элементы, принадлежащие к четным атомным числам, содержащие ядра гелия, т. е. элементы, атомный вес которых

---

* Современные оценки содержания химических элементов в земной коре, а также в живом веществе даны в примечаниях редактора [2].

Таблица 1

Периодическая система химических элементов

	Группа 0	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV
1	2	3	4	5	6
H	**He**	**Li**	**Be**	**B**	**C**
1,0076	4,0022	6,940	9,02	10,82	22,00
10	11	12	13	14	
Ne	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	
20,183	22,997	24,32	26,97	28,06	
18	19	20	21	22	
Ar	**K**	**Ca**	**Sc**	**Ti**	
39,994	39,10	40,07	45,10	47,90	
	29	30	31	32	
	Cu	**Zn**	**Ga**	**Ge**	
	63,57	65,38	69,72	72,60	
36	37	38	39	40	
Kr	**Rb**	**Sr**	**Y**	**Zr**	
82,9	85,44	87,63	88,92	91,22	
	47	48	49	50	
	Ag	**Cd**	**In**	**Sn**	
	107,880	112,41	114,6	116,70	
54	55	56	57—71	72	
Xe	**Cs**	**Ba**	Редк. земли см. ниже	**Hf**	
132,2	132,81	137,36		178,6	
	79	80	81	82	
	Au	**Hg**	**Tl**	**Pb**	
	197,2	200,61	204,39	207,22	
86	87	88	89	90	
Rn		**Ra**	**Ac**	**Th**	
222		225,97	227	232,12	

Элементы редких земель

57	58	59	60	61
La	**Ce**	**Pr**	**Nd**	
138,90	140,13	140,92	144,27	
			68	69
			Er	**Tu**
			167,64	169,4

В основу положены числа Ф. Содди (1931—1932) с поправками.

Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII		
7 **N** 14,008	8 **O** 16,00	9 **F** 19,00			
15 **P** 31,02	16 **S** 32,06	17 **Cl** 35,457			
23 **V** 50,95	24 **Cr** 52,01	25 **Mn** 59,93	26 **Fe** 55,84	27 **Co** 58,94	28 **Ni** 58,69
33 **As** 74,93	34 **Se** 79,2	35 **Br** 79,916			
41 **Nb** 93,3	42 **Mo** 96,0	43	44 **Ru** 101,7	45 **Rh** 102,91	46 **Pb** 106,7
51 **Sb** 121,76	52 **Te** 127,5	53 **J** 126,932			
73 **Ta** 181,4	74 **W** 184,0	75 **Re** 186,31	76 **Os** 190,8	77 **Ir** 193,1	78 **Pt** 195,35
83 **Bi** 209,00	84 **Po** 210	85			
91 **Pa** 231	92 **U** 238,14?				

Элементы редких земель

62 **Sm** 150,34	63 **Eu** 152,0	64 **Gd** 157,3	65 **Tb** 159,2	66 **Dy** 162,46	67 **Ho** 163,5
70 **Yb** 173,5	71 **Lu** 175,0				

может быть разделен на 4, сильно преобладают в земной коре. Они образуют 86,5% ее общей массы.

Позже аналогичные исследования были предприняты и углублены проф. В. Гаркинсом [85] в Чикаго. Гаркинс доказал, что тот же факт может быть наблюден в метеоритах, где процентный

Таблица 2 [75]

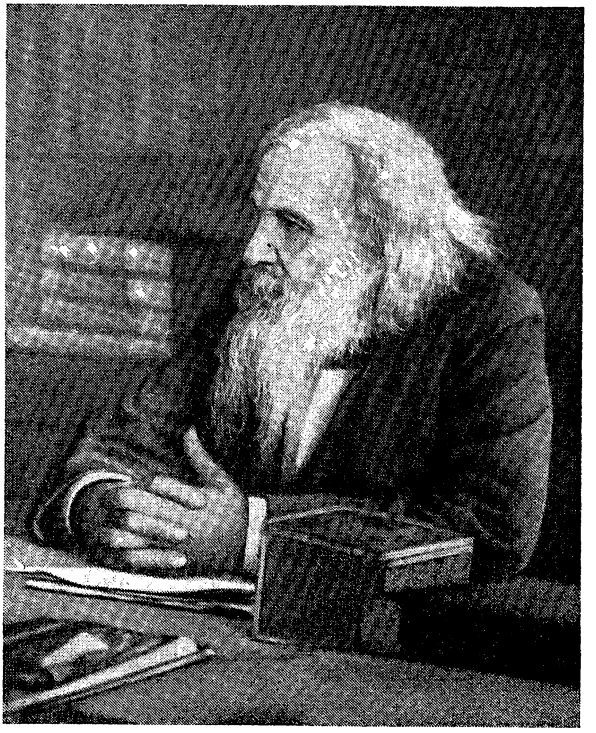
Распространение химических элементов в земной коре дано в % по весу по декадам (Вес земной коры мощностью максимум в 20 км $3{,}25 \cdot 10^{19}$ т)

Декады	% по весу	В тоннах	Элементы
I	>10	$>10^{18}$	O(49,5%), Si(25,7%)
II	1—10	10^{17}—10^{18}	Al(7,5%), Fe(4,7%), Ca(3,4%), Na(2,6%), K(2,4%), Mg(2,0), H(1,0%)
III	10^{-1}—10^{0}	10^{16}—10^{17}	Ti(0,5%), C(0,4%), Mn(0,1%), Cl(0,2%), S(0,15%), P(0,1%)
IV	10^{-2}—10^{-1}	10^{15}—10^{16}	N, Ba, B, V, Li, Ni, Sr, Cr, Zn, Br, Cu, F
V	10^{-3}—10^{-2}	10^{14}—10^{15}	Be, J, Sn, Co, Th, U, Zn, Pb, Mo, Rb, V, Ce
VI	10^{-4}—10^{-3}	10^{13}—10^{14}	Ar, W, Cs, Bi, Cd, Hg, Hf, Nd, Sm, Gd, Yb, Pr
VII	10^{-5}—10^{-4}	10^{12}—10^{13}	La, As, Nb, Sb, Ag, Se, Te, Tl, Eu, Er, Dy, Ta, Ho, Tm
VIII	10^{-6}—10^{-5}	10^{11}—10^{12}	Au, Pt, Ge, In, Os, Ir, Ga
IX	10^{-7}—10^{-6}	10^{10}—10^{11}	He, Re, Ru, Rh, Pd
XIII	10^{-11}—10^{-10}	10^{6}—10^{7}	Ra
Меньше 10^{-11}%: Kr, Xe, Ne, Po, Pa, Ac, Rn.			

перевес элементов с четными числами еще значительнее. Он доходит до 92,22% для металлических метеоритов и 97,69% для каменных метеоритов. Метеориты — небесные тела, независимые от Земли, может быть, и от солнечной системы. Их химические процессы имеют очень отдаленную и неопределенную аналогию с процессами земной коры. Однако в них наблюдается та же правильность: то же огромное преобладание (даже еще яснее выраженное) в их материи элементов с четным атомным числом, атомов с четными электрическими зарядами ядер.

Это очень простое наблюдение возбуждает, однако, очень важные вопросы. Одно оно уже доказывает, что химический состав тонкой поверхностной пленки нашей планеты, который, как мы знаем, совсем не соответствует составу всей планеты,— не случайность.

Химический состав земной коры связан с определенным строением ее атомов. Уже давно — раньше Оддо — указывалось



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ
МЕНДЕЛЕЕВ

Д. И. Менделеевым, что вся главная масса вещества земной коры состоит из *легких элементов* (не заходит за № 26 — железо). Очевидно, раз преобладают четные порядковые элементы, то преобладают и четные ряды менделеевской таблицы элементов. Важность этих наблюдений ясна, так как они указывают, что химический состав земной коры не может быть объяснен геологическими причинами; однако важных дальнейших выводов сделать пока не удалось, а главное, не удалось увеличить область эмпирических наблюдений, несмотря на многочисленные попытки. Здесь гипотезы и экстраполяции господствуют. Очень часто — в разной форме — указывают на меньшую стойкость ядра нечетных атомов, но это пока тоже гипотеза [86][3].

Может быть, есть связь этого явления с другим, ибо наблюдения указывают, что поверхностные части не только нашей планеты, но и других небесных светил — Солнца и звезд — имеют аналогичный состав. Получается впечатление о существовании каких-то правильностей, может быть, связанных с материальным обменом между наружными оболочками всех тел космоса [87]. Существование такого непрерывного материального обмена сейчас

совсем не учитывается, хотя едва ли можно в нем сомневаться [88].

Связь с атомным строением земной коры резко проявляется еще в одном явлении, которое было открыто недавно (1928) В. М. Гольдшмидтом. Для литосферы — твердой земной коры,— в которой преобладают силикаты и алюмосиликаты, можно вычислить объем, занятый разными атомами. Исходя из чисел Кларка и Вашингтона для массивных пород и учитывая, что в кристаллических силикатах и алюмосиликатах атомы ионизированы, а следовательно, можно допустить для них изотропную область действия их сил (шаровую), Гольдшмидт вычислил объем, занятый атомами в твердой литосфере (табл. 3) [89].

Таблица 3

Объемные проценты атомов литосферы

O .	. 91,77	Ca .	. 1,48	Fe	. 0,68
K .	.2,14	Si	. 0,80	Mg	. 0,56
Na .	1,60	Al .	0,76	Ti	. 0,22

Хотя поля атомов не могут иметь вполне идеальную форму шара, поправка не изменит основного вывода — резкого преобладания в объеме кислорода и редкости кремения. Литосфера состоит по объему в преобладающей части из атомов кислорода; они в ней почти соприкасаются. Нечто подобное наблюдается для гидросферы, которая *по весу* состоит почти из кислорода (88,89%).

Влияние строения атомов должно проявляться и в других свойствах химических элементов земной коры и прежде всего должно сказаться в научной классификации природных тел — в «естественной» классификации, как говорили в XVIII и XIX вв. Такая классификация всегда лежит в основе всякой наблюдательной науки.

Одной из таких наук является геохимия. Мы должны поэтому начать ее изложение с классификации ее объектов — химических элементов, на основании изучения тех явлений, какие они создают в земной коре.

Для такой классификации необходима одна предпосылка — отсутствие в ее построении всякой гипотезы. «Естественная классификация» — всегда строго эмпирическое обобщение, основанное исключительно на научно установленных фактах [90].

Геохимические факты не были приняты во внимание при построении периодической системы химических элементов. Поэтому геохимическая классификация элементов не может быть заменена их химической классификацией.

В основу геохимической классификации должны быть положены самые общие явления истории химических элементов в земной коре, все частности должны быть оставлены без внимания.

Самые общие явления могут быть сведены к следующим трем основным признакам [91]:

1. Присутствие или отсутствие в истории данного химического элемента в земной коре химических или радио-химических процессов.

2. Характер этих процессов: их обратимость или необратимость.

3. Присутствие или отсутствие в истории химических элементов в земной коре их химических соединений или молекул, состоящих из нескольких атомов.

Может случиться, как и во всех естественных классификациях, что границы между группами окажутся не вполне отчетли-

Таблица 4

Геохимические группы элементов

В этой таблице n — число химических элементов. Проценты отнесены к 92 химическим элементам периодической системы. Цифры внизу отвечают атомным числам

		n	%
I. Благородные газы	He_2, Ne_{10}, Ar_{18}, Kr_{36}, Xe_{54}	5	5,44
II. Благородные металлы	Ru_{44}, Rh_{45}, Pd_{46}, Os_{-6}, Ir_{77}, Pt_{78}, Au_{79}	7	7,61
III. Циклические элементы	H_1, (Be_4), B_5, C_6, N_7, O_8, F_9, Na_{11}, Mg_{12}, Al_{13}, Si_{14}, P_{15}, S_{16}, Cl_{17}, K_{19}, Ca_{20}, Ti_{22}, V_{23}, (Cr_{24}), Mn_{25}, Fe_{26}, Co_{27}, (Ni_{28}), Cu_{29}, Zn_{30}, (Ge_{32}), ?, As_{33}, Se_{34}, Sr_{38}, (Zr_{40})?, Mo_{42}, Ag_{47}, Cd_{48}, (Sn_{50}), (Sb_{51}), (Te_{52}), Ba_{56}, (Hf_{72}), (W_{74}), (Re_{75}), (Hg_{80}), (Tl_{81}), (Pb_{82}), (Bi_{83})	44	47,82
IV. Рассеянные элементы	Li_3, Sc_{21}, Ga_{31}, Br_{35}, Rb_{37}, Y_{39}, (Nb_{41}), In_{49}, J_{53}, Cs_{55}, Ta_{73}	11	11,95
V. Элементы сильно радиоактивные	Po_{84},Rn_{86}, Ra_{88},Ac_{89}, Th_{90}, Pa_{91}, U_{92}	7	7,61
VI. Элементы редких земель	La_{57}, Ce_5 , Pr_{59}, Nd_{60}, Jl_{61}, Sm_{62}, Eu_{63}, Gd_{64}, Tb_{65}, Dy_{66}, Ho_{67}, Er_{68}, Tu_{69}, Yb_{70}, Lu_{71}	15	16,30

выми, например в случаях, когда один и тот же химический элемент может быть отнесен к различным группам.

В таком случае решающим моментом будет история главной по весу части атомов или наиболее яркие черты их геохимической истории.

Так, в истории сильно радиоактивных элементов, например в истории радия, мы наблюдаем обратимые химические процессы для его соединений и необратимые радиохимические процессы для его атомов. Радий займет место в группе элементов, необратимость процессов которых явится самым отличительным их свой-

ством. Мне кажется, что вообще трудности, с которыми мы здесь встретимся, не больше тех, которые свойственны всякой естественной классификации, ибо классификация всегда неизбежно связана с упрощением процессов частей окружающей нас природы, по существу и в целом неразделимых и нерасторжимых[92].

При современном состоянии наших знаний только для трех химических элементов нельзя дать определенного места в классификации: для недавно открытого элемента № 43 и для констатированных, но не полученных в весовом количестве № 85 и 87.

Мне кажется, что для всех остальных 89 элементов классификация с указанной точки зрения может быть дана без затруднений, совершенно эмпирически, не прибегая к гипотезам.

С этой точки зрения можно подразделить химические элементы на шесть следующих геохимических групп (табл. 4).

Во всех этих группах различие между элементами четных и нечетных атомных чисел очевидно. Для групп I, III и IV оно может быть выражено количественно с достаточной точностью (табл. 5). Для групп I и IV правильность эта несомненна. Для группы III, обнимающей преобладающее число элементов, она становится заметной лишь в отношении распространенных элементов, т. е. главной по весу части вещества, составленного из элементов этой группы.

Для трех остальных групп количественные данные менее верные. Можно, однако, усмотреть из таблицы Ф. Кларка, которая была составлена задолго до возникновения и совершенно независимо от наших идей об атомных числах, о положительных зарядах ядер, что элементы этих групп, сравнительно наиболее распространенные, отвечают четным атомным числам (табл. 6).

Таким образом, преобладание по весу химических элементов

Таблица 5

Группы	Элементы четные в %	Элементы нечетные в %	Распространенность в весовых %		% массы земной коры
			четные	нечетные	
I	100	0	100	0	$n \cdot 10^{-6}$
III	56,82	43,18	85,8	14,2	$>99,7$
IV	0	100	0	100	$>3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 6

Группы	Четные элементы в %	Нечетные элементы в %	Распространенность в весовых %		% массы земной коры
			четные	нечетные	
II	55,55	44,45	$\sim$?	?	$3 \cdot 10^{-5}$
V	71,4	28,6	$>99,9$	$<10^{-1}$	$>5 \cdot 10^{-3}$
VI	50,0	50,0	$\sim 99,0$	$<1,0$	$>1 \cdot 10^{-193}$

с четными атомными числами совершенно очевидно в пяти группах естественной классификации; в группу IV элементы с четными числами не входят.

Первая группа — группа *благородных газов* — включает элементы, которые, во-первых, не принимают участия в главнейших химических земных процессах, и во-вторых, в исключительных случаях дают соединения с другими атомами. Эти атомы в порядке геологического времени сохраняются в значительной массе своей неизменными. Более внимательное изучение их истории заставляет отбросить первые представления — Ш. Мурё [94] — о том, что они абсолютно инертны в геологической истории и что в них мы наблюдаем остатки космической истории нашей планеты, однако количественная интенсивность их химических проявлений в термодинамическом поле земной коры так отлична от других соединений, так относительно мала, что их реальное отличие от других земных элементов не может возбуждать сомнений. Но их геохимическое значение очень велико, и велика, по-видимому, их роль в мироздании — за пределами Солнечной системы. Один из них — гелий — очень распространен в веществе небесных тел и, по-видимому, играет в них важную роль, еще не выясненную. Его количество в земной коре изменчиво, оно, по-видимому, увеличивается, ибо он в ней непрерывно образуется благодаря разложению ядер атомов урана, иония, радия, радона, RaA, RaC, RaC′, полония, тория, радиотория ThX, торона, ThA, ThC, протактиния, радиоактиния, AcX, актинона, AcA, AcC, AcC′, самария, может быть бериллия. Едва ли можно сомневаться, что процесс на этом не останавливается и что есть и другие элементы, которые, разлагаясь, выделяют α-частицы, т. е. несущие два заряда атомы гелия, в конце-концов, теряющие заряды и переходящие в обычный гелиевый газ [95].

Благородные газы — так названные химиками из-за трудности создания их химических соединений в условиях наших лабораторий — дают, однако, соединения [96]. Эти соединения в форме водных растворов и гидратов, как недавно показал В. Г. Хлопин [97], должны играть крупную роль в структуре биосферы [98]. Наконец, сюда же может быть отнесен и радон, благородный газ из группы пятой, в разных своих изотопах носитель огромной действенной энергии. Взятые в целом благородные газы играют в структуре нашей планеты роль, далеко превышающую их относительно малое количество; роль эта только что начинает перед нами открываться [4].

Вторая группа — группа *инертных элементов благородных металлов* в земной коре — включает в себя два последних ряда восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева, и сюда же можно отнести золото. Эти элементы дают в наших лабораториях почти безграничное число устойчивых химических соединений: они этим отличаются от благородных газов. Но их соединения почти не образуются в земной коре; отвечающие им минералы, главным образом сплавы, полученные сложным пнев-

матолитическим и магматическим путем или — для золота — глубинными гидротермальными процессами, в термодинамических условиях, резко отличных от биосферы, мало изменяются или совсем не изменяются в течение геологического времени. Однако эта устойчивость, так же как и для благородных газов, неполная. Для некоторой, небольшой, части их земной массы существуют, по-видимому, очень медленные химические реакции их изменения, мало изученные. Так, в биосфере образуются кислородные соединения палладия[99], для него же и для самородков платины и золота существуют многочисленные явления выветривания, связанные с перекристаллизацией и изменением химического состава сплава, а для золота — с распадением теллуристых соединений. Но эти медленные местные химические реакции не меняют общего характера группы — ее земной химической инертности[100] Для всей этой группы характерно, что эти элементы очень мало затронуты водной структурой Земли. Они находятся в водных растворах в рассеянном состоянии или связаны с явлениями сорбции.

Третья группа — *циклических*, или *органогенных*, *элементов* — наибольшая по массе. Она включает наибольшее число химических элементов и образует почти всю земную кору. Для нее характерны многочисленные химические обратимые процессы. Геохимическая история всех этих элементов может быть выражена круговыми процессами («циклами»). Каждый элемент дает характерные для определенной геосферы соединения, постоянно возобновляющиеся. После более или менее продолжительных и более или менее сложных изменений элемент возвращается к первичному соединению и начинает новый цикл, завершающийся для элемента новым возвращением к первоначальному состоянию. Этот характер земных химических реакций был для кислорода замечен во второй половине XVIII в.; великие ученые того времени[101], открывшие земные газы и их свойства, предугадали эти характерные химические циклы. Мне кажется, что д-р Прингль[102], тогдашний президент Королевского общества в Лондоне, первый высказал эти ходячие тогда представления в 1773 г. в своей речи о Д. Пристлее; великое равновесие растительного живого — зеленого, хлорофильного — и животного вещества по отношению к свободному кислороду и к углекислоте им было в его основных чертах изложено. В следующем веке — в 1842 г.— два французских ученых Ж. Б. Дюма и Ж. Буссенго[103] дали яркую картину этих циклов. В 1850-х годах К. Бишоф, позже Ю. Либих и К. Мор перенесли эти представления на остальное вещество земной коры[104]. С той поры наука собрала огромное количество эмпирических фактов, подтверждающих эти обобщения. Факты эти, однако, не были согласованы и находятся в состоянии почти полного хаоса. Важное значение для этих циклов живого вещества все более подтверждается. Это значение живого вещества наблюдается не только для органогенных элементов, таких, как C, O, H, N, P, S, но и для металлов, как,

например, для Fe, Cu, Zn, V, Mn и т. д., и, как мы увидим, для всех химических элементов этой группы.

Элементы этой группы образуют циклы, характеризуемые химическими соединениями, молекулами или кристаллами. *Эти циклы обратимы лишь в главной части атомов, часть же элементов неизбежно и постоянно выходит из круговорота. Этот выход закономерен, т. е. круговой процесс не является вполне обратимым.*

Среди форм такого выхода из цикла особое значение имеет рассеяние элемента, его выход в форме свободных атомов. Быть может, элемент этим путем выходит из цикла, иногда навсегда. Все же ясно, что если даже будущие открытия более или менее изменят наши современные представления, они не поколеблют основного эмпирического обобщения: господствующего значения химических соединений и обратимых циклов в истории главной массы земной коры.

Циклические элементы входят и играют видную роль в водном аппарате земной коры, т. е. входят в водные растворы (в ионы), дают минералы, образовавшиеся водным путем. Только цирконий и гафний, по-видимому, в этом отношении стоят особняком. Те же Zr и Hf не входят в живое вещество; не найден в нем и германий, но германий, судя по его водной истории, будет в нем найден.

В следующей группе — группе *рассеянных элементов* — как раз господствуют свободные атомы, которые охватывают небольшую часть массы и циклических элементов. И для них существуют циклы. Эти циклы постоянно возобновляются. Правда, они не всегда выражены химическими соединениями, молекулами; их соединения разлагаются более или менее полно в одном участке этих циклов и возобновляются при новых термодинамических условиях в другом их участке. Все эти элементы отличаются отсутствием или редкостью химических соединений как в определенных участках земной коры, так даже и во всей земной коре.

Существуют два случая, резко отличных друг от друга. Некоторые из элементов, как-то: Li, Sc, Rb, Y, Cs, Nb, Ta, может быть, In, дают химические соединения лишь в глубоких областях земной коры; их минералы разлагаются в поверхностной области в биосфере; однако новые соединения этих элементов — новые минералы — здесь не образуются; элементы не дают вадозных минералов. Эти элементы рассеяны во всем окружающем веществе в виде «следов», как говорят химики-аналитики, без всякого видимого отношения к тем минералам и горным породам, в которых их находят.

Второй случай — *иод и бром.* Они вступают в соединения с другими элементами лишь в биосфере, все их минералы вадозные. Если мы постараемся восстановить их историю, узнать, откуда они происходят, мы убедимся, что источниками иода и брома служат, во-первых, водные растворы и, во-вторых, живое вещество, которое их извлекло и сконцентрировало из тех же вод-

ных растворов. В глубинах коры мы находим иод и бром лишь рассеянными в следах — в минералах или в горных породах, метаморфических и плутонических — без всякого видимого отношения к их химическому составу.

Наши знания недостаточны для того, чтобы вполне выяснить историю *галлия*. Однако, по-видимому, он тоже будет относиться к первой группе. До сих пор его соединения неизвестны — максимальное количество галлия в минерале (германите) не превышает $7 \cdot 10^{-1}\%$ металла, в слюдах его содержание достигает того же порядка [105]. Эти все минералы глубоких участков земной коры.

Таким образом, круговые процессы, отвечающие этим элементам, особые: элементы дают, чередуясь, химические соединения и свободные атомы. Но большая часть их вообще не вступает в соединения. Они все время находятся везде в окружающем нас веществе в *рассеянном состоянии*, вероятно в состоянии свободных атомов. Они находятся в состоянии, сходном с состоянием благородных газов, вне химических реакций в доступных нашему изучению частях планеты. Принадлежность всех этих элементов к одной и той же группе, к атомам с нечетными атомными числами, явно указывает, что в строении этих элементов есть особенности, связанные с таким их распространением.

Это явление заслуживает гораздо большего внимания, чем ему в действительности уделяют. Такое состояние химических элементов может вызывать процессы огромного космического значения. Если оно является общим свойством элементов с нечетными атомными числами, оно может объяснить преобладание в земной коре и метеоритах — их антиподов — четных элементов [106].

Все эти элементы, кроме Sc, Nb и Ta, входят в водный режим планеты, находясь в нем в рассеянном состоянии, причем некоторые (Li, Br, J) концентрируются живым веществом. Sc, Ga, Y, Nb, In, Ta в организмах пока не изучены.

Пятая группа элементов включает *сильно радиоактивные* элементы, семейства урана, актиноурана и тория. Здесь неполная обратимость их круговых процессов совершенно очевидна. В общем уран и торий дают соединения, входящие в обратимые циклы, циклы замкнутые, аналогичные круговым процессам циклических элементов. Однако часть их атомов теряется в течение хода круговых процессов и обратно не возвращается; она разлагается, изменяется и дает начало другим элементам, из которых два — гелий и изотопы свинца — входят в совершенно другие химические группы, группы благородных газов и циклических элементов.

Сейчас выясняется, что радиоактивный распад свойствен не только тяжелым атомам, как долго думали и еще многие думают и пытаются теоретически обосновать и посейчас, но и атомам легким.

Уже в 1907 г. Кемпбел открыл два радиоактивных элемента: калий (из группы циклических элементов) и рубидий (из группы рассеянных элементов) с β-излучениями. Для рубидия должны

образоваться атомы стронция (попадающие в другую геохимическую группу), для калия — атомы кальция той же группы.

Через 25 лет началась вновь полоса открытий — фон Гевеши и Паль открыли радиоактивность самария из группы редких земель (который должен переходить в неодим — α-излучение). По-видимому, мы в начале больших открытий [107] [5].

Не исключена возможность и того, что бренность есть свойство всех элементов. Даже если эти возможности станут научно установленными фактами, это не отразится на особом положении в классификации группы радиоактивных элементов; в ней распад элементов количественно несравним с его возможным проявлением во всех других элементах. Эти слаборадиоактивные элементы в своем геохимическом проявлении так же мало могут быть соединены в одну группы с сильнорадиоактивными, как для магнитных свойств не могут быть объединены ферромагнитные элементы с обычными парамагнитными.

Последняя группа, группа *элементов редких земель*, должна здесь, как и в периодической системе химических элементов, быть выделена в особое место. Я считаю, что в нее входят 15 химических элементов,— они соответствуют атомным числам от 57 до 71 без перерыва [108]. Скандий и иттрий, иногда относимые к этой группе, в нее не входят и относятся, как мы видели выше, к группе рассеянных элементов. С химической точки зрения это мне кажется несомненным для скандия. Что касается иттрия, то некоторые химики, например Р. Фогель [109], пришли к необходимости отделения его от редких земель, исходя из чисто химических соображений.

С геохимической точки зрения для этих элементов наиболее характерно полное отсутствие их вадозных соединений (соединений, образовавшихся в биосфере). Однако история их в биосфере до сих пор не вполне ясна. Очевидно, что некоторые из них, например гадолиний, самарий, европий, неодимий, дают в ней рассеяния. Они входят, так же как, например, церий и лантан, в живое вещество, где история их неизвестна. Но вместе с тем их главные минералы — монациты, ксенотимы, ортиты [110], образовавшиеся в магмах или пегматитовых жилах в условиях высокой температуры и высокого давления, очень устойчивы, очень мало изменчивы в совершенно отличном от этих условий термодинамическом поле биосферы. Возможно, что большая часть их атомов остается здесь инертной, не мигрирует.

Существуют указания на генетические соотношения между элементами этой группы, но эти указания остаются до сих пор вне области фактов.

Однако один основной факт несомненен. Все элементы этой группы — химическая туманность, как ее иногда называли (Крукс),— остаются обычно вместе, в одном теле, при чрезвычайно различных земных условиях; они не вступают в реакции с большинством земных химических элементов.

Как раз сейчас вопрос решается. Наблюдения фон Гевеши как будто указывают генетическую радиоактивную связь самария с неодимием, и новые работы расширяют ее дальше.

Однако даже если радиоактивность — слабая — будет доказана, она не нарушит обособленности этой геохимической группы.

Элементы этой группы не входят сколько-нибудь заметно в водную структуру земной коры. Минералы их из водных растворов неизвестны.

Количество вещества, сконцентрированного в каждой из шести геохимических групп элементов, очень различно (табл. 7).

Таблица 7

Массы геохимических групп химических элементов в земной коре

Благородные газы	10^{14} т
Благородные металлы	10^{12} »
Циклические элементы	10^{18}—10^{19} т; близки к $2 \cdot 10^{19}$ т
Рассеянные элементы	10^{16} т
Радиоактивные элементы	10^{15} »
Элементы редких земель	10^{16} »

Конечно, эта таблица должна быть рассматриваема лишь как первое приближение к действительности, но порядок явления она все же показывает довольно точно.

Циклические элементы образуют почти всю массу земной коры, больше 99,7% [6]. Однако остающийся небольшой остаток — 0,3% вещества — не есть ничтожная величина. Он составляет квадриллионы метрических тонн.

В нем сосредоточены радиоактивные элементы, огромное значение которых в механизме биосферы станет ясным из дальнейшего изложения.

Это — материя в химически активном состоянии, обладающая свободной (атомной) энергией, производящая огромную химическую работу в земной коре.

Количество такой материи измеряется числом порядка 10^{15} т. Близка к тому же порядку масса другой «активной» материи Земли — живого вещества (живых организмов), не менее глубоко внедряющейся в механизм геохимических процессов.

В земной коре есть всего два типа химически «активного» вещества: радиоактивные элементы и живое вещество — совокупность живых организмов.

Отвечающие им обоим небольшие доли массы земной коры, немного сотых ее процента (десятитысячные ее доли), в сущности вызывают все грандиозные геохимические (вероятно, в значительной части и геологические) процессы нашей планеты.

2. Формы нахождения химических элементов

История химических элементов в земной коре может быть всегда сведена к их разнообразнейшим движениям, *перемещениям*, которые мы в геохимии будем называть их *миграциями*.

Такими миграциями будут являться движения атомов при образовании их соединений, переносы их в движущихся жидкостях, в газах, в твердых телах, при дыхании, питании, метаболизме организмов и т. п.

В результате таких миграций в земной коре создаются большие системы разнообразных химических равновесий.

В геохимии изучение этих систем равновесий — результатов миграции элементов — является основной задачей. Эти системы могут быть всегда выражены языком механики, в форме статических и динамических систем — равновесий атомов. Законы равновесий однородных и неоднородных систем каких бы то ни было тел, глубокий синтез которых был дан в конце прошлого века американским ученым В. Гиббсом,— синтез, углубленный исследованиями Г. Дюхема, Ш. ле Шателье, Г. В. Баккиус-Роозебума, К. Брауна, Г. Таманна и многих других,— охватывают всю область геохимии.

Мы можем отличить в истории химических элементов земной коры несколько разных групп систем равновесия, могущих их удерживать неопределенное время,— вечно, в масштабе геологического времени[111]. Эти группы систем равновесия более или менее независимы, и химический элемент, включенный в них, подчинен в каждой группе весьма различным физико-химическим законностям.

Можно свести изучение геохимических проблем к изучению истории каждого химического элемента в условиях каждой из этих групп и к взаимному соотношению между этими прослеженными таким образом его историями, ибо характерной чертой земной истории химических элементов является непрерывный переход их в течение геологического времени из одной группы равновесий в другую.

Я буду называть эти разные группы систем равновесия разными *формами нахождения*[112] химических элементов. Я не могу здесь останавливаться более подробно на формах нахождения химических элементов. Замечу только, что таких форм должно быть очень много, но на Земле, не говоря уже о земной коре, наблюдаются немногие. Если мы выйдем за пределы земной коры и еще более — за пределы нашей планеты, мы встретимся с чуждыми формами нахождения элементов, нам здесь неведомыми; таковы, например, «газы» из электронов солнечной короны, состояния вещества комет или туманностей, тяжелые газы таких звезд, как звезда В Сириуса[113].

Формы нахождения были выделены чисто эмпирически, причем оказалось, что каждая из них отличается особым состоянием

в ней атомов. По существу это *области разного состояния атомных систем.*

В земной коре мы различаем *четыре различные формы нахождения химических элементов.* Во-первых, три следующие: 1) молекулы и их соединения в *минералах*, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах, 2) нахождение химических элементов в живых организмах; автономные проявления *живого вещества*; 3) нахождение элементов в кремнеалюминиевых магмах — сложных, вечно изменчивых системах, более или менее вязких, обладающих высокой температурой и высоким давлением, переполненных газами. Мы не можем себе ясно представить ни химических процессов, ни состояний атомов в этих средах, находящихся в чуждом нам термодинамическом поле явлений.

Но есть еще одна, *четвертая*, форма нахождения, обычно не отличаемая и не принимаемая во внимание,— состояние *рассеяния химических элементов.* В миграциях элементов эта форма играет очень видную роль. Она, как мы видели, характерна для определенной геохимической группы элементов [114].

При изучении геохимической истории элементов нельзя оставлять без внимания ни одну из этих форм нахождения. Мы должны последовательно изучать судьбу каждого химического элемента во всех них и особенно останавливаться на миграциях элементов, как увидим, не случайных, из одной формы в другую.

Так как с этой точки зрения значение рассеяний элементов обычно не сознается, я, прежде чем идти дальше, для его выяснения остановлюсь на истории двух химических элементов, принадлежащих к геохимической группе рассеянных элементов,— на иоде и броме.

3. Геохимия иода и брома

Мы знаем из ежедневного опыта наших лабораторий, что эти элементы в условиях нашей жизни могут давать тысячи соединений с другими простыми телами. Многие из этих соединений очень устойчивы в термодинамических условиях земной коры. Однако они в ней не образуются. Мы находим только 13 минералов, содержащих иод, и 3—4 минерала, содержащих бром [115]. Количество брома в земной коре не меньше 10^{16} т, количество иода — порядка 10^{15} т. Иод и бром гораздо более распространены, в несколько тысяч раз более, чем сурьма, селен или серебро, но между тем как число минералов этих последних элементов заходит за пределы ста для каждого из них, для брома и иода оно не больше 17.

Минералы иода и брома [7]

Минералы иода	
1. Иодистый водород?	HJ
2. Иодирит .	AgJ
3. Майрсит .	CuJ·4AgJ?

4. Иодобромит (иодэмболит)	$Ag(Br \cdot J \cdot Cl)$
5. Куприоиодаргирит	$(Ag, Cu)J$
6. Токорналит	$(Ag, Hg)J$?
7. Маршит	CuJ
8. Кокцинит	HgJ_2[116]
9. Иодистый аммоний	NH_4J?
10. Лаутарит	CaJ_2O_6
11. Иодат натрия .	$NaJO_3$?[117]
12. Шварцембергиг	$Pb \cdot J_2O_6 \cdot 3Pb_3O_2Cl_2$[118]
13. Дитцеит .	$CaJ_2O_6 \cdot CaCrO_4$

Бром

1. Бромаргирит	$AgBr$
2. Иодобромит (иодэмболит) .	$Ag(Br \cdot J \cdot Cl)$
3. Эмболит .	$Ag(Cl \cdot Br)$
4. Бромистый аммоний .	NH_4Br

Существует пять сомнительных минералов для иода. Ни один минерал, заключающий иод или бром, не был найден в большом количестве.

Огромные массы, сотни тысяч тонн иода сосредоточены в *иодноватокислом кальции*, может быть, в *иодноватокислом натрии*, очень мало изученных минералах, из которых лаутарит[119] наиболее исследован. Эти иодноватокислые минералы рассеяны в селитряных и гипсовых отложениях Южной Америки[120].

Иодистые и бромистые соединения серебра находятся в меньших количествах и кажутся более устойчивыми в нижних областях биосферы, ниже кислородной поверхности[121]. Все другие минералы иода и брома представляют минералогические редкости; их иногда находят килограммами или даже в меньших количествах. Нет сомнения, что количество иода и брома в этой форме нахождения в минералах не превышает в лучшем случае нескольких миллионов тонн. Количества иода в изоморфных подмесях, по-видимому, еще более незначительны. В общем количество иода в минералах представляет лишь ничтожную долю по сравнению с существующей в земной коре его массой. Все минералы иода и брома вадозны, т. е. они образуются и существуют только в поверхностном слое коры, в биосфере. Вадозными должны считаться и вулканические их возгоны, так как они в твердом виде не могут существовать в более глубоких слоях земной коры. Не существует ни одного минерала иода или брома, образовавшегося в слоях коры более глубоких — в областях метаморфических или магматических.

Иод и бром находятся в больших количествах в живом веществе, во всех организмах[122]. Там иод был открыт Б. Куртуа[123]. Многие организмы жадно его захватывают. Так, по мнению А. Готье[124], весь иод биосферы, поверхностных слоев океана до 800 м глубины, почвы, атмосферы существует лишь в этом состоянии — собран в живом веществе. Не менее значительное ко-

личество иода (и брома) сосредоточено в водных земных растворах, где они существуют в состоянии ионов J' и JO_3' и свободного иода. Организмы черпают — концентрируют — из них свой иод (и бром). Это более глубокие слои моря, озера и солонцеватые болота, соляные источники, верховодки, вся пресная вода.

Иод и бром проникают все воды земной коры, а не только воды биосферы. Они временами концентрируются в минеральных источниках, в пластовых водах. Источником иода водных растворов в значительной части является его биогенная миграция. Возможно, что это общее явление [125]. Иод может достигать порядка 10^{-2}%. Он находится в этих водах в форме ионов J' и свободного иода [8].

Миллионы миллионов тонн земного иода не входят ни в организмы, ни в минералы, ни в природные воды. Они рассеяны в горных породах. Все изверженные и метаморфические горные породы и составляющие их минералы, не говоря об осадочных породах, содержат иод в виде следов — в количествах $1{,}7 \cdot 10^{-5}$—$1{,}25 \cdot 10^{-4}$% по А. Готье, в несколько меньшем — по новым анализам Г. Фелленберга и его сотрудников (от $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ до $8{,}1 \cdot 10^{-5}$%). Рассеяние иода — полное, напоминает в этом отношении сделавшееся нам привычным нахождение радиоактивных элементов [126]. Иод является — по характеру своего нахождения — как бы моделью радия. Его можно найти во всех без исключения минералах, в которых он иногда собирается в различных, иногда относительно больших количествах. Многочисленные измерения Фелленберга дают пределы от $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ (борнит) до $5 \cdot 10^{-6}$% (кальцит).

Рассеяние в виде таких «следов» является наиболее характерной и обычной формой нахождения иода в земной коре. Мы не можем установить никакого отношения между его количеством и другими элементами горных пород и минералов, где он найден, как будто атомы или, может быть, ионы иода рассеяны во всем земном веществе под влиянием сил не химических, а скорее физических, быть может, междуатомных. Очень возможно, однако, что иод и бром находятся, может быть отчасти, в волосной воде, пропитывающей земное твердое вещество, в слабом растворе [127].

В тесной связи с нахождением его в организмах, в водах, в твердом веществе находится и содержание иода в земной атмосфере, откуда он может через атмосферные осадки опять попадать и в воды, и в организмы [128].

Наши знания *о распространении брома* менее полны, но ясно, что его история в общем подобна истории иода [129] [9].

Здесь мы видим замкнутый круг нового рода. Иод и бром проникают в состоянии рассеяния вещество земной поверхности. Их атомы или свободные ионы захватываются из него живыми организмами и сосредоточиваются в создаваемых ими соединениях, содержащих иногда, как, например, тела морских губок, до 8,5% и, вероятно, больше иода [130]. По-видимому, часть рассеян-

ных атомов иода захватывается также поверхностными химическими реакциями и дает вадозные минералы. Очень возможно, однако, что эти химические реакции могут протекать лишь в зависимости, прямой или косвенной, от живого вещества, ибо они наблюдаются только в условиях, благоприятных накоплению органического вещества, продукта жизни. С течением времени иодистые и бромистые продукты организмов, так же как и вадозные органические минералы, как мы видели, всегда с жизнью связанные, разрушаются, иод и бром возвращаются в состояние атомов и ионов с тем, чтобы вновь начать тот же круговой процесс.

В этом круговом процессе характерны два явления — влияние жизни и в общем слабая концентрация иода. Долгое время проходит, прежде чем круговой процесс заканчивается. Новый фактор выступил в последнее время — человек. Так, в течение геологического времени нетронутым сохранялся иод, собранный жизнью в каменных углях со слабой концентрацией, близкой к $6 \cdot 10^{-4}\%$,— сейчас человек, сжигая уголь, ежегодно вводит в атмосферу многие тысячи тонн иода, возвращающегося из атмосферы — после остановки в сотни миллионов лет — вновь в живое вещество [131]. Другим таким же процессом являются всегда богатые иодом железные руды, образующиеся в биосфере органогенным путем или при участии жизни [132].

Распределенный на геологически длительное время, такой циклический процесс захватывает в каждый данный момент малую часть атомов иода. Главная масса иода связана с непрерывным рассеянным состоянием.

На этом примере мы уже видим, что изучение одних минералов и горных пород отнюдь не дает нам сколько-нибудь полной картины бытия химических элементов в земной коре.

Столь же мало оно ее дает для наиболее распространенных элементов, строящих земную кору,— элементов циклических

Здесь на видное место выступает не рассеяние, а «живое вещество», живые организмы.

Без них история химических элементов не может быть понята.

4. Живые организмы в земной коре

Живые организмы с геохимической точки зрения не являются случайным фактом в химической организованности земной коры; они образуют ее наиболее существенную и неотделимую часть. Они неразрывно связаны с косной материей земной коры, с минералами и с горными породами. Изучая живые организмы, биологи в большинстве своих работ оставляют без внимания неразрывную связь, теснейшую функциональную зависимость, существующую между окружающей средой и живым организмом. Ясно сознавая организованность организма, они совершенно не учитывают организованность среды, в которой живет организм, т. е. биосферы [133]. Эта среда представляется им инертной, от организма не зависимой,— как хорошо и ярко выразил Клод Бернар [134] —

космической. Так, изучая организм, они изучают не природное тело, а идеальный продукт своей мысли. Это — часто удобный, даже необходимый прием научной работы, очень распространенный в естествознании. Следуя ему, сложные явления природы заменяют упрощенными моделями, идеализируют эмпирические выводы или факты, от них отходят. Материальный треугольник не есть треугольник геометрии, «атмосфера» физики не есть окружающая нас тропосфера, животное или растение биолога не есть живое, реальное тело, не есть живой природный организм. Это всегда надо сознавать, и рано ли, поздно ли наступает момент, когда становится необходимым коренным образом изменить основные представления.

Это сейчас наступает в биологических науках.

Великие биологи прошлого сознавали неразрывную связь, соединяющую организм с окружающей его природой. В конце XVIII в. Ф. Вик д'Азир[135] ярко выразил эти идеи в блестящих лекциях, читанных в Париже, в которых он старался дать научное и логическое определение жизни. Это было одно из многих определений жизни, одна из попыток разрешить проблему, больше логическую, чем научную, в течение многих поколений привлекавшую к себе внимание ученых и философов. Кювье в оказавшем большое влияние докладе, представленном им в 1808 г. Наполеону, о состоянии наук во Франции после революции, выразил те же мысли, что и Вик д'Азир, с непревзойденными ясностью и точностью. Он углубил эти мысли в других своих работах[136]. Он говорил: «Жизнь представляет, таким образом, более или менее быстрый, более или менее сложный вихрь, направление которого постоянно и который всегда захватывает молекулы, обладающие определенными свойствами; но в него постоянно проникают и из него постоянно выбывают индивидуальные молекулы, так что *форма* живого тела для него существеннее, чем его *вещество*. Пока это движение существует, тело, в котором оно имеет место, *живо*, *оно живет*. Когда движение окончательно останавливается, тело *умирает*». Одна из основных мыслей, здесь выраженных,— бóльшая важность формы живого тела, чем его вещества, была в течение всего XIX в. главной идеей биологии. Восприняв ее, отбрасывали все остальное, значение чего было ясно Кювье. В XIX в. в общем оставляли в стороне не только вещество — молекулы, но также действие организма на окружающую среду, т. е. *движения* молекул среды, существенно необходимые, по мнению Кювье, для жизни.

С конца XIX — начала XX в. с ходом времени все сильнее виден поворот к более глубоким представлениям об отношении живого к окружающей его среде, если угодно, к более глубокому пониманию формулы Кювье. Корни этих изменений лежат в геологических и биологических исканиях.

Геологически они привели к выявлению организованности биосферы, приспособленной к жизни и жизнью воссоздаваемой. Частным ее проявлением являются биогеохимические процессы, в этой

книге изучаемые. Вихрь атомов, входящих и выходящих из живого организма, устанавливается определенной организованностью среды жизни, геологически определенным механизмом планеты — биосферы.

Биологи к тому же выводу подходят, исходя из живого организма; *форма* становится понятной только тогда, когда обе части вихря Кювье будут приняты во внимание: тот, который находится в среде жизни, и тот, который находится в морфе, в организме.

Крупный и оригинальный французский зоолог Ф. Гуссе[137] очень хорошо отметил схематизацию, полное несоответствие «живого организма» биолога с настоящим живым организмом, с природным телом. Реальный организм неразрывно связан с окружающей средой, и можно отделить его от нее только мысленно.

Нельзя изучать и понять организм, нельзя познать его форму и жизнедеятельность, не изучая и не зная среды жизни. Младший современник Гуссе, английский физиолог Д. Хальдан[138] еще глубже связал среду жизни с функциями организма. Другой, американский, физиолог Л. Гендерсон наконец дал этим представлениям форму еще более яркую и глубокую — он связал ее с геологическими процессами в единое целое.

Однако все эти искания биологов не смогли направить научную биологическую работу в новое русло.

Грандиозные проявления живых организмов, находящихся в очевидной связи с окружающей средой — их дыхание и их питание,— продолжали изучаться и изучены вне их влияния на окружающую среду, из которой организмы при их посредстве добывают химические элементы и их ей возвращают.

Живой организм биолога в «космической среде» в огромном большинстве случаев резко отличается в своем научном охвате *от реального тела эмпирического значения — живого организма биосферы.* Целые области биологических проблем в общем оставались и остаются вне кругозора биологии.

Однако отдельные мыслители-биологи давно пытаются идти глубже, подходить к общему субстрату косной и живой материи при трактовке биологических проблем.

В архиве науки мы находим глубокие идеи этого рода, которые должны останавливать внимание и нашей эпохи. Эти идеи живы, сейчас оживают. Старинные ученые конца XVIII в. взирали на природу с умом, менее ограниченным схемами и привычками мысли, чем их потомки. Раньше окончательного образования новой химии господствовала идея *единого космоса* и связанное с нею искание *единой силы*, правящей миром. Эту силу думали видеть во всемирном ньютоновском *тяготении.* Во всех явлениях нашей повседневной жизни — в падении яблока с дерева — и в величайших проявлениях космоса — в движении небесных светил — во всей единой системе природы сознавалась одна и та же единая сила. И. Ньютон, открывший законы всемирного тяготения и паривший над научным пониманием космоса во второй половине XVIII и в XIX в., не был автором идеи всемирного притяже-

ния[139], но и он пытался перенести свои законы в новые области, где, как мы теперь видим, господствуют не они — в химию[140].

В XVIII—XIX вв. проявления всемирного тяготения искали всюду.

Этим путем приходили к открытию новых законов и к выяснению сложных и запутанных явлений, но в то же время всегда убеждались, что силы, при этом открываемые, отличны от всемирного тяготения.

В XVIII в., идя по этому пути, Ш. Кулон[141] доказал, что сходны с тяготением законы притяжения и отталкивания наэлектризованных тел; однако эти законы одинаковы только по форме. Лаплас, исходя из притяжения, пришел к теории особых, отличных от тяготения капиллярных сил. Попытки найти проявления всемирного тяготения в явлениях химии[142], в химическом сродстве, привели к открытию новых законов и плодотворных обобщений, не связанных с ньютоновским притяжением[143]. В области биологии в 1782 г. С.-Петербургская Академия наук предложила на конкурс вопрос, вытекавший из того же течения мысли. Спрашивалось, не существует ли отношений между ньютоновским притяжением и силой, действующей в явлениях питания и дыхания живых существ. Какая сила дает возможность живым организмам извлекать из окружающей среды все вещество, нужное им для жизни и роста? Один из наиболее выдающихся членов нашей академии, великий исследователь жизни, один из создателей эмбриологии, Каспар Вольф, которому принадлежит инициатива постановки этого вопроса[144], сам напечатал после конкурса мемуар[145], в котором доказал то, что нам кажется очевидным,— что силы питания и дыхания совершенно иные, чем ньютоновское тяготение. Однако то, что нас может интересовать в этом забытом эпизоде прошлого,— это сам вопрос по себе. Этот вопрос представляет по существу попытку научно обнять отражение в окружающей среде, в биосфере, совокупности бесчисленных мельчайших явлений дыхания и питания живых существ. Питание и дыхание рассматриваются здесь не только как явления организма, но также как планетные явления.

К концу XVIII в. и в начале XIX другой ученый, известный польский врач Е. Снядецкий[146], вернулся к тем же идеям. Он сравнивал ньютоновское тяготение с «притяжением» вещества, с питанием и дыханием живых существ; он выставил положение, что сила, вызывающая эти процессы организма, растет в своей интенсивности обратно пропорционально массе организма, между тем как ньютоновское притяжение вещества действует пропорционально массе. Мелкие живые существа, невидимые глазу, производят самые значительные эффекты. Это течение в *биологических* изысканиях вскоре совершенно замерло[147], но совокупность *идей*, его вызвавших, вновь теперь возникла в *геохимии*, ибо влияние живых существ в истории химических элементов земной коры вызвано главным образом их питанием и дыханием[148]. В геохимии организмы проявляются и могут быть изучаемы только

с точки зрения общего эффекта, производимого этими физиологическими явлениями, совокупность которых образует, таким образом, планетное явление.

Но эти идеи связаны с нашей мыслью еще глубже. К ним теснейшим образом примыкает биогеохимическое изучение жизни, так как в исканиях Вольфа, Снядецкого, еще раньше Бюффона мы видим попытку связать явления жизни с основными элементами, проявляющимися в космосе: с всемирным тяготением у Вольфа, а у Снядецкого — с атомами в биогеохимическом охвате жизни.

5. История свободного кислорода

Можно вполне оценить планетное значение явлений жизни, в частности дыхания, обратив внимание на историю свободного кислорода в земной коре, одного из бесчисленных химических тел, вносимых живым веществом в биосферу.

Свободный кислород в молекулах O_2, как мы знаем, в форме газа и еще больше в водных растворах играет совершенно исключительную роль во всех химических реакциях земной поверхности. Можно сказать, что он своим присутствием меняет весь их ход. Количество непрерывно существующих в земной коре молекул O_2 огромно. Можно определить его с достаточной точностью. В атмосфере — в тропосфере и в нижней стратосфере — вес свободного кислорода, молекул O_2, по С. Аррениусу[149], соответствует минимально $1{,}2 \cdot 10^{15}$ т, максимально $2{,}1 \cdot 10^{15}$ т. Эта масса в сотни тысяч раз превышает общие массы в земной коре целого ряда многочисленных химических элементов земной коры.

Атмосфера далеко не содержит всего свободного кислорода. Очень значительная часть его находится в растворе в водах и прежде всего в той массе соленой воды, которая образует мировой океан. Все же эта часть меньше, чем вся масса свободного кислорода атмосферы и немногим превышает $1{,}5 \cdot 10^{13}$ т[150].

Свободный кислород также растворен в пресной воде суши, растворен или окклюдирован в снегах и во льдах. Но это количество меньше растворенного кислорода гидросферы, так как весь объем пресной воды, по В. Гальбфассу[151], составляет лишь $3{,}6 \cdot 10^{-1}$% объема соленой воды океана, даже включая сюда льды и снега, представляющие по весу своему господствующую часть воды суши. Так, по Гальбфассу, объем льдов соответствует $3{,}5—4 \cdot 10^6$ км^3, объем воды океана $1{,}3 \cdot 10^9$ км^3 (О. Крюммель), объем воды озер, болот, рек и надземных вод $7{,}5 \cdot 10^5$ км^3 максимально. Таким образом, все количество свободного кислорода, даже считая свободный кислород, включенный в осадочные породы, немного превышает $1{,}5 \cdot 10^{15}$ т, приблизительно составляя одну десятитысячную часть всего кислорода земной коры[152].

Мы знаем, что свободный кислород существует лишь на поверхности Земли. Вода глубоких источников, как это доказал уже в конце XVIII в. врач Д. Пирсон (1751—1828) в Англии, его

не содержит [153]. Газы вулканических и метаморфических пород почти свободны от него.

Количество свободного кислорода в биосфере, несомненно, одна из наиболее точно определенных физических постоянных нашей планеты. Оно определяет геохимическую работу живых организмов и позволяет понять ее значение в истории химических элементов.

Свободный кислород — самый могущественный деятель из всех нам известных химических тел земной коры. Он изменяет — окисляет — огромное количество химических соединений, он всегда находится в движении, все время вступает в соединения. Мы знаем тысячи химических реакций, которыми он захватывается, во время которых он входит в соединения. Среди них наиболее важны окисленные соединения металлоидов, таких, как сера и углерод (в том числе и соединения организмов), и соединения металлов — железа или марганца. История всех циклических элементов земной коры определяется их отношением к свободному кислороду. Недавние исследования указывают даже на его первостепенное влияние в вулканических явлениях. Кислород атмосферы, захваченный горящей лавой, дает окисленные продукты (например воды, окислы серы и пр.), и тепло, освобожденное этими реакциями окисления, играет огромную роль в термических эффектах лав [154]. Высокая температура лав достигается на поверхности под влиянием этих реакций окисления; лава, поднимающаяся из недр коры и еще не соприкасающаяся с кислородом воздуха, имеет температуру, часто на сотни градусов более низкую [155].

Несмотря на все значение, представляемое этими реакциями окисления для множества таких земных процессов, количество свободного кислорода планеты представляется неизменным или почти неизменным. Очевидно, должны существовать обратные процессы, должно идти освобождение свободного кислорода в окружающую среду взамен кислорода, постоянно удерживаемого в новых прочных соединениях. *Мы знаем в биосфере одну единственную реакцию такого рода*, если будем принимать во внимание только реакции большого масштаба. Это — *реакция биохимическая*, выделение свободного кислорода хлорофильными пластидами земных организмов [156]. Эта реакция открыта в конце XVIII в. Д. Пристлеем, углублена трудами выдающихся ученых, его современников, освещена во всем ее значении, в ее всеобщности, в ее главных чертах женевским ученым Т. де Соссюром [157] в начале прошлого века.

Несомненно, эта реакция образования свободного кислорода в земной коре не единственная, но, поскольку можно судить, она единственная, которая дает значительные массы свободного кислорода в составе атмосферы, облекающей нашу планету.

Выделение свободного кислорода вне влияния жизни доказано или же является в высшей степени вероятным в связи с процессами радиоактивного распада, разложения газов ультрафиолето-



ЕНДЖЕЙ
СНЯДЕЦКИЙ

выми излучениями и процессами метаморфизма. Все эти процессы идут в значительной мере вне биосферы, может быть за исключением радиоактивного распада, и в ее явлениях — в создании тропосферы — едва ли участвуют.

В глубинах земной коры кислород должен выделяться, так как соединения, богатые кислородом, например сульфаты или тела, содержащие окись железа, образуемые на поверхности, превращаются в глубоких слоях коры в соединения, более бедные кислородом или его не содержащие [158].

Однако этот свободный кислород должен немедленно вступать в соединения; нигде мы не находим его проявления [159].

Если даже кислород подымается временами и местами из глубин земной коры, совершенно ясно, что эти возможные его выделения, указания на которые встречаются, ничтожны по массе — в биосфере — по сравнению с тем количеством кислорода, которое в ней выделяется биогенным путем [160].

Гораздо важнее могло бы быть выделение свободного кислорода в стратосфере и выше под влиянием ультрафиолетовых

излучений в связи с разложением паров воды, может быть углекислоты. Эта область явлений еще менее изучена и учтена по сравнению даже с выделением кислорода в метаморфической оболочке. Однако два обстоятельства должны быть приняты во внимание, сильно уменьшающие геологическое значение этого явления: 1) *малая масса* разреженных газов в стратосфере и выше и 2) чрезвычайно заторможенный их обмен с тропосферой.

Наконец, третий фактор может быть учитываем: распад молекул воды под влиянием α-, отчасти β-излучений всюду находящихся атомов радиоактивных элементов. Существование этих явлений несомненно, но нигде концентрации таких атомов в природных водах не представляются столь большими, чтобы с ними пришлось считаться в пределах биосферы[161]. К сожалению, это явление и экспериментально и наблюдением в природе изучено недостаточно.

Учитывая все это, можно сейчас утверждать, что свободный кислород тропосферы и поверхностной водной атмосферы (газов, растворенных в поверхностных природных водах) [162], т. е. больше чем пятая часть массы тропосферы, есть создание жизни.

Но больше того, совершенно аналогичное явление наблюдается для свободного азота тропосферы[163], и будет правильным заключить — и это в дальнейшем учитывать,— что *земная газовая оболочка, наш воздух, есть создание жизни.*

В истории свободного кислорода[164] мы получаем, таким образом, яркое мерило геологического и геохимического значения жизни.

6. Живое вещество

Жизнь проявляется в земной коре еще иначе, чем в явлениях, изучаемых биологами. Здесь выступают перед нами две новые черты ее строения. Мы видим, что жизнь действует, во-первых, только энергией, количеством и составом свойственной ей материи и что, во-вторых, отдельные организмы, организмы как таковые, отступают перед величием изучаемых явлений. Мы замечаем лишь общий совокупный эффект их действия.

Геохимические проявления жизни дают нам картину, совершенно обратную той, которую рисуют себе биологи и которая ярко выражена в определении жизни у Кювье более 100 лет назад. *Форма* организмов в миграциях элементов земной коры почти совершенно стушевывается, но *вещество* организмов, движение его молекул, его *энергия* проявляются во всех наблюдаемых явлениях. Такое проявление жизни столь же реально, как реальны богатство и сложность морфологических и физиологических процессов, столь исключительно изучавшихся биологом. Прилагая новую мерку изучения жизни, совершенно отличную от обычной, мы подходим к явлениям и перспективам, до сих пор не виданным.

Сложный эффект мельчайших явлений, не привлекавших до сих пор внимания в биологических науках, принимает неожиданные размеры.

В геохимии жизнь проявляется совместным действием мириадов отдельных организмов, *их совокупностью*; в ней изучаются статистические законы и обобщения, связанные с жизнью. И при этом мысль останавливается лишь на некоторых определенных свойствах этих совокупностей. Для того чтобы иметь возможность изучать жизнь в геохимии, необходимо представить ее в таких же выражениях, с теми же логическими параметрами, как другие формы нахождения химических элементов, с которыми мы ее здесь сравниваем,— минералы и горные породы, магмы, водные растворы, рассеяния. Другими словами, *необходимо выражать совокупность организмов исключительно с точки зрения их веса, их химического состава, их энергии, их объема и характера отвечающего им пространства.*

Выражая совокупность живых организмов в этих параметрах, необходимо ввести новые понятия — новые термины — в обозначения жизни. Я буду называть *живым веществом* совокупность живых организмов, выраженную в весе, в химическом составе, в мерах энергии и в характере пространства.

При таком выражении жизни всецело сохраняются и получают точное определение все совокупности различных организмов — виды, подвиды, роды и т. п., которые установлены биологами на основании изучения их морфологии или физиологических функций

Средний вес, химический состав, геохимическая энергия, характер пространства (например, правизна — левизна) оказываются для них столь же различными, характерными и постоянными признаками, как и те, на основе которых их подразделяли биологи. Необходимо отличать в геохимии в связи с этим *однородные живые вещества*, образованные из совокупностей организмов одного и того же вида, рода, расы и т. п., и *разнородное живое вещество*, элементы совокупностей которого — организмы — принадлежат к разным видам, родам, расам и т. п.

Совокупность всех живых организмов нашей планеты образует *живую природу*. Она состоит из разнородного живого вещества, которое дифференцируется на поверхности континентов и островов, в соленых и в пресных водах, в более или менее ясно отграниченных друг от друга массах, образуемых как из однородных, так и из разнородных живых веществ. Живое вещество, выраженное в весе, в химических элементах, в энергии, в характере пространства, может быть изучаемо в геохимии так же, как горные породы и минералы, и точно сравниваемо с ними в своих проявлениях. Тут ясно существует реальная аналогия в геохимическом проявлении. Однородное живое вещество соответствует минералам или простым горным породам. Разнородное же живое вещество можно рассматривать как образованное из совокупностей однородного живого вещества (resp. минералов); оно соответствует горным породам.

Леса наших широт, поля злаков и других растений, части степей или полей, леса водорослей, устричные и другие мели, где господствует почти исключительно *один* определенный вид организмов, движущиеся стада животных одной и той же породы представляют примеры однородного живого вещества. С другой стороны, большие тропические леса, стада животных разных пород, мощные скопления жизни больших рек, как Амазонка, Ориноко или Обь, бесконечно разнообразные биоценозы флоры и фауны дают нам бесчисленные примеры скоплений разнородных живых веществ, являются как бы живыми горными породами.

Существует очевидное морфологическое различие между живым веществом и горной породой, если даже они выражены в одних и тех же параметрах. Элементы живого вещества — организмы — всегда более или менее свободны, часто раздельны и разбросаны, элементы же горных пород, минералы, почти всегда неразрывно между собой связаны. Правда, в песках или в обломочных горных породах элементы целого разделены, но эти элементы лежат близко друг к другу, они соприкасаются.

В живом веществе эти элементы могут быть совершенно отделены друг от друга, рассеяны на больших пространствах и вместе с тем будут все же с геохимической точки зрения составлять одно единое тело, ибо вес, химический состав, энергия и характер пространства их совокупностей могут быть отличаемы как таковые в окружающей природе.

Выраженные как неоднородные живые вещества, организмы очень мало изучены и сейчас редко могут быть точно и определенно друг от друга различены.

Но ясно, что порядок необходимых явлений один и тот же в живом веществе и в горных породах. Я вернусь позже к сравнению их элементарного химического состава, но и без специальных изысканий очевидно, что с химической точки зрения разные живые вещества не менее отличаются друг от друга, чем горные породы, что, например, различие между средним составом планктона, богатого диатомовыми водорослями, составом живых коралловых построек или составом подводных зарослей известковых водорослей не менее велико, чем между мрамором и кварцитом.

То же самое относится и к массам, образованным из живого вещества; их можно сравнивать с массами горных пород поверхностных слоев земной коры. Мы часто забываем эти реальные факты, так как мы не привыкли смотреть на организмы как на неотъемлемую и неотделимую часть механизма земной коры. Поясню примером мою мысль. В конце прошлого века, в 1889 г., английский натуралист доктор Карутерс[165] наблюдал над Красным морем довольно обычное явление, повторяющееся в грандиозном размере каждый год,— переселение саранчи с берегов Северной Африки в Аравию. Он определил количество этих прямокрылых в одной из туч, проносившихся над ним в течение целого дня 25 ноября. Пространство, занятое такой тучей, равнялось 5967,3 км^3 (2304 кв. миль), между тем это не была даже одна

из самых больших туч, Карутерс наблюдал гораздо большие. Вес этой тучи отвечал $4{,}40 \cdot 10^7$ т [166] Чтобы иметь представление об этом числе, можно его выразить иначе. Оно того же порядка, как все количество меди, цинка и свинца, изготовленных человечеством в течение целого столетия ($4{,}47 \cdot 10^7$ т) [167]. А между тем известные энтомологи, как Д. Шарп и Н. И. Кузнецов, обсуждавшие результаты наблюдения Карутерса, не нашли в них ничего необыкновенного, даже принимая цифру ошибочно даваемого Карутерсом [168] веса тучи в $4{,}35 \cdot 10^{10}$ т, в тысячу раз превышающую ту величину, которая вытекает из его наблюдений.

Эта туча саранчи, выраженная в химических элементах и в метрических тоннах, может считаться аналогичной горной породе или, вернее, *движущейся горной породе*, *одаренной свободной энергией*. Перед лицом разнообразия и чрезвычайного величия живой природы туча саранчи — незначительный и мимолетный факт. Существуют явления, бесконечно более грандиозные и мощные. Постройки кораллов и известковых водорослей, непрерывные на тысячах квадратных километров, живые пленки планктона океана, плавающие водоросли Саргассова моря, тайга Западной Сибири или Гилея тропической Африки — представляют такие примеры. Это все единичные факты, среди множества других явлений такого же порядка. Подобные массы живой материи вполне могут быть приравнены многим горным породам. Конечно, не всем. Большие батолиты или огромные слои кристаллических сланцев образуют выделения в земной коре, несравненно бóльшие по весу, чем какие бы то ни было скопления живого вещества, бóльшие даже, чем вся живая природа в целом, но эти огромные глыбы горных пород находятся вне области живой природы. В этой области, в биосфере, выделения горных пород и скопления живого вещества дают массы одного и того же порядка.

Также в биосфере с горными породами, строящими ее твердую часть, с массой жидких вод и с тропосферой могут быть сравниваемы скопления живой природы не по их массе, а по характеру занятого этой массой объема. Хотя объем и масса живых организмов во всемирном океане — в гидросфере — очень незначительны по сравнению с объемом составляющей ее косной материи, все же при непрерывном движении, свойственном живым организмам, значение живых концентраций и отдельных их рассеяний увеличивается до чрезвычайности. Разница между живым веществом и косной материей здесь становится еще более значительной, чем в твердой коре выветривания. В меньшей степени это имеет место для тропосферы, где только прилегающая к уровню геоида часть ее населена жизнью.

Пространство, охваченное жизнью, т. е. объемы живой природы, живые тела, обладает резкой особенностью по сравнению со всей окружающей жизнью косной материей. Эта особенность была названа Л. Пастером, с гениальной прозорливостью впервые в 1838—1848 гг. ее открывшим, *диссимметрией* пространства

жизни. Она проявляется в нашей обыденной жизни на каждом шагу, в левизне и правизне — в ярком преобладании, в определенных случаях, правых или левых проявлений, строений, движений внутри живых тел и в выявлениях живых организмов в окружающей их среде жизни. Я не могу здесь останавливаться на этом глубоком отличии в проявлении живого и неживого на нашей планете, так мало до сих пор, к сожалению, обращавшем на себя внимание натуралистов и мыслителей. Недавно мне несколько раз приходилось выдвигать значение этого явления [169]. Мне важно лишь здесь отметить, что в полном соответствии с характером масс живой природы в биосфере, области диссимметрии в ней — живая природа — и области, ее лишенные,— косная природа — *соизмеримы*. Биосфера — область жизни — с точки зрения характера ее пространства является мозаичной: она составлена из участков разного пространства. Долгое время, геологически длительно, после прекращения жизни ее остатки — некоторые органогенные минералы и горные породы — сохраняют проявления диссимметрии. Только они одни. Диссимметрия вне влияния живого на нашей планете неизвестна [170].

С первых шагов геохимического изучения живой природы два явления огромной важности сразу привлекают наше внимание; они отличают ее, не менее чем диссимметрия, от инертной природы. Прежде всего это ее необыкновенное разнообразие. Каждый вид животных и растений отвечает особому однородному живому веществу. В общем, число описанных видов организмов превышает 1 000 000. В 1929 г. Р. Гессе насчитывал для животных 1 013 773 описанных вида [171], в 1918 г. М. Константен, исправляя указания П. Ван-Тигема [172], исчислял их 175 300 для растений. Эти числа каждый год увеличиваются на несколько тысяч; они далеки еще до окончательного подсчета. Одни насекомые дадут миллионы различных видов. Надо допустить, что в *природе* в настоящий момент существует несколько миллионов различных однородных живых веществ, из которых нам научно известна только меньшая часть. В этих веществах содержатся миллионы особых различных молекулярных структур, различных химических соединений, еще менее нам известных. От этой живой материи земной коры с ее поразительным разнообразием резко отличается косная материя. Нам неизвестно в ней и 2500 видов минералов, и это количество увеличивается ежегодно лишь на какие-нибудь десятки видов [173].

Мы стоим перед явлением огромного значения, бросающимся в глаза и чрезвычайно ярко выраженным.

Оно доказывает огромное химическое отличие живого от косного вещества в их проявлении в химической организованности земной коры. В косном веществе лишь исключительные явления, как, например, лавы или газы вулканов, могут по своей изменчивости быть сравниваемы с разнородным живым веществом. Горные породы, химически инертные, с ним несравнимы.

Эта химическая сложность и изменчивость являются ярким выражением *химической активности* живого вещества. Всякое

живое вещество, даже однородное, представляет совокупность интенсивных «молекулярных вихрей», по счастливому выражению Ж. Кювье. Всякий организм совокупности (т. е. живого вещества) постоянно, неудержимо захватывает прямо или косвенно лучистую энергию Солнца и превращает ее в свободную, т. е. способную производить работу, химическую энергию. Значительная часть лучистой энергии Солнца, достигающей земной поверхности, таким образом захватывается и превращается в новую форму. Особенно геохимически важен такой захват зелеными растениями. Геохимические последствия такого строения земной поверхности грандиозны [174].

Эти последствия приобретают еще большее значение благодаря совершенно особому распределению этого вещества, находящегося в активном состоянии на поверхности нашей планеты,— распределению, как мы увидим, давно известному, но значение которого нами часто не понимается. Живое вещество более или менее непрерывно распределено на земной поверхности, оно образует на ней тонкий, но сплошной покров, в котором концентрирована свободная химическая энергия, выработанная им из энергии Солнца. Этот слой есть *земная оболочка*, которую знаменитый австрийский геолог Э. Зюсс почти 60 лет назад назвал *биосферой* и которая представляет одну из самых характерных черт организованности нашей планеты.

Только в ней сосредоточена та особая форма нахождения химических элементов, которую мы назвали живым веществом.

7. Вещество в состоянии рассеяния

Все формы земного нахождения химических элементов: горные породы и минералы, жидкие или полужидкие магмы, рассеяния, так же как и живое вещество, меняются в связи с различными геосферами и земными оболочками и их характеризуют.

Я остановлюсь еще раз на рассеянии химических элементов, так как это форма их нахождения, на которую обыкновенно не обращают внимания.

Рассеяние химических элементов хотя и давно было известно, но значение его недостаточно оценено учеными до сих пор. Его изучение — почти девственная область науки, и очень вероятно, что в близком будущем наши идеи об этой форме нахождения атомов коренным образом изменятся.

В земной коре есть области, где рассеяние химических элементов является господствующей, наиболее характерной формой нахождения их атомов. В вертикальном разрезе планеты к таким областям относятся две верхние геосферы: *стратосфера*, которой в прошлом году впервые достиг человек — бельгийский ученый *Пиккар* со своими помощниками, и выше ее находящаяся *ионосфера* — область свободных атомов, ионов, электронов. Эти слои чрезвычайно разреженной материи — «лучистой материи» В. Крукса (1879) [175]—

являются источниками энергии, проявление которой с каждым годом представляется нам все значительнее.

В 1932 году перед нами открылся в этих геосферах, с их рассеянным веществом, в проявлениях излучений материальных, еще меньших, чем атомы, частиц, в большей, по крайней мере, части неземного происхождения,— такой источник энергии, овладение которой человеком мыслимо, но о котором нельзя было даже мечтать немного лет назад [10].

Немногие отдельные мыслители XIX в., в том числе Д. И. Менделеев [176], прозревали значение этих высоких областей планеты, заполненных рассеянной материей, физического вакуума, занимающего эти просторы [177]. Эти мыслители, Менделеев в частности, ожидали от изучения высоких слоев свободной атмосферы — «лаборатории погоды» — объяснения многих загадок в явлениях нашей планеты, нас окружающих. Действительность многократно и нежданно-негаданно превысила самые смелые их научные мечтания.

Все указывает на то, что в этом рассеянии атомов, пограничных с космическим вакуумом просторов планеты, мы имеем в чистом виде то их состояние, которое окружает нас на каждом шагу в биосфере, но которое мы только пристальным научным изучением в ней открываем. Оно проникает земную материю биосферы, так же как оно проникает «пустое» пространство газовых масс стратосферы и выше.

Как глубоко внутрь земной коры идут эти проявления?

В каком состоянии находятся все эти элементы? — больше 50 элементов, обнаруживаемых нами в каждой капле соленой воды океана? 30 химических элементов, по меньшей мере, находящихся в каждой частице белого каррарского мрамора, который нам кажется химически чистым? [178] 43 химических элемента, открываемых в куске мансфельдского медистого сланца [179] в Германии? 50 химических элементов, содержащихся в каждой капле минеральной воды источника Виши во Франции? [180]

В каком виде находятся «следы» — атомы — Bi, Mn, Cu, Zn, которые могут быть констатированы посредством явлений люминесценции, как это доказали П. Ленард и В. Клатт [181], в каждом сернистом кальции, приготовленном из кальция любых минералов и всех горных пород, содержащих известь, даже если бы эта известь, химически исследованная, представлялась чистой? И газы атмосферы, когда, например, каждый кубический сантиметр воздуха, нас окружающего, содержит атом (немного более) тяжелого газа радона, неуклонно превращающийся в еще более мелкие частицы, в более легкие атомы? Каково их состояние? [182]

Мы почти ничего об этом не знаем. И однако давно уже скопляются подобные факты, и, даже оставляя в стороне явления верхних слоев атмосферы, явления загадочные, волнующие наше воображение, их значение нам кажется огромным, как мы это увидим ниже в изложении истории радиоактивных элементов.

В конце XVIII в. в Париже Г. Руэлль и Ж. Д'Арсэ старший [183]

доказали рассеяние золота, предвиденное более старинными химиками, как, например, шведом У. Йерне[184], «последним скальдом», в конце XVII и начале XVIII в. Эта идея[185] зародилась под влиянием упорной экспериментальной работы алхимиков. Г. Дэви[186] в начале XIX в. указал на общее рассеяние натрия. Замеченное, но непонятое Г. Тальботом[187], оно было окончательно установлено, так же как рассеяние лития и кальция (в 1859) в результате основных опытов Г. Кирхгофа и Р. Бунзена[188]. Я указывал уже, что к этому времени было доказано, но не признано рассеяние иода Шатеном. Ряд аналогичных данных может быть сейчас отыскан в архиве науки, например для платины[189].

Во многих случаях такое рассеяние, несомненно, могло бы быть объяснено присутствием примесей чисто механических. Но масштаб явления заставляет признать существование незаметного перехода между механической пылью, содержащей, например, натрий, и его атомным рассеянием. И. Форхгаммер[190] в середине прошлого века отметил те же явления для химических элементов морской воды.

После крупных открытий XIX в.— спектроскопии, светящихся «фосфоров», ионов разреженных газов и особенно явлений радиоактивности — рассеяние элементов получило в нашем веке совершенно неожиданное значение, не только явилось обычным явлением, но должно считаться характерным свойством вещества нашей планеты.

Невозможно оставлять его без внимания в геохимии, даже если мы до сих пор не можем дать точного объяснения этих явлений. Мы знаем, что они действительно существуют.

В наших анализах это состояние рассеяния атомов обнаруживается присутствием их «в следах», в дробных долях весовых процентов. Для различных элементов эти данные колеблются между 10^{-1}% (J, Li?) и 10^{-18}% (радон в морской воде). Значение этих незначительных концентраций, однако, может быть выражено в более понятной для нашего воображения форме, причем малые числа — «следы» — становятся огромными количествами. Можно перевести весовые процентные количества — ничтожные дроби анализов — в количества атомов, содержащихся в 1 см^3. В таком случае в 1 см^3 морской воды, например, находится $2{,}8 \cdot 10^7$ атомов радия, при содержании в 10^{-13} весовых процентов этого элемента. В других случаях число атомов элемента, находящегося в состоянии рассеяния, в 1 см^3 известного вещества может достигать 10^{20}—10^{22} — гексальонов и больше индивидов — число, реально представить которое ввиду его значительности не может наше воображение. Наименьшее рассеяние, которое мы меряем (исключая радон и его изотопы), отвечает содержанию миллионов и десятков миллионов атомов в 1 см^3 земной материи.

Впечатление о ничтожности рассеяния в реальности исчезает; оно заменяется обратным: впечатлением грандиозности. Это яркий пример условности понятий великого-малого.

В газообразных и жидких средах это огромное число рассеянных атомов находится в непрерывном движении со скоростями, также превышающими наше воображение.

Это движение обусловливает производимые ими эффекты, ту их «работу», которая может проявляться в геохимических явлениях, их действенное значение.

Его мы видим в земной области, где сейчас их царство — на границе планеты.

В газах и жидкостях их атомы редко сталкиваются, и химическая молекула их не может проявляться в той форме, которая для нас обычна. Их эффект главным образом связан с вызываемыми ими электрическими полями (в газах) и влиянием на частичные, волосные и коллоидальные силы в природных жидких массах. Рассеянные атомы радона создают мощные электрические поля тропосферы над сушей [191].

В твердых телах, кристаллах и аморфных, они не принимают участия в строении кристаллической решетки (для аморфных — в строении мицелл). По нашим современным представлениям, они, оставшись вне решетки при кристаллизации [192], находятся в беспорядочном движении и не могут давать нам впечатления химических соединений, проявлять химические свойства, так как не дают ни тех столкновений, которые дают газовые и жидкие тела, ни тех статических систем, которые отвечают твердым соединениям.

Для вещества земной коры вопрос усложняется еще тем, что неясно, какая часть рассеянных атомов входит в пространственные решетки твердого тела.

Дело в том, что твердые земные тела — несомненно в биосфере и в стратисфере и с большой вероятностью и глубже — охвачены сплошь незримой губчатой сетью проникающих все твердое вещество волосных пространств, заполненных водными растворами [193]. Очень вероятно, что в этой волосной водной губчатой массе, охватывающей все твердое земное вещество, сосредоточиваются атомы рассеяния, не входя в пространство, занятое кристаллической решеткой. Мы встретимся еще ниже с этим явлением, когда я буду излагать рассеяние радиоактивных элементов.

Будущее должно будет точно выяснить состояние и движение атомов, находящихся в таком состоянии рассеяния [194]. По-видимому, мы имеем здесь дело с проявлениями свободных движущихся атомов, не соединенных в молекулы, заряды которых меняются и которые иногда (или всегда?) находятся в стадиях изменения (в некоторых случаях явного распада). Энергия элементов в состоянии рассеяния есть энергия атомная.

Очерк третий

ГЕОСФЕРЫ. ИСТОРИЯ МАРГАНЦА. ЭНЕРГИЯ ГЕОСФЕР

*

1. Геосферы и земные оболочки

Мы видели, что в земной коре можно различить *оболочки* — более или менее правильные концентрические слои, охватывающие всю планету, меняющиеся с глубиной, в вертикальном разрезе планеты, и отличающиеся друг от друга характерными для каждой, только ей свойственными, особыми физическими, химическими и биологическими свойствами,— геохимически резко различные. Можно представить себе земную кору как совокупность таких концентрических оболочек.

Для этих оболочек Д. Меррэй (1910) предложил название «*геосфер*»[195]. Я буду в дальнейшем пользоваться этим названием и связанным с ним понятием.

Надо иметь все время в виду, что положение геосфер в вертикальном разрезе определенное, но поверхности, их отделяющие, не шаровые, а неровные и исторически сложившиеся в геологическом времени; отдельные точки некоторых геосфер могут далеко заходить вверх и вниз от среднего уровня. Горы коры выветривания в тропосфере нам представляют ясно и образно то явление, о котором я сейчас говорю: орография суши является той математически сложной поверхностью, которая отделяет литосферу, ее верхнюю геосферу — кору выветривания — от атмосферы, нижней геосферы последней — тропосферы. В огромном большинстве случаев поверхности ограничения всех геосфер столь же «неправильны», геометрически «сложны».

Я сохраняю, однако, и понятие *земных оболочек* и буду отличать геосферы и земные оболочки. Земная оболочка — понятие более общее и сложное, чем геосфера. Она захватывает, может быть, несколько геосфер. В то самое время, когда геосфера, как мы увидим, определяется по немногим — одному, двум параметрам равновесий, оболочка, если исходить для определения ее границ от одной какой-нибудь геосферы (я принимаю за основную термодинамическую геосферу), включает все те геосферы, которые географически с основной совпадают. Такой земной оболочкой является, например, биосфера, область жизни, захватывающая тропосферу, гидросферу и часть стратисферы (кору выветривания).

Изучение геосфер имеет очень важное значение в геохимии, ибо этим путем можно свести историю всех химических элементов в земной коре к их передвижению, к их миграции из одной

геосферы в другую и обратно, к миграции закономерной, непрерывно возобновляемой.

Некоторые из этих геосфер или оболочек, как, например, *атмосфера* — воздух, известны испокон веков, но ее характер как «оболочки», как слоя газа, неразрывно связанного с нашей планетой, расширяющегося и охлаждающегося по мере удаления от земной поверхности, создался в середине XVII в., связан с научной работой Б. Бойля и О. фон Герике — в Англии и Германии. Лишь в конце XVIII в., когда впервые выявился ее химический состав, создалось наше современное о ней представление — выявилась тропосфера, окружающий нас «воздух».

В той же второй половине XVIII в., к концу его, после кругосветных путешествий, вскрывших окончательно основные черты южного полушария и Тихого океана, французский гидрограф Т. Кларэ де Флерье [196] смог точно установить существование единого «Всемирного океана», непрерывное единство всех океанов и морей. Это сущность нашего представления о *гидросфере*.

Этому точному представлению, основанному на эмпирических фактах и на точном вычислении, предшествовали долгие столетия гипотетических выявлений.

Единый океан существовал в представлениях древнегреческой науки. Ясные указания такого характера океана можно найти у ученых XVI в., когда размеры и форма Земли были в общих чертах впервые установлены.

Лишь к концу XIX в. выяснилось, что в воздухе и в океане мы имеем дело с такой формой строения планеты, которая может быть перенесена и на твердую ее часть, ее кору, как тогда говорили.

В 1875 г. Э. Зюсс [197] развил содержащееся в понятии о Всемирном океане Кларэ де Флерье представление о нем как о жидкой земной оболочке и назвал ее *гидросферой*.

В то же время он назвал *литосферой* твердую часть земной коры и ввел представление о *биосфере* — области земной коры, охваченной жизнью.

О том, что жизнь как бы охватывает весь земной шар, знали давно, и в конце XVIII в. В. д'Азир (1786) выразил это очень ясно [198].

Но значение биосферы выявилось только в XX в., долго спустя после обобщения Зюсса (и раньше его Ратцеля) [199], только после того, как появилась геохимия [200].

Это понятие принадлежит к другому классу, чем понятие гидросферы, чего не подчеркнул Зюсс, ибо в биосфере можно различить несколько геосфер: она состоит из совокупности трех геосфер — тропосферы (нижней воздушной геосферы), гидросферы и части стратисферы. Биосфера — одна из *земных оболочек*. Такой же является литосфера Зюсса [201].

Лишь в XX в. выявились концентрические оболочки в пределах литосферы и атмосферы Зюсса. Трудно сейчас выявить здесь долю участия отдельных лиц, и нет того единодушия в делении литосферы, какое существует для атмосферы [202].

И геосферы и земные оболочки можно рассматривать как области разнообразных динамических физико-химических равновесий, стремящихся достигнуть устойчивого состояния, непрерывно нарушаемого вхождением в них чуждых данному динамическому равновесию проявлений энергии.

Возможность отождествления геосфер и земных оболочек с явлениями физико-химических равновесий, характеризуемых определенными параметрами, с которыми связываются и на основе которых рассматриваются все наблюдаемые в них явления, позволяет опираться в геохимии на теоретические построения физической химии.

В первом приближении можно основываться на учении о термодинамических равновесиях — гениальном создании американского математика и мыслителя В. Гиббса [203].

В. Гиббс в термодинамических равновесиях принимает за параметры *температуру и давление*. Переменными являются у него фаза (физическое состояние вещества) и химический состав. Роль температуры и давления в смене геосфер и земных оболочек первостепенная. Она не только определяет все геохимические процессы, но позволяет связать их в конце концов с совершенно точно определенными чертами планеты.

Таким для геосферы и земных оболочек является особенно один из параметров термодинамических равновесий — *давление*. В вертикальной смене геосфер давление всегда может быть совершенно точно вычислено, так как оно определяется величиной земного притяжения в данном месте планеты и удельным весом составляющей геосферу материи. Это две величины, получаемые из измерения, а первая и вычисляется с точностью, достаточной для явлений, наблюдаемых в геохимии.

Идя от наиболее отдаленных областей планеты к ее центру, сила земного притяжения непрерывно нарастает. Давление при углублении нарастает скачками, в зависимости от плотности среды, не непрерывно. *Эта однозначность отличает давление от всех параметров и переменных, присущих геосферам.*

Другой параметр термодинамических равновесий — *температура* — не имеет такого простого хода изменения.

На самых высоких, доступных измерению областях, в самой верхней геосфере — в *ионосфере* — выявляется сейчас высокая температура (много выше 0°). Она в следующей книзу геосфере — в *стратосфере* — достигает минимума (до — 100°). В области *биосферы* ее вертикальное смещение довольно сложно и не может быть определено так просто, как это возможно для давления. Но в целом ясно, что температура вновь повышается в биосфере. Этот процесс начался в нижней части стратосферы. В тропосфере (части биосферы) наблюдается повышение температуры. Ход температуры в биосфере неравномерен, с ясным местами (на огромных ее участках, например в гидросфере) охлаждением или остановками (постоянно более низкая температура в тропосфере).

Более правильное и простое изменение температуры идет в стра-

тисфере — нижней ее части особенно. Здесь температура повышается неуклонно, но в разных местах неравномерно, в направлении к центру планеты.

По нашим современным представлениям, в пределах земной коры где-то достигается температура максимума, должно быть, в гранитной геосфере. Ход температуры за пределами земной коры неизвестен [204].

Во всяком случае, учитывая сложность природных процессов, можно сказать, что термодинамические параметры геосфер достаточно просты, чтобы можно было, опираясь на них, принять их за исходные в оценке геохимических явлений и в выяснении строения геосфер.

Изучая земные оболочки с этой точки зрения, можно говорить о нахождении в них *термодинамических геосфер*, которые определяются в своих свойствах температурой и давлением.

Однако принять термодинамические геосферы прямо как земные оболочки и разбить на них земную кору, т. е. прямо и последовательно использовать теоретические построения Гиббса, мне представляется едва ли правильным.

Это неудобно потому, что переменные, которые изучает в термодинамических равновесиях Гиббс, не охватывают первостепенных факторов геохимических процессов, как раз таких, которые сейчас наиболее доступны для изучения и наименее связаны с гипотетическими построениями.

Эмпирически установленная земная оболочка — *биосфера* — как раз не попадает в область термодинамических оболочек земной коры не только потому, что в ней наблюдаются чрезвычайные колебания и сложность термических проявлений, но и потому, что в ней выступают на первое место переменные, совсем не входящие в состав термодинамических равновесий Гиббса. Явления жизни в эту теорию равновесий не входят.

То же мы увидим во многих других геосферах. Геосферы, характеризуемые переменными, принятыми Гиббсом (фаза и состав), не охватывают всех геосфер. Число переменных больше, и некоторые из них так значительны и важны, что нельзя их оставить без внимания.

Однако во все геосферы входят как основные структурные элементы температура и давление. Они же характерны для всего земного шара, чего нельзя сказать для других переменных термодинамических равновесий Гиббса — ни для фаз (жидкой, газообразной, твердой), ни для химического состава. Фазы — по крайней мере те, которые приняты Гиббсом,— сходят на нет за пределами земной коры; химический состав, несомненно, по крайней мере в верхней над стратосферой геосфере, принимает такие формы, которые несравнимы с теми, какие охвачены теорией Гиббса [205].

Поэтому, приняв термодинамические геосферы как основу, необходимо внести эмпирические поправки и дополнения в математическое построение Гиббса.

Ясно, во-первых, что с геохимической точки зрения одно из переменных Гиббса — химическое соединение — должно быть заменено *химическим элементом.*

Исходя из изменения химического состава с глубиной, в вертикальном разрезе планеты, можно выделить *химические геосферы.* Но совершенно ясно, что приходится считаться в геохимии и с тем, что атомы — химические элементы — в обычном состоянии недостаточны для определения химического состава; их ионы и электроны должны быть учитываемы как переменные в некоторых геосферах.

Фазы — физическое состояние вещества, вторая переменная в термодинамических оболочках Гиббса,— сохраняются неизменными в земных оболочках и их изменение в вертикальном разрезе планеты дает смену *фазозых геосфер.*

Но в геохимии исключительное значение приобретает еще несколько переменных, из которых особенно имеет значение *форма нахождения* химических элементов.

Легко убедиться из изучения эмпирического материала, что земная оболочка, биосфера, с геохимической точки зрения совершенно подобна другим оболочкам, в которых приняты во внимание переменные Гиббса. Но она обусловлена в своем существовании новыми, неизвестными в теории Гиббса переменными.

В биосфере такой переменной является *живое вещество.* Но, как мы видели, живое вещество является одной из форм нахождения химических элементов. *Можно говорить о формах нахождения элементов как об особых переменных величинах земных динамических равновесий.*

Некоторые формы нахождения элементов — магмы, рассеяния, молекулы и кристаллы (минералы), живые вещества — не могут быть сведены ни к фазам, ни к химическому элементарному составу вещества, а между тем они характеризуют особые геосферы. Такие геосферы или оболочки (как, например, биосфера) научно установлены как особые системы динамических равновесий таким огромным количеством эмпирических фактов, что они ни в коем случае не могут быть оставлены без внимания. Только введя их в наши представления, можно научно изучать природные химические явления.

Принимая форму нахождения элементов за переменные природных динамических равновесий, я не делаю никаких гипотез, но только основываюсь на научном эмпирическом наблюдении.

Геосферы, ими определяемые, я буду называть *парагенетическими геосферами*[206].

Несомненно, аналогичное концентрическое распределение геосфер, т. е. систем природных динамических равновесий — выявляется и для некоторых других переменных, например для проявления лучистой энергии. Можно выделить на этом основании *лучистые геосферы.* Такова, например, область высокой атмосферы, характеризующаяся присутствием коротких ультрафиолетовых волн, отсутствующих в других частях планеты (*лучистая ультрафиолетовая геосфера*)[207].

Мы пока оставляем в стороне явления электромагнитных земных полей, изучаемых геофизикой. Их геохимическое значение, вероятно большое, до сих пор в геохимии эмпирически не улавливается. Однако едва ли можно сомневаться в том, что можно выделить геосферы на основании электромагнитных явлений. Здесь необходимо, например, выделить ту или те геосферы, в электромагнитном поле которых появляется северное сияние.

Состояние наших современных знаний может быть представлено табл. 8.

Эта схема совершенно эмпирическая; она выражает наблюдаемые факты без всяких теоретических соображений. Она имеет все достоинства и все недостатки подобных схем. Ее недостаток заключается в ее преходящем значении: она может сильно измениться с успехами наших знаний. Ее главное достоинство в том, что она теоретически должна заключать в себе только наблюденные факты; недочеты и сомнения происходят от недостаточного количества этих последних.

Вследствие этого она может быть представлена различных образом, в зависимости от личных взглядов, от значения, придаваемого одним и тем же наблюдаемым фактам, слишком малочисленным, чтобы на них строить прочные обобщения, для всех обязательные. Так, в схеме табл. 8 есть слабые места; более сомнительные эмпирические обобщения отмечены вопросительным знаком.

Изучая геосферы, мы изучаем одно и то же явление в аспекте разных переменных: изменение систем динамических равновесий по мере нашего движения внутрь планеты в пределах земной коры. Мы видим при этом, что какую бы переменную этих равновесий мы ни приняли во внимание, мы приходим к одной и той же картине этих систем динамических равновесий, к сменяющим друг друга концентрическим земным оболочкам.

Такие концентрические оболочки указывают, что характер систем полей — динамических равновесий — меняется одинаковым образом сразу на огромных пространствах планеты; геосферы, определяемые любой переменной, или являются сплошными (т. е. облекают всю планету, как наша тропосфера) или почти сплошными, т. е. облекают большую часть планеты (как Всемирный океан — гидросфера).

Сплошное или несплошное облекание планеты отдельными геосферами имеет большое влияние на геохимические явления. Эти разрывы в сплошности находятся в связи с глубоко идущей диссимметрией в строении наружных областей нашей планеты — земной коры. Эта диссимметрия наиболее заметна в химической и в фазовой оболочках, которые определяются свойствами земной коры.

Это ярко выступает уже при рассмотрении географической карты Земли и распределения суши и моря. Мы сразу видим две геосферы, содержащие многочисленные разрывы в сплошности.

Таблица 8

Геосфера земной коры

I. Термодинамические геосферы	II. Фазовые геосферы	III. Химические геосферы	IV. Парагенетические геосферы	V. Лучистые геосферы
1. Физический вакуум (кэносфера) Материя отходит на второе место — рассеяние. Гравитационные силы не ведут к материальным скоплениям. Вакуум физиков. Газ в крайнем разрежении. Электромагнитные поля господствуют. Выше 80 км до 600—1000 км	**1. Ионосфера** Чрезвычайно разреженные газы. Твердая пыль. Ионы. Электроны. Выше 75—80 км. Для нижней части ионосферы выясняются максимумы ионизации: 1) слой Аппльтона (F). 180 км 2) слой Кеннелли-Хивесайда (E). Около 100 км Между слоями E и F различают промежуточный. В E ионов в см³ $1{,}8 \cdot 10^5$—$1{,}0 \cdot 10^4$, в F — в 3—5 раз больше	Состав неизвестен	**1. Ионосфера** Ионы Электроны Рассеянные атомы и молекулы. Внизу (около 80 км) светящиеся облака	**1. Ионосфера** Вся солнечная радиация Солнца и ультрафиолетовая (и из областей гроз стратосферы и тропосферы?) Электроны Солнца? Космическая проникающая радиация
2. Верхняя термодинамическая геосфера Ничтожное давление. 15—18 км. Температура достигает максимума в озоносфере, минимума в стратосфере. Амплитуда колебаний между максимумом и минимумом превышает 135° (—100 до +35° и выше?)	**2. Стратосфера** Разреженные газы (молекулы). Книзу незаметный переход в тропосферу, кверху более резкий в ионосферу. От 10—15 до 80 км	**1. Озоносфера** Азотно-кислородная, содержащая озон, резко меняющая тепловой режим планеты. 30—80 км **2. Стратосфера** Азотно-кислородная (H_2O и CO_2 — неизвестно)	**Озоносфера** На границе около 30—35 км перламутровые облака (воды?). Разреженные газы **3. Стратосфера** Разреженные газы (молекулы). Рассеянные атомы	**2. Озоносфера** Ультрафиолетовые излучения поглощаются **3. Стратосфера** Солнечная радиация без ультрафиолетовой части. Проникающие излучения
	3. Тропосфера Газовая. Играют видную роль конвекционные токи и явления турбуленции	**3. Обычный воздух** Азотно-кислородная (с углекислотой и аргоном). Радон и торон, вызывающие электрическое поле	**4. Обычный воздух** Молекулы. Быстро разлагающиеся радиоактивные газы (Rn, Tn)	**4. Тропосфера** Солнечная и проникающая радиация α-, β-излучения радиоактивного распада, вызывающие электрическое поле Земли

Таблица 8 (продолжение)

I. Термодинамические геосферы	II. Фазовые геосферы	III. Химические геосферы	IV. Парагенетические геосферы	V. Лучистые геосферы
	Диссиметрия в строении земной коры Разный ход явлений для геосфер над двумя параллельно существующими в разных частях планеты одновременно фазовыми оболочками — жидкой и твердой: А — гидросферой (жидкой) В — твердой (корой выветривания) Над гидросферой (А) Rn и Tn тропосферы резко уменьшаются			
3. А. Область охлаждения С низкой неувеличивающейся температурой (средняя ок. 4°) и медленно растущим давлением вниз от уровня геоида до 10 км? Температура начинает повышаться ниже 3,8 км от уровня геоида в среднем	**4. А. Гидросфера** (Всемирный океан) Жидкая	**4. Биосфера** А. Водный раствор, соленый, подкласса $N_2 - O_2 - CO_2$, состава Cl — Na, с твердым остатком 3,6 — 3,8% по весу. O_2 до дна В. Характерны: пресная вода, сверху область O_2 (кислородная поверхность от 20 до 500 м)	**5. А — В. Биосфера** Характерно живое вещество. Водное равновесие. Коллоиды. Газовое равновесие Жизнь анаэробная ниже 1200 м, охватывает значительную часть стратисферы	**Гидросфера, кора выветривания** А. Световые и тепловые излучения Солнца до 400—1000 м глубины. Проникающие излучения более 700 м глубины Химических излучений ниже нет В. Световые, тепловые и проникающие излучения загашаются выше кислородной поверхности. Космических излучений же нет
3. В. Область охлаждения постоянного и меняющегося На небольшой глубине (метры и десятки метров) начинается повышение температуры. Давление увеличивается в 2,5—3,0 раза быстрее, чем в А **4. Стратисфера** А — отсутствует Б — температура и давление медленно повышаются	**4. В. Кора выветривания** Твердая с водным равновесием **5. Литосфера** А — отсутствует В — твердая с водным равновесием	**5. Стратисфера** А. — отсутствует В — характерны водные растворы Гидраты. Карбонаты. Углистые тела. Сульфаты. O_2 — нет. Концентрация гелия и вод, богатых Ra и MsThI. Осадочные породы	**6. Стратисфера** А — отсутствует Б — стратисфера Характерны водные растворы. Коллоиды, богатые H_2O кристаллохимические структуры Биогенные образования	**6. Стратисфера** А — отсутствует В — начинают проявляться тепловое излучение и конвекция тепла снизу?

Таблица 8 (окончание)

5. Верхняя метаморфическая геосфера А — отсутствует В — температура не достигает критической для H_2O. Книзу повышается	**6. Верхняя метаморфическая геосфера** А — отсутствует В — твердая (область цементации)	**6. Верхняя метаморфической геосферы** А — отсутствует В — выкристаллизация SiO_2 Алюмосиликаты и силикаты. Карбонаты, графиты	**7. Верхняя метаморфическая геосфера** А — отсутствует В — кристаллохимические системы, частью с элементами воды	**Верхняя метаморфическая геосфера** А — отсутствует В — лучеиспускания и конвекции тепла снизу
6. Нижняя метаморфическая геосфера А — отсутствует В — температура и давление повышаются. Горячие пары — местами выше критической для H_2O **7. Гранитная геосфера** А — местами и маломощная, прекращающая проявления диссимметрии В — температура и давление повышаются книзу Мощность 9—13 км?	**7. Нижняя метаморфическая геосфера** А — отсутствует В — твердая (область анаморфизма) **8. Гранитная геосфера** Твердая, водная местами магма, богатая парами воды. Книзу стекловатая	**7. Нижняя метаморфическая геосфера** А — отсутствует В — алюмосиликаты и силикаты. Графиты **8. Гранитная геосфера** SiO_2, полевые шпаты, метасиликаты	**8. Нижняя метаморфическая геосфера** А — отсутствует В — кристаллохимические системы **9. Графитная геосфера** Кристаллохимическая система. Магмы местами. Стекловые массы внизу?	**8. Нижняя метаморфическая оболочка** А — отсутствует В — лучеиспускания и конвекции тепла снизу **9. Гранитная геосфера** Лучеиспускание и конвекции тепла снизу
Диссимметрия прекращается				
8. Геосфера основных пород Давление пород быстро возрастает благодаря увеличению удельного веса их книзу. Температура достигает максимума книзу? 16—20 км **9. Магмосфера** Температура достигает максимума и начинает уменьшаться или стационарная? Давление увеличивается	**9. Геосфера осовных пород** Стекловатая? Магматические очаги увеличиваются книзу. Вязкая внизу? **10. Магмосфера** Вязкая или стекловатая? Магмы в значительной части?	**9. Базальтовая геосфера** Обеднение Si, увеличение Mg, Fe Ортосиликаты увеличиваются? Ниже перидотитовая? **10. Эклогитовая геосфера** То же, что и выше.	**10. Геосфера основных пород** Магмы и стекловатые массы? Кристаллохимические структуры неустойчивы? **11. Магмосфера** Магмы и стекловатые массы	**10. Геосфера основных пород** Тепловое лучеиспускание снизу? **11. Магмосфера** Пройдя максимум. температура уменьшается? Лучеиспускание тепловое вниз и вверх

Такой характер распределения некоторых геосфер является одной из древнейших черт строения верхних геосфер.

Распределение суши и океана в основном не менялось в течение не менее миллиарда лет, по крайней мере с начала палеозоя, и это распределение не есть поверхностное географическое явление.

Я не могу здесь останавливаться на этом явлении и касался его в другом месте [208]. Диссимметрия в строении океанов и отсутствие под их главной, глубокой частью ряда геосфер вплоть до гранитной геосферы есть основной факт в строении той части земной коры, которая непосредственно доступна нашему научному изучению. Все указывает, что это очень древняя черта строения планеты.

Здесь важно лишь отметить, что ряд верхних геосфер, входящих в литосферу, прерывчаты, если не в течение всего геологического времени, то в течение той его части, геологическая история которой отражается в окружающей нас природе; может быть сомнение только для древнейшей части архейской эры — лаврентьевской и ниже (кьюатинской).

Общая картина относящихся сюда явлений может быть выражена следующей схемой *.

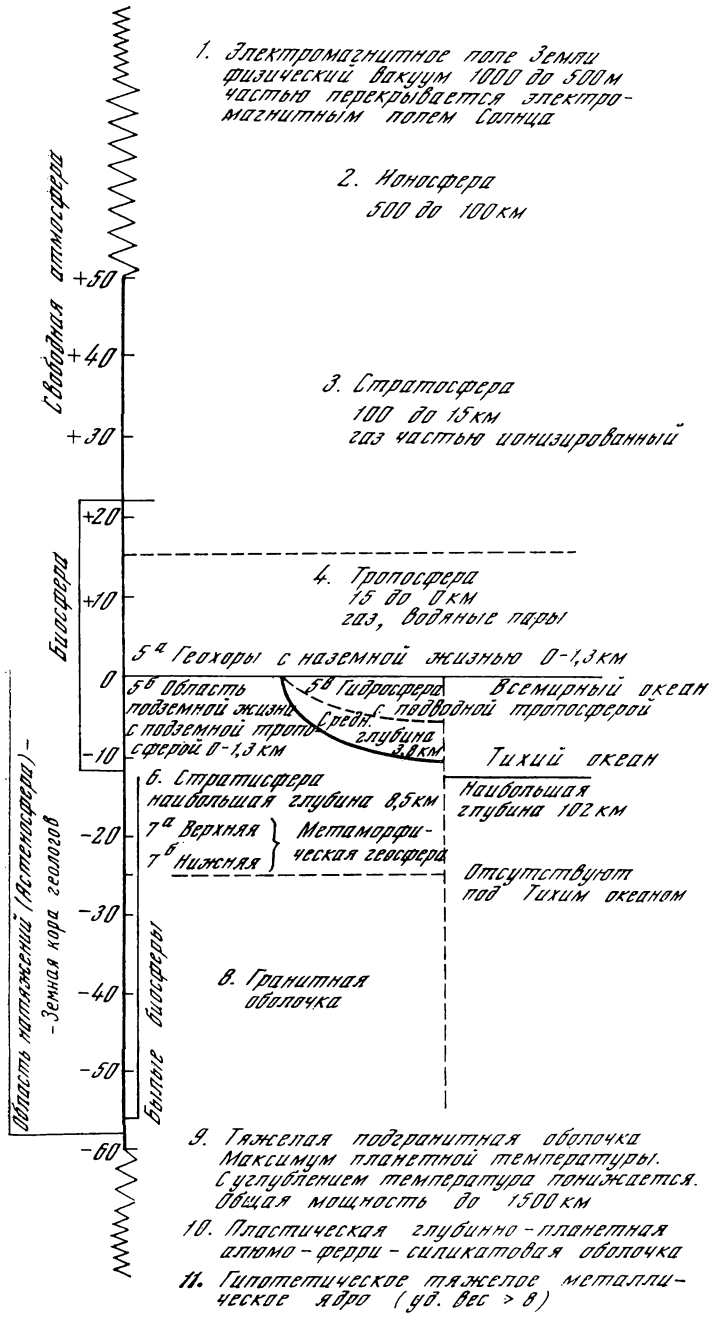


Для самых верхних геосфер очень характерно еще другое явление: они являются прерывчатыми и в той части, которая отвечает суше и приконтинентальным морям.

В кору выветривания — в биосферу — выходят породы, непосредственно связанные со стратисферой и с метаморфической оболочкой и непрерывно переходящие в вещество этих низших геосфер. Это менее ясно для гранитной оболочки, однако вполне допустимо, что большие батолиты, непосредственно корнями своими переходя в сплошную гранитную геосферу, выступают в биосферу.

---

* Здесь (и на стр. 79) воспроизведены схемы из последнего прижизненного издания «Очерков геохимии» 1934 г.; более подробная схема геосфер, в которой нашли отражение последующие работы и высказывания В. И. Вернадского и которая была составлена к изданию книги «Химическое строение биосферы Земли и ее окружение» (1965 г.), воспроизведена здесь на с. 77.— *Прим. ред.*



Геологические оболочки и геосферы Земли

Очевидно, при таких условиях поверхность отграничений — подземный (и местами наземный) рельеф этих геосфер — будет до известной степени подобна той поверхности отграничения — наземному рельефу,— которая отделяет кору выветривания — сушу — от тропосферы.

Ниже коры выветривания лежит *стратисфера*[209] — *область осадочных пород*. Это создание биосферы — тех сил энергии Солнца и радиоактивных распадов, которые на ней господствовали в течение геологического времени, больше двух миллиардов лет[210]. Вода, организмы, ветер — главные деятели ее создания; химические, частичные и гравитационные силы вещества, ее составляющего, в конце концов определяют ее свойства и характер.

Силы эти действуют непрерывно и неустанно. Если бы не было никаких других, им противодействующих, то можно вычислить, что биосфера должна была бы создать в течение хода времени, проявление которого нам доступно в геологической истории Земли, мощную оболочку осадочных отложений толщиной — по исчислениям К. Шухерта[211], в 129,6 км (т. е. немного более 2% среднего земного радиуса — 0,203 его длины).

Но эта осадочная оболочка — стратисфера — неустанно образовывалась среди непрерывного разрушения и перемещения земных слоев. Эти перемещения, связанные с геологическими силами планеты, с седиментацией, денудацией, а главным образом — с тектоническими орогеническими явлениями, чрезвычайно уменьшают реальную мощность этих слоев. Она уменьшается еще силой тяжести, сдавливается под влиянием сверху накладываемых новых масс твердого вещества, и метаморфизмом — одновременным действием химических процессов (связанным с потерей летучих соединений, т. е. уменьшением массы) и давлением. Повышение температуры увеличивает объем ее (более глубоких частей), но это явление сказывается в метаморфической геосфере, но не в стратисфере.

Стратисфера и метаморфическая геосфера — обе сводимые в конце концов к силам биосферы, в основной массе своего вещества едва ли — в вертикальном разрезе — дают мощность, превышающую 10 км; все указывает, что эти максимальные их толщи занимают ничтожные части земной коры. Для стратисферы мощность, равная 5—6 км (в вертикальном разрезе), является, должно быть, максимальной и наблюдается на небольших участках. Предел ставится явлениями метаморфизма.

Стратисфера к тому же не лежит сплошным покровом под биосферой. Так, в Северной Америке она едва занимает треть поверхности; остальная покрыта вулканическими, массивными и слоисто-кристаллическими метаморфическими породами. Толщина осадочных пород не превышает 1 км на половине этого континента, но самые толстые слои покрывают лишь одну восьмую его поверхности[212].

Ту же картину эта осадочная оболочка (стратисфера) дает для других континентов. Взгляд на геологическую картину Сою-

за — на всем протяжении Евразии — ясно указывает, что в этой части планеты стратисфера должна занимать много меньше трех четвертей земной поверхности.

Стратисфера на дне приконтинентальных морей не отличается существенно по своему характеру от области континентов. Под океаном она, как указано, отсутствует.

Форма этой геосферы, таким образом, на всей планете представляется в виде отдельных несвязанных кусков разной толщины; в иных местах она отсутствует в огромных областях планеты. Ее образование тесно связано с былыми распределениями океанов, с явлениями метаморфизма и с тектоническими движениями земной коры.

Она создается в результате длительных геологических процессов, меняется во времени и составлена из участков разного химического состава (например, песчаников и известняков), но в общем ее химический состав резко отличен от коры выветривания или от метаморфической оболочки. Не меньшую сложность, в сущности ту же картину, при более внимательном изучении, дадут все другие оболочки.

Прежде чем идти дальше, надо сказать несколько слов о том названии «земная кора», которое мы здесь употребляли. Оно не имеет никакого отношения к старым идеям, которые появились под влиянием взглядов о возникновении и развитии нашей планеты, господствовавших в XVII и особенно в XVIII вв. В то время поверхностную земную кору считали остатком коры первого затвердения жидкой расплавленной массы нашей планеты, в каком состоянии будто бы существовала планета в древние, совершенно гипотетические периоды своего бытия. Эти ходячие, но неверные идеи ничего не имеют общего с реальной земной корой, изучаемой в геохимии. Легко убедиться, что земная кора нигде не проявляет признаков существования первичной, гипотетической коры. *Она имеет с ней общим одно только имя.*

Земная кора для нас есть верхняя область нашей планеты, чрезвычайно сложная по своему строению и по своему происхождению, эмпирически устанавливаемая. Снизу она ограничена изостатической поверхностью, обладает мощностью в 60—100 км.

Можно расчленить земную кору на отдельные *земные оболочки*. Геохимически удобна следующая схема ее вертикального разреза (начиная сверху):

I
1. Ионосфера
2. Стратосфера
3. Биосфера

II
4. Стратисфера
5. Метаморфическая оболочка

III
6. Гранитная оболочка
7. Основная (базальтовая) оболочка

Эти оболочки (частью целиком совпадающие с определенными геосферами[213]) определяют ту область земного шара, в пределах которой только идут геохимические процессы. Ниже лежит область земного вещества, о которой мы имеем очень неточные и неполные представления.

Едва ли можно со сколько-нибудь значительной уверенностью, при современном уровне научного знания, в геохимических научных исканиях пользоваться господствующими нашими представлениями о состоянии вещества и характере химических процессов, существующих и могущих быть ниже земной коры.

В этой области идет, однако, большая научная работа, и можно ждать, что, может быть, скоро наступит время, когда мы сможем твердо стать в этой области планеты. Но сейчас мы этого, по моему убеждению, с большой надеждой на успех, с пользой для дела, в геохимических явлениях делать не можем. И в то же время, делая это, мы погашаем искания, создавая иллюзию знания там, где господствуют научная догадка и экстраполяция.

Поэтому я в предыдущих изданиях этой книги оставлял без всякого упоминания многочисленные представления о более глубоких частях земной коры и не считался с ними при толковании геохимических проблем. Считаю это возможным делать и теперь, так как охват эмпирических геохимических фактов в этом ограничении приводит меня к убеждению, что земная кора является самодовлеющим целым, обладает определенной организованностью, автаркией; процессы в ней начинаются и в ней кончаются.

Их изучение стоит на первом месте как задача дня в геохимии. Только выделив все то, что может быть связано и установлено при этом допущении, можно выяснить, что же не укладывается в эти рамки и в чем проявляется на нашем эмпирическом геохимическом материале влияние более глубоких слоев. К этому я еще раз вернусь ниже.

Итак, область геосфер — земная кора — является областью, где идут геохимические процессы, поскольку они доступны нашему эмпирическому изучению. Чем дальше и глубже мы идем в эту область, тем менее точными, более бледными и бедными фактами становятся наши знания.

Рассмотрение строения и свойств земной коры — этой своеобразной организованности нашей планеты — является областью геологии; оно выходит за пределы этой книги. Мне необходимо остановиться только на некоторых чертах этого своеобразного механизма, имеющих значение для дальнейшего изложения.

Основной чертой строения земной коры является, мне кажется, то, что это единственная область планеты, где существуют и могут проявляться всем нам известные — и определяющие жизнь и окружающую ее среду — *физические состояния материи*: твердое, жидкое и газообразное. Земная кора есть единственная область планеты, где они все могут существовать[214]. Может быть, именно этот признак правильно принять за исходный для выде-

ления области геосфер, так как возможно, что нет того совпадения области земной коры с границей изостатической поверхности, которая часто берется как нижняя граница земной коры, и само понятие изостазиса требует внимательного эмпирического обоснования.

Уже на 60 км вниз от уровня геоида под сушей давление достигает примерно 30 тыс. $^{ат}/см^2$, при котором исчезает различие между жидким, твердым (кристаллическим) и газообразным состояниями. Вещество, пластическое и упругое, обладает новыми, совершенно нам чуждыми проявлениями. Мы реально его даже представить себе не можем, так как не умеем образно выразить мир под такими давлениями [215].

Еще недавно принималась и изостатическая поверхность на глубине 60 км. При этих условиях она совпадала с гетерогенно-фазовой областью планеты. Но сейчас эта граница изостазиса под влиянием новых фактов и более глубокого анализа самого понятия подвергается сомнению. Реальная граница, указывающая резкую смену свойств вещества планеты, опускается до 100—120 км и в таком случае явно выходит за пределы земной коры, если в основу ее мы положим сосуществование указанных трех фаз земного вещества.

С геохимической точки зрения наиболее важны следующие свойства составляющих земную кору геосфер:

1. Химические элементы находятся в них в устойчивых динамических равновесиях, различных для каждой геосферы.

2. Они переходят — реально перемещаются — в течение геологического времени из одной геосферы в другую.

3. Состояние элементов — отвечающие им равновесия — изменяются, когда химические элементы переходят из одной геосферы в другую. Это изменение происходит медленно или внезапно, но оно всегда одинаково, идет всегда в одну и ту же сторону и постоянно возобновляется, если наблюдать процесс в течение достаточно долгого геологического времени.

Мы видели, что история большинства химических элементов в земной коре — всех циклических, значительной (по массе) части рассеянных и сильнорадиоактивных элементов, по-видимому элементов редких земель,— характеризуется замкнутыми *круговыми процессами*. Эти круговые процессы соответствуют изменениям равновесий химических элементов в различных земных оболочках в течение достаточно продолжительного геологического времени. Лишь небольшие доли весовых процентов атомов не охвачены круговыми циклами, но эти небольшие доли играют совершенно исключительную по значению роль в механизме земной коры.

Эти круговые процессы можно проследить из биосферы до основной (базальтовой) оболочки и обратно. В крайнем случае можно допустить как нижний предел круговых процессов 60 км (эклогитовая или дунитовая геосфера?). В верхней части планеты материальный обмен, участие химических элементов в круговой миграции элементов, по-видимому, заканчивается в стра-

тосфере. Таким образом, область круговых процессов — земная кора — в вертикальном разрезе не превышает 130—140 км.

Давлению и температуре принадлежит исключительная роль в этих круговых процессах. Поэтому важно и удобно обратить особое внимание на эти два фактора, т. е. считаться с существованием *термодинамических* оболочек при исследовании геохимических явлений, охватывающих главную часть доступной в этом отношении массы Земли.

В текущей работе, охватывая явление в первом научно точном приближении, изучая их в биосфере, удобно упростить наши представления и объединить в единое целое более глубокие геосферы при изучении круговых геохимических процессов.

С этой точки зрения целесообразно различать три большие оболочки: 1) биосферу (частью входит и стратисфера), 2) стратисферу (и верхнюю метаморфическую геосферу) и 3) нижнюю метаморфическую, гранитную и т. д. геосферы.

В геохимии необходимо различать минералы и вообще тела и процессы, связанные с такими тремя термодинамическими оболочками.

Я буду пользоваться для их различения понятиями, введенными в геологию Э. Зюссом, который следовал по пути, проложенному чешским ученым Ф. Пошепным, несколько его уточнив [216].

Я буду употреблять здесь следующие обозначения: *вадозные* — для элементов, минералов или процессов, происходящих в биосфере; *фреатические* — для соответствующих явлений стратисферы и верхней метаморфической геосферы; *ювенильные* — для геосфер, начиная с нижней метаморфической и ниже.

Подчас бывает трудно отличить фреатические и ювенильные элементы и минералы друг от друга, но в большинстве случаев это возможно.

Одновременно удобно различать:

1) круговые процессы, соответствующие нескольким таким термодинамическим оболочкам, и

2) те же процессы, происходящие в пределах одной термодинамической оболочки.

Очевидно, что первые отвечают более глубоким и мощным явлениям, чем процессы, сосредоточенные в пределах одной такой термодинамической оболочки.

Первые мы будем называть *первичными* круговыми процессами, а вторые — *вторичными.*

2. Геохимическая история марганца

Эти совсем простые понятия позволяют уже приступить к изучению множества геохимических проблем. В моем изложении я остановлюсь на истории лишь немногих типичных элементов: одного обычного металла — марганца, двух важнейших элементов — кремния и углерода и на истории сильнорадиоактивных

тел — U и Th, роль которых в геохимии совсем исключительная.

Марганец образует несколько больше 0,1% земной коры и, вероятно, его количество более значительно, так как все новые самостоятельные определения его дают все бо́льшие и бо́льшие для него числа. Марганец дает минералы, он находится в состоянии рассеяния, он входит во все живые организмы и в природные воды. Соединения, наиболее богатые марганцем, содержат до 77% металла (например, минерал манганазит MnO). Вместе с тем он находится в состоянии чрезвычайного рассеяния, например всегда в наиболее чистых соединениях кальция[217]. В этих телах он выявляется иногда только самыми чувствительными нашими приемами исследования — светящимися «фосфорами». Содержание его немного превышает 10^{-5}% веса кальция. Марганец присутствует в каждом организме, в каждом микробе, в количестве, совершенно для нас неуловимом, и вместе с тем он на земной поверхности дает скопления в миллионы тонн. Его история в каждой из земных оболочек совершенно разная.

В глубоких земных оболочках минералы, богатые марганцем, редки. В них заключены сравнительно незначительные количества его атомов.

В массивных породах эти марганцевые минералы находятся в очень определенных условиях: в пегматитах кислых пород, в некоторых жильных породах или в магматических сегрегациях. В таких случаях породы содержат процентное содержание марганца, доходящее до нескольких единиц[218]. Этим путем могут даже образовываться скопления *руд марганца* в форме марганцевых солей ниобовой, танталовой, вольфрамовой кислот. Относящиеся сюда минералы, как вольфрамит, гюбнерит, колумбит, танталит, играют большую роль в истории вольфрама, ниоба и, может быть, тантала. Большая часть атомов вольфрама и, может быть, ниоба этим путем связана с марганцем. Встречаются иногда соли марганца почти чистые, как некоторые гюбнериты, $MnWO_4$[219].

Эти танталаты, ниобаты и вольфрамиты очень стойки на земной поверхности; они, по-видимому, изменяются лишь благодаря особым метаморфическим процессам, химически неподвижны в биосфере.

Аналогичны концентрации некоторых других марганцевых минералов того же происхождения — фосфатов, титанатов, алюмо- и феррисиликатов и силикатов марганца (например, марганцевые гранаты), шпинелей, титаносиликатов (астрофиллиты) и даже манганитов[220].

Очень возможно, что во многих случаях это не ювенильные, но фреатические минералы, образованные путем метаморфизации других тел; часто это контактовые минералы.

Марганец дает ювенильные минералы в эманациях вулканов (например, скаккит — $MnCl_2$). Однако массы, ими образуемые, ничтожны[221].

Нет ни одного марганцевого минерала, входящего в состав самих изверженных пород, ни вулканических, ни плутонических.

Большая часть ювенильного марганца сосредоточилась в них в виде многочисленных изоморфных подмесей, главным образом в силикатах, алюмосиликатах, алюмоборосиликатах, феррисиликатах, ферритах, алюминатах, фосфатах, титанатах и в сложных титаносиликатах.

Большая часть марганца массивных пород, как то давно указал Ш. Сент-Клер Девиль [222], связана с кремнием, а не с алюминием, встречается в мета- и в ортосиликатах. Однако в меньшем количестве он встречается в шпинелях и в некоторых алюмосиликатах: в слюдах, в турмалинах и в полевых шпатах. В породах марганец связан с железом. Отношение Mn : Fe изменчиво в кислых и в основных породах:

Основные породы	. 1 Mn на 100 Fe.
Кислые породы .	. 1 Mn на 30 Fe.

Есть кислые породы, гораздо более богатые марганцем, в которых отношение Fe :Mn колеблется между 5 и 20 [223].

Марганец в массивных породах является спутником железа и собирается в железистых минералах. По И. Фогту [224], отношение Mn : Fe в пределе для них достигает 3 : 100.

Во всех *ювенильных* минералах марганца наблюдаются лишь двухвалентные его соединения. Двуокись MnO_2 никогда в них не встречается. Трехвалентный марганец (Mn_2O_3), вероятно, наблюдается в некоторых гранатах (альмандины); в этой форме он, по-видимому, относительно редок.

Таким образом, самая стойкая и характерная форма марганца в ювенильных минералах — это твердая изоморфная примесь его соединений в двухвалентном его состоянии. Можно быть уверенным, что чистое соединение марганца будет вообще нестойким в этой земной оболочке (магмосфере), и если оно в ней случайно встретится, то неизбежно подвергнется новым молекулярным перегруппировкам, перейдет в новые соединения, менее богатые марганцем.

Марганец находится в каждой изверженной породе в количествах, обычно не превышающих, по мнению Г. Вашингтона и Ф. Кларка [225], 0,3%. Его среднее количество для всех таких пород — 0,124% Mn; оно колеблется в различных областях земного шара; для Европы оно будет 0,061%, для США — 0,076% [226].

Существуют породы с большей его концентрацией. Согласно Г. Вашингтону и Ф. Кларку, самая большая концентрация наблюдалась в измененных изверженных породах Багии: они содержат до 1,90% Mn [227]. Очевидно, однако, что эта цифра может быть лишь временной, предварительной. Едва ли она значительно изменится и много превысит 2% [228]. Очевидно, что *минералы* изверженных пород (изоморфные смеси, богатые марганцем) должны давать бо́льшие концентрации его атомов, чем сама содержащая его порода. К сожалению, анализы их очень малочисленны. По-видимому, существуют два резко отличных случая: 1) изоморфные смеси, *бедные* марганцем — несколько десятых процента по весу

(это общий случай) и 2) изоморфные смеси, *богатые* марганцем, содержащие больше 1% металла [229]. Следовало бы рассматривать эти последние минералы как определенные марганцевые подвиды или разновидности. Таковы, например, марганцевая роговая обманка, бланфордит (пироксен) и т. д. [230] Такие разновидности породообразующих марганцевых минералов, вероятно, гораздо более обычны, чем думают.

Минерал массивных пород, наиболее богатый марганцем,— *астрофиллит*, сложный титаносиликат, содержит до 9% Mn (3,48—12,68% MnO). Вообще астрофиллит встречается в пегматитовых жилах или в магматических сегрегациях, однако он иногда входит и в состав самих нефелиновых сиенитов.

Вадозные минералы марганца представляют совершенно иную картину. Соединения, богатые марганцем, не только существуют, но они представляют самые стойкие формы его нахождения в биосфере и стратисфере. Нам известно много десятков таких минералов. Наиболее распространенным и самым стойким является двуокись марганца — MnO_2. Она выделяется в двух формах — $MnO_2 \cdot aq$ (пиролюзит — наиболее обычный) и полианит — MnO_2 [231].

Все вадозные или другие соединения, содержащие марганец, превращаются в коре выветривания в пиролюзит, в почти чистый MnO_2, всегда вне водной среды или среды, богатой живыми организмами и продуктами их разрушения. В обратных случаях пиролюзит нестоек, он заменяется гидратными телами, богатыми марганцем, очень различными, чаще всего содержащими большое количество железа. Самые распространенные из этих тел — вады и псиломеланы. Вады и псиломеланы не простые гидраты, это всегда (для вадов) коллоидальные или аморфные соединения, для псиломеланов — часто кристаллические, химически очень разнообразные в зависимости от физико-химических условий их нахождения и образования.

Марганец — химический элемент, окислы которого имеют очень различные химические свойства. В земной коре господствуют соединения двух-, трех- и четырехвалентного марганца. Однако они охватывают только большинство марганцевых минералов: вероятно, есть комплексные соединения марганца с иной валентностью [232].

Соединения обычных окислов — MnO, Mn_2O_3, MnO_2 — характеризуются в чистом состоянии очень разнообразными окрасками. Соли MnO — розовые сложные комплексы [233], заключающие Mn_2O_3 — желтые, быть может, коричнево-красноватые, соли MnO_2 — коричнево-черные. MnO при условиях земных оболочек всегда представляют основание, подобное FeO, ZnO, MgO; соли этих оснований изоморфны, имеют аналогичные химические формулы и очень близкие кристаллические решетки. Они дают твердые кристаллические растворы, изоморфные смеси. Окислы Mn_2O_3 и MnO_2, наоборот, ангидриды; они дают с другими окислами иные типы соединений: 1) соли или 2) сложные ангидриды, способные образовывать сложные соли. Так, MnO_2 может давать соли, заключающие Fe, Mn, Cu, Pb, Ba, например $BaMnO_3$, соль кислоты

$MnO(OH)_2$. Он может давать сложные ангидриды, например $Fe_2O_3 \cdot MnO_2$, т. е. Fe_2MnO_5, марганцевые соли которого неопределенной формулы находятся в вадах и в псиломеланах.

В силу этого история марганца в земной коре кажется запутанной; в одном и том же минерале атомы марганца отличаются разной валентностью и очень различными химическими свойствами. Так, очень распространенный фреатический минерал, дающий иногда большие скопления руды марганца — *браунит*, имеет формулу, соответствующую Mn_2O_3. Однако это не окисел Mn_2O_3, о котором мы говорили. Это марганцевая соль кислоты $\overset{IV}{H_2}MnO_3$, ангидрид которой MnO_2. Его формула $\overset{II}{Mn}\overset{IV}{Mn}O_3$. Действие на нее азотной кислоты ярко обнаруживает такое ее химическое строение: образуется черный осадок MnO_2 и розовый раствор $Mn(NO_3)_2$.

$$\overset{II\ IV}{MnMnO_3} + 2HNO_3 = \overset{II}{Mn}(NO_3)_2 + \overset{IV}{MnO_2} + H_2O.$$

Другой фреатический минерал — гауссманнит Mn_3O_4 — отвечает марганцевой соли другой кислоты, ортомарганцевой кислоты $\overset{IV}{H_4}MnO_4$; его формула $\overset{II}{Mn_2}\overset{IV}{Mn}O_4$. Эти содержащие марганец кислоты аналогичны кремневым кислотам, и в браунитах мы всегда имеем изоморфные подмеси $\overset{II\ IV}{MnMnO_3}$, $\overset{II}{Mn}SiO_3$, а также $FeSiO_3$.

Вады и псиломеланы переходят друг в друга. В природных водах псиломеланы постепенно, но всегда дают начало вадам. Мы должны считать, что вады являются самой *устойчивой* формой вадозных минералов марганца в сырых местностях, так же как пиролюзит — в местностях биосферы, бедных водой.

Вады — очень сложные смеси гидратов различных кислот, марганцевых, марганцево-марганцовистых и железо-марганцовистых. Многие вады содержат гидраты кислых солей тех же кислот — железные, марганцевые, кальциевые, бариевые и т. д. Они поглощают различные посторонние тела, соединения P, Si, Cu, Ba, Co, K, Li и т. д. Их состав очень изменчив в зависимости от физико-географических и биологических условий среды их образования и нахождения. Марганец в форме вадов очень часто находится в связи с железом. Железо входит в состав вадов и вместе с тем оно химически выделяется в форме гидратов окиси железа (лимониты, гетиты и т. д.). Эти гидраты часто встречаются в механической смеси с вадами. Очень характерно, что изоморфные смеси железных и марганцевых тел как в вадах, так и в гидратах окиси железа (часто содержащих марганец) не дают непрерывных рядов. Известны лишь вады, бедные железом, и водные окиси железа, бедные марганцем[234]. Промежуточные члены ряда, по-видимому, всегда отсутствуют. Даже в механических смесях вадов, содержащих железо, и лимонитов, содержащих марганец, часто наблюдаются приближения к тем же соотношениям.

Вады, богатые марганцем, и лимониты, бедные им, образуются в различных условиях, например в различных озерах[235]. Когда ус-

ловия их нахождения меняются, лимониты и вады переходят друг в друга. Таким образом, наблюдается следующее равновесие:

Лимониты, содержащие марганец ⇌ вады, содержащие железо.

В коре выветривания, в биосфере, оба металла дают наиболее окисленные формы своих соединений, железо всегда дает гидраты окислов, марганец в областях, менее богатых водой, в конце концов дает двуокись, ангидрид. Свойства их соединений делаются очень различными, и марганец отделяется от железа.

В настоящую эпоху вады образуются большими массами в различных местах на дне Всемирного океана и соседних морей. Конкреции вада, неизменно содержащего железо и марганец, в количестве миллионов тонн отлагаются на дне Индийского, Атлантического, Тихого, Антарктического океанов [236]. Они собираются местами здесь на дне с бо́льшими или меньшими перерывами на пространствах в десятки тысяч км^2: часто, но не всегда, например в Тихом океане, они встречаются в наиболее глубоких местах, в отложениях, богатых вулканическими продуктами. Вады образуют большие конкреции, мелкие желваки, часто натеки и тонкие слои на раковинах, костях, трубках червей, кусках пород. Эти конкреции содержат до 40% марганца. Глубокие океанические осадки «Red clay» — красный ил экспедиции Челленджера — также богаты марганцем; в среднем для Тихого океана они содержат до $7{,}6 \cdot 10^{-1}$% Mn [237].

Вады образуются не только в глубоких частях океана, но их также находят в неглубоких водовместилищах, на дне приконтинентальных морей. Они здесь, по-видимому, содержат больше железа, иногда даже железо преобладает. Их размеры как будто меньше. Их находят в Черном море, в бо́льших количествах в северных морях — в море Баренцевом, Карском, в Балтийском, в море братьев Лаптевых [238]. Очень возможно, что это мало изученное явление более обыкновенно, чем это указывают отмеченные находки.

Оно свойственно не одним соленым водовместилищам [239]. Подобные образования, иногда другой формы, отлагаются в тысячах пресноводных озер и болот, связанных с историей древних ледников ледниковой эпохи северных стран,— в Шотландии [240], в Скандинавии [241], в Финляндии [242], в северо-восточной части СССР [243], в штатах Канады [244] и Северной Америки,— встречаются здесь и в реках, где, впрочем, их значительные скопления более редки [245].

Вады образуются в настоящее время или были образованы в недавнем прошлом, в историческое и плейстоценовое время. Этим путем собираются ежегодно сотни тысяч тонн марганца, может быть, больше. Эти образования богаты железом; иногда количество марганца не превышает 9,7% в целых областях, как, например, в Финляндии. Но вообще существуют конкреции, более богатые марганцем; содержащие 20% и даже 50% Mn (согласно И. Фогту). В создании этих озерных железомарганцевых руд выявляется вековой медленный процесс обогащения марганцем

железных соединений: лимониты, содержащие марганец, превращаются еще в озерах в вады, содержащие железо.

То же явление имеет место в осадках и в отложениях озер и рек наших широт, в детрите дна болот, в стоячих водах долин больших рек. Иногда, как в бассейне Амазонки, в областях, ежегодно затопляемых ее разливами, постоянно образуются отложения вадов и псиломеланов. Они скопляются с течением времени, образовывая новые месторождения марганца [246].

Марганец выделяется всюду в связи с источниками и метеорными водами. В почвах и подпочвах местностей, богатых водой, в почвах северных тундр, в почвах песчаных, в черноземных УССР, РСФСР, Румынии и Северной Америки [247], в болотных почвах наших стран, в латеритовых почвах подтропических стран постоянно находятся миллионы миллионов конкреций вадов, псиломеланов, пиролюзита в состоянии непрерывного создания [248]. Обычно эти невидные, мелкие землистые выделения; имп, по-видимому, надо объяснять концентрацию марганца в некоторых почвах. В то время как в массивных горных породах, как мы видели, количество марганца едва ли когда-либо значительно превышает 2%,— есть почвы, где концентрация достигает 7,0%; таковы черные «вулканические» почвы Гаваи, среднее содержание марганца в которых достигает 4,0% [249]. Почвы, содержащие больше 1% Mn, по-видимому, не являются редкостью во влажных областях тропических и подтропических стран.

Итак, конкреции вадов образуются повсюду в биосфере. Их размеры колеблются от больших лепешек некоторых океанических конкреций, имеющих 15 см в диаметре [250], до почти невидимых невооруженному глазу форм морских илов и черноземов [251].

Вадозные минералы — вады, псиломеланы и пиролюзиты — образуют самые большие скопления марганца, которые мы знаем. Этим путем могут образовываться скопления, заключающие до $2{,}0 \cdot 10^8$ т металла на небольших участках земной коры [252]. Тот же процесс их образования, который мы наблюдаем в настоящее время, непрерывно шел в течение всех прошлых геологических эпох. Отложения марганца на дне морей или озер, где выделялись вады и псиломеланы, с течением времени дали сперва морские или озерные осадки, потом осадочные породы. Мало-помалу при замирании бассейнов или вначале, при погребении под новым слоем ила, эти соединения изменяются тем больше, чем больше прерывается их связь с водными бассейнами. В конце концов в отложениях суши (в биосфере и главным образом в стратисфере) вады переходят в пиролюзиты. Еще глубже, в областях более высоких давлений и температуры, в верхней термодинамической геосфере, они образуют новые тела, все менее богатые кислородом и водой — кристаллические псиломеланы, карбонаты, манганиты, силикаты, содержащие двухвалентный марганец. Вместе с тем трехвалентное железо превращается в закисное, а такие основания, как CaO, BaO, ZnO, CuO, входят в новые минералы, образующиеся в этой новой среде. Они отделяются от

марганца. Эта среда принадлежит к чуждому биосфере термодинамическому полю, она обладает по мере углубления все более высокой температурой, бедна водой и не содержит свободного кислорода или содержит его следы, в конце концов сходящие на нет.

Во всех больших скоплениях вадозных минералов марганца видно, что нижние их части находятся в состоянии подобного метаморфизма, более или менее интенсивного. Эти скопления иногда содержат несколько миллионов тонн чистого элемента. Они всегда находятся в морских (реже озерных) осадочных породах различного геологического возраста. Геологически более молодые образования этого рода сохранили очень ясную аналогию со слоями современных конкреций дна океанических, морских и озерных бассейнов. Таковы нахождения олигоценового возраста[253], частью метаморфизованные, богатые пиролюзитом,— Чиатури в Грузии[254] или Никополя на Украине[255]. На пространствах, превышающих сотню квадратных километров, здесь концентрированы количества марганца, приближающиеся к 10^8 т (Никополь — $7{,}6 \cdot 10^7$ т, Чиатури — $6{,}5 \cdot 10^7$ т — по Ф. Саваренскому).

Аналогичны многочисленные месторождения более древних геологических эпох; они обычно так сильно изменены, что их иногда трудно отождествить с современными процессами. Среди них есть образования очень древние, кембрийские, как, например, нахождения в Ньюфаундленде[256]. В них вады перешли почти нацело в родохрозиты ($MnCO_3$); аналогия их с существующими образованиями вада кажется несомненной. Эти выделения соединений марганца происходили в свое время в водовместилищах небольшой глубины. Под влиянием дальнейшего более глубокого изменения они дают кремнистые руды, иногда яшмовидные; таковы, например, юрские руды Олимпийских гор в Вашингтоне; здесь марганец (двухвалентный) выделился в виде особого силиката — бементита[257] Путем другого очень глубокого изменения эти отложения дают сланцы, богатые железной слюдкой, как, например, гематитовые сланцы Норвегии или Бразилии, содержащие до 7,8% Mn. В конце концов дальнейшей метаморфизацией такие содержащие марганец железные руды дают отложения марганцевых руд, бедных железом[258]. Во всех этих месторождениях марганец сопровождается железом. По-видимому, даже самые большие скопления марганца находятся в виде его примесей к железным рудам (например, в оолитовых рудах — в лимонитах и в феррисиликатах), а не в чистых марганцевых минералах.

Месторождения оолитовых лимонитов (частью хлоритов и сидеритов), например в Лотарингии и около Керчи, являются самыми большими концентрациями железа и марганца, какие мы знаем. Керченские отложения образовались в киммерийский век плиоцена — немного миллионов лет назад; они отлагались в море, в прибрежных его частях, в суженной его части, наподобие современного Керченского пролива, в многочисленных заливах и бухтах. Условия отложения конкреций более подходят к современным

пресноводным озерным их выделениям в Карелии [259], чем к морским или океаническим образованиям. Здесь сконцентрировались в железной руде (40% Fe в среднем) ванадий, мышьяк и особенно марганец, распределенные, по-видимому, неравномерно и независимо. Количество марганца в керченских рудах обычно 1—2%, в богатых марганцем частях часто 6—7% в среднем, местами до 25%. Эти проценты, принимая во внимание массы керченской железной руды, превращаются в десятки миллионов тонн (больше $7 \cdot 10^7$ т марганца, по данным В. И. Лучицкого и С. Константова [260]).

Конкреции вадов и пиролюзитов не являются единственной формой вадозных минералов марганца. Везде на земной поверхности, в биосфере, мы видим образование корок, пятен, натеков, очень часто мелких и крупных пленок, в виде дендритов, вадов или псиломеланов, бедных водой, и пиролюзитов. Можно их встретить всюду и на каждом шагу; нужно только наблюдать окружающую природу. Дендриты — не формы кристаллизации, это формы гелей, обусловленных волосными силами, может быть, связанных с биохимическими процессами: их перекристаллизация — явление вторичное.

К тем же проявлениям миграции атомов марганца должен быть отнесен еще и другой процесс — так называемого *загара* горных пород, черных и бурых тонких плотных пленок, покрывающих сплошь целые скалы, огромные площади земной коры. Они образуются в результате действия воды, ветра, организмов (главным образом лишайников?). В пустынных сухих областях в результате многовековой — иногда в течение десятков и сотен тысяч лет — работы ветра, пыли, дождя, росы, лишайников все породы очень часто покрываются тонкой, блестящей коркой, коричневой или черной, богатой марганцем. Это знаменитый загар пустыни, в котором марганец, находящийся в атмосферной пыли или организмах, собран росой [261]. И точно так же в сырых местностях тропических стран породы в ложах рек в Америке, в Индии или в Австралии покрыты свежей пленкой, связанной в своем образовании марганцем, растворенным в текучей воде [262].

В горных местах тот же процесс наблюдается в их ледниковых ландшафтах (Альпы) [263]. В иной форме, в жарком климате, земная поверхность покрыта иногда корками, богатыми гидратами окисей железа и соединений марганца — пиролюзита, псиломеланов [264].

В иных местах земной коры процесс наземного образования окисленных соединений марганца принимает другие формы и более могущественен; он приводит к образованию больших скоплений руд марганца, в сотни тысяч тонн. Наибольшая часть таких месторождений связана с выветриванием известняков, карбонаты которых содержат примеси $MnCO_3$ или которые обтекаются водами, заключающими в растворе ионы марганца и ионы CO_3'' Тот же процесс можно допустить и для осадочных пород, которые только содержат примесь карбонатов, но не являются известняками или доломитами. Но так как наблюдаются такие же продукты тоже

концентрации марганца в бедных карбонатами породах (например, глинистых или кремнистых), приходится допустить, что участие карбонатов и их нахождение в породе являются лишь наиболее благоприятным фактором. В действительности создаются условия, благоприятные выпадению из водных растворов *при процессах выветривания* марганцевых соединений. На первом месте здесь стоят условия климата: подтропический теплый, влажный климат. Выветривание происходит в кислородной среде, т. е. в подпочвенных, поверхностных водах и в верхних верховодках [265] Другим основным условием является независимость марганца от железа при выпадении из растворов; должно происходить разделение:

$$Fe + Mn \rightarrow Mn \rightarrow Fe.$$

Это, как указывалось, зависит от устойчивости в этих условиях четырехвалентного марганца. Явление это выражается или определяется характером природных вод; там, где идет этот процесс, pH резко отлично по своей величине для растворов, содержащих ионы железа и марганца [266].

Руды этого рода очень распространены [267] Для США они являются наиболее обычными [268] и не только среди образовавшихся из известняков или доломитов. Так, например, марганцевые руды Арканзаса образовались из новакулитов [269].

Итак, благодаря выветриванию (всегда биохимическому) рассеянный в горных породах и в их водах марганец, впервые в разных формах отложившийся в морском иле, давшем им начало, образует марганцевые осадочные руды — водные свои выделения в коре выветривания, в среде, богатой водой и жизнью.

Так при очень различных физико-химических условиях в биосфере — в гидросфере и в коре выветривания — создается один и тот же результат: происходит концентрация марганца, образование чистых его соединений, не известных в таком количестве и в такой форме в более глубоких слоях земной коры. Вады и пиролюзиты в конце концов стойкие конечные минералы; одни характерны для водной среды или для среды, богатой жизнью, другие — для суши при условиях умеренной влажности и умеренного богатства жизнью. Но эти физико-географические условия постоянно меняются на земной поверхности. Поэтому мы всюду вокруг наблюдаем вторичные геохимические циклы марганца, так как вады, лишенные воды, превращаются в пиролюзиты, пиролюзиты же, покрытые природной водой, дают вады:

$$MnO_2 \rightleftarrows \text{вады}.$$

Каким путем они образуются? Какая сила создает эту концентрацию марганца в поверхностной земной оболочке, которая очищает марганец от других элементов, с которыми он так связан повсюду в других его нахождениях?

Это вопрос, на который у нас нет полного ответа. Однако ясно, что в этой концентрации марганца два явления имеют наибольшее значение: *живое вещество и природная вода.* В последнем случае важны химические соотношения между окислами и ионами марганца, с одной стороны, и водой, содержащей в растворе свободный кислород,— *вадозной* водой (пресной или соленой) — с другой стороны.

Мы не должны, однако, забывать, как это слишком часто делается, что природная вода термодинамической оболочки, нами изучаемой, всегда полна жизни и что все ее химические реакции в значительной, ясно уловимой мере определяются химическими свойствами живого вещества. Ее кислород к тому же всегда биогенный.

Во многих случаях с уверенностью, в других — на основании вполне законной гипотезы можно считать образование вадов результатом биохимических процессов, например образование конкреций на дне водных бассейнов и в сырых местностях земной поверхности. Наблюдения и опыты биологов и химиков — Г. Молиша [270], Шорлера [271], Д. Джаксона [272], М. Бейеринка [273], Б. Перфильева, В. Буткевича и др. [274], минералогов и океанографов — Д. Буканана [275], Н. Соколова [276], Д. Меррея и Е. Филиппи [277], Я. Самойлова и А. Титова [278] — доказывают это с полной несомненностью. Никакое другое объяснение не соответствует наблюдаемым фактам. То, что верно в отдельных частных случаях, более или менее хорошо изученных, должно быть верно по отношению к грандиозному процессу целого во всей его совокупности.

Мельчайшие существа, центры энергии, лучистой космической энергии Солнца, преображенной процессами жизни, вызывают величайшие по земному масштабу геохимические явления. Они совершенно изменяют геохимическую историю марганца.

Значение и необходимость марганца для живого вещества были признаны лишь после долгой и трудной работы. Уже в конце XVIII в. шведский химик К. Шееле [279] доказал существование марганца в растениях, и в конце века это было признано как факт [280]. В самом начале следующего века марганец был найден Л. Вокеленом в теле человека, Ф. Вурцером и другими в животных [281]. Однако лишь в XX в. результат более чем вековой работы окончательно стал достоянием науки; предвзятые идеи о химическом составе организмов, о существовании небольшого числа специально органогенных элементов имели бо́льшую силу, чем постоянно наблюдаемые факты. В XIX в. систематические наблюдения и опыты, ясные, точные, не говоря о множестве отдельных случайных наблюдений — Т. де Соссюра [282], Г. Каррадори [283], Ф. Вурцера [284], Сарзо́ [285], князя Зальмс-Горстмара [286], И. Форхгаммера [287], Е. Горуп Безанека [288], Д. Леклерка [289], Ф. Денингтона [290], Е. Моменэ [291], А. Грифита [292], Р. Пишара [293], в XX в. проф. Г. Бертрана и его сотрудников [294], Ф. Жодена и Астрюка [295], Г. Брадлея [296], Е. Успенского [297], А. Филлипса [298], Д. Вестера [299], М. Фокса и Г. Рамаджа [300], А. П. Виноградова и М. В. Неуструе-

вой [301] — были необходимы, чтобы побороть инерцию общих предвзятых, глубоко укоренившихся идей. Особенно труды Г. Бертрана открыли в последнее время совершенно новые горизонты в изучении роли марганца в живом веществе. Мы теперь можем сказать, что в биосфере миллионы тонн атомов марганца находятся в непрестанном биогеохимическом движении, входят и выходят из живого вещества.

Наименьшие средние количества марганца, найденные в живом веществе, равны $n \cdot 10^{-3}\%$, может быть, $n \cdot 10^{-2}\%$ [302]. Марганец всегда находится в растениях в среднем в количестве нескольких десятых или сотых процента ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}\%$ Mn) и в живом животном веществе в пределах нескольких сотых и до десяти тысячных процента ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-4}\%$ Mn). Но среднее количество не дает правильного понятия о его значении. Существует большое количество организмов, гораздо более богатых марганцем, организмов, довольно распространенных в природе, ролью которых в его земной истории нельзя пренебрегать. Эти мало изученные, к сожалению, организмы могут содержать до 1% Mn. Это, например, несколько водных растений, как *Zostera maritima* [303], роль которой в экономии и в метаболизме морей бывает иногда совершенно исключительной, лишайники, некоторые грибы, всюду очень распространенные в небольших количествах, как урединеи, разные наземные растения [304]. Для некоторых из этих организмов, как, например, для грибов разных видов, обитающих в наших почвах, соединения марганца служат пищей [305].

Но существуют живые вещества, еще более богатые марганцем,— *марганцевые организмы.* Таковы бактерии, колонии различных Crenotrix, Leptotrix, содержащие до 6—7% Mn и, вероятно, больше [306] Это — организмы, к сожалению, мало изученные, играющие большую роль в образовании вадов и вообще в выделении марганцевых отложений в пресных водах. Лишь недавно удалось доказать ту же роль бактерий в водах соленых — морских и озерных — и опытом подтвердить выводы наблюдателей — океанографов и геологов [307]

Все эти организмы аналогичны ферробактериям, которые, как доказал С. Н. Виноградский, автотрофны. Надо думать, что они ищут и находят необходимую для жизни их энергию в окислении соединений двухвалентного марганца в марганец трехвалентный [308]. Существуют другие марганцевые организмы, еще менее изученные. Таков *Bacterium manganicum* М. Бейеринка [309], обладающий способностью окислять карбонат марганца ($MnCO_3$). Это не автотрофный организм. Он находится в почвах и должен играть большую роль в изменении соединений марганца.

Среди таких организмов обращают на себя внимание лишайники, роль которых в создании «пустынного» «лакового» загара (стр. 90) начинает выясняться как основная. Уже давно есть указания на богатство лишайников марганцем [310], Френсис [311] высказал в 1920 г. гипотезу, что они играют видную роль и в создании дендритов и загара пород. Это представление было доказано для

пустынь Южной Калифорнии — и опытами — И. Лаудермильком [312]. По-видимому, это представляет общее явление, и участвующие в создании загара лишайники должны быть марганцевыми организмами. Но анализов, достаточно точных, еще нет.

Марганцевыми организмами могут быть и высшие растения. Так, *Carex hitra,* вырастая на скоплениях марганцевых соединений, захватывает марганец (в золе 7,9% Mn_3O_4 [313]).

Наиболее затронута научной мыслью роль марганцевых бактерий. Повидимому, различие в составе первичных вадозных водных минералов марганца, образование содержащих железо вадов или содержащих марганец лимонитов объясняются различием организмов, их выделяющих. Железные бактерии могут использовать марганец вместо железа и обратно.

Эти биохимические реакции, связанные с бактериями, имеют глубокое значение в геохимической истории марганца. Они превращают закисные соединения марганца в более окисленные соединения окиси и двуокиси марганца. То же глубокое окисление соединений марганца совершается в природе и другим путем, всегда, однако, в большей или меньшей связи с живым веществом. Сомнительно и во всяком случае не доказано, чтобы атмосферный свободный кислород, даже в водном растворе, мог при обыкновенной температуре окислять соединения марганца (ион Mn^{++}). Но несомненно, что активный кислород — озон или перекись водорода — это делает энергично [314].

Эти два тела образуются в земной коре за счет свободного кислорода, всегда являющегося продуктом жизни [315]. Озон и перекись водорода всегда *вадозные* минералы [316], они постоянно образуются при совершенно особых условиях — под влиянием ультрафиолетовых лучей, радиоактивных процессов, электрических разрядов, вероятно биохимических процессов: для перекиси это факт, кажется, очень вероятный [317].

Существует любопытная глубокая аналогия между этим геохимическим окислением и ролью марганца в физиологических процессах.

Г. Бертран давно уже доказал, что марганец играет в организмах важную роль в образовании оксидаз, в процессах окисления, в переносе кислорода. Разнообразные процессы жизни — явления метаболизма, образование хлорофилла, рост организмов — изменяются под влиянием Mn в благоприятную для жизни сторону [318].

Подобно процессу жизни в земной коре, указанному Бертраном, происходит вне ее поглощение кислорода во время образования вадозных минералов, содержащих марганец. В течение неизменного круговорота, характерного для их истории, эти минералы постоянно геологическими процессами смещаются из биосферы в более глубокие слои земной коры. Там они теряют кислород, и марганец возвращается в форму двухвалентную. То же самое явление доказано для железа; оно тоже играет роль передатчика кислорода не только в живом веществе, но и в механизме земной коры [319].

Главные окислительные процессы в земной коре идут только под влиянием живого вещества и радиоактивных явлений. Высшие степени окисления многих элементов наблюдаются только в биосфере; только здесь встречаются минералы, наиболее богатые кислородом. Лишь тут мы встречаем перекиси. Само живое вещество гораздо более богато кислородом, чем литосфера; оно — вещество кислородное.

Таким образом, живое вещество играет очень большую роль в геохимической истории марганца, оно совершенно преображает ее, вызывает создание новых, сильно окисленных его соединений. Можно видеть в марганцевых организмах, в бактериях, специальное приспособление живого вещества к исполнению этой функции, последствия которой проявляются в многочисленных геохимических процессах; их влияние сказывается на истории всей планеты.

Часто пытаются объяснить геохимическую историю марганца в биосфере только химической различной растворимостью его соединений в воде. Но анализ этих взглядов легко доказывает их несостоятельность. Несомненно, впрочем, что вода играет огромную роль в истории марганца. Мы не можем ею пренебрегать в нашем изложении. Но не она или, вернее, она, но в биогенной среде, является основным фактором этой истории.

Важно отметить, что марганцевые соли с ионом Mn^{++} растворимы в воде, между тем как марганцевые соединения, более богатые кислородом, почти нерастворимы. Так всякое окисление соединений, содержащих марганец, уменьшает его миграцию в биосфере, по существу в водной оболочке [320], всякое восстановление ее усиливает.

В биосфере мы знаем два основных источника подвижности химических элементов; живое вещество и природные воды. Организмы извлекают свои химические элементы из других организмов, из пыли воздуха и почвы, из водных коллоидальных растворов и водных растворов. В конце концов водные растворы и водные разведенные золи являются наиболее важными.

Марганец в ионах Mn^{++} находится в растворе во всех природных водах. Однако его содержание в морской воде кажется ничтожным — количественно его не удалось определить [11]. Опыты Д. Меррея и Р. Ирвина [321] указывают, что марганец, повидимому, сосредоточен в ней в веществе, удерживаемом фильтрами, во взвешенной мути (и в организмах, не принятых ими во внимание). Но он существует в растворе в океанической придонной воде.

В воде рек он встречается постоянно. Д. Меррей [322] рассчитал, что реки ежегодно приносят в океаны $7{,}8 \cdot 10^6$ т марганца в виде ионов Mn^{++} Если мы даже уменьшим это число наполовину, согласно новым вычислениям Ф. Кларка [323], все же количество марганца, вносимое этим путем в океаны, останется огромным: порядок явления не изменится. Это обогащение морской воды марганцем, совершаемое в течение веков, должно было бы быть ощутимо, однако не существует никаких признаков какой-нибудь концентрации марганца в океане. Часть вносимых ионов постоянно

вновь захватывается живым веществом, другая часть постоянно отлагается в виде вадов на дне моря. Тот же процесс повторяется в бассейнах с пресной водой, в болотах, почвах, подпочвах.

Механизм этого явления не очень ясен. Существуют указания, что в реках и в озерах марганец находится в растворе в виде органических соединений, очень сложных «гуминовых соединений». В таком случае это были бы коллоидальные растворы, и выпадение соединений, содержащих марганец, соответствовало бы образованию нерастворимых гелей. Некоторые финляндские ученые, например Б. Аарнио [324], опираясь на исследования О. Аскана [325] о растворенных гуминовых соединениях, считают, что вады, содержащие железо, и лимониты, в состав которых входит марганец озер и болот, образуются как коллоидальные сгустки из таких золей. Процесс их образования, по его мнению, не биохимический, и связь марганца с жизнью заключается в подготовке нужных органических тел, гуминовых соединений, живым веществом. Однако даже в этом случае жизнь неизбежно участвует в образовании марганецсодержащих гелей. Выпадающие гели сосредоточиваются вокруг органических тел — живых и мертвых. Подобное же явление наблюдается, может быть, в образовании пленок, содержащих марганец, в марганцевых корках, на выходах горных пород, в руслах тропических рек; в Квинслэнде это лишайники и водоросли *Hildebrantia,* сосредоточивающие марганец, растворенный в воде [326]. Мне кажется, что эта теория не может иметь общего значения. Существование марганцевых организмов и их влияние на образование вадов и лимонитов, как мы видели, несомненно. К тому же «гуминовые соединения», почти неизвестные по своему химическому строению, связаны с процессами биохимическими, причем эта связь не изучена.

Вадозная, фреатическая и ювенильная воды содержат атомы марганца. Они их извлекают из продуктов разложения минералов или разрушения живого вещества. Они несут их из глубоких областей земной коры в водах минеральных источников. Два факта очень характерны: 1) количество марганца во всех этих водах меньше, чем концентрация его в организмах, в них обитающих, и 2) количество марганца по отношению к железу в них значительнее, чем то же среднее отношение Mn : Fe в земной коре.

Один из минеральных источников, наиболее богатых марганцем, Эксельсиор в Миссури. Он содержит $4{,}5 \cdot 10^{-4}\%$ марганца, согласно анализу В. Масона [327]. Вода рек в общем гораздо менее им богата, однако некоторые пресные поверхностные источники в Канзасе дают, по анализу С. Юнга [328], до $4 \cdot 10^{-4}\%$ марганца. Воды болот и озер, в которых отлагаются гидроокиси железа, содержащие марганец и вады, содержат больше марганца; например в Ederveen в Голландии найдено до $1{,}14 \cdot 10^{-3}\%$ марганца [329]. Но обыкновенно природные воды содержат гораздо менее значительное количество марганца: $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}\%$ и еще меньше.

Живое вещество, повидимому, концентрирует марганец по сравнению с природными водами, откуда оно его извлекает; рас-

тения содержат $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}\%$ Mn. Животные содержат его меньше, но все же обычно дают его количества, близкие к максимальным для природных вод, а в некоторых случаях больше, например муравьи (Formica) содержат в теле марганец в количестве порядка $10^{-2}\%$ [330].

Весьма часто — для пресных вод биосферы и стратисферы — говорят о его переносе в форме бикарбонатов; то же самое иногда переносят и на акротермы [331]. Мне кажется, такие представления при современном состоянии наших знаний надо рассматривать как гипотезы. Повидимому, они не противоречат фактам для вод биосферы и стратисферы, так как марганец обычен в водах, богатых ионами HCO_3'.

Это воды, богатые углекислотой, в этих областях земной коры почти всегда продукта жизни.

Отношение Mn : Fe в водах — в пресных водах, соленых озерах и минеральных источниках — совершенно иное, чем их среднее взаимоотношение в земной коре. В этих водах нередко количество марганца увеличено по сравнению с железом, а иногда даже его больше, чем железа, например в некоторых минеральных источниках Забайкалья или Северной Америки [332].

Такие случаи не являются общим правилом, хотя, может быть, и нередки. Но повышенное отношение Mn : Fe в этих водах по сравнению с тем же отношением в горных породах, откуда в конечном итоге воды получают и Mn и Fe,— явление обычное. Уже в них заметно отделение Mn и Fe, совершающееся в биосфере.

Малое количество марганца в воде гидросферы связано, повидимому, с явлениями жизни. Благодаря определенным процессам жизни марганец извлекается из раствора, и ими же не допускается концентрация его в океане.

Совершенно несомненно, что вадозные минералы марганца не вполне нерастворимы и что марганец вадов и пиролюзитов отчасти вступает в раствор. Механизм этого процесса неизвестен, но он связан с восстановлением высших окислов марганца, которое идет в среде, богатой разлагающимся органическим веществом. По-видимому, это восстановление идет биохимическим путем, подобно тому как оно происходит при тех же условиях с соединениями серы, азота и, вероятно, железа.

Взаимные отношения вадозных форм нахождения марганца могут быть изображены в виде вторичного геохимического кругового процесса:



В конце концов значительная часть атомов марганца собирается в биосфере и в осадочных породах в скоплениях, в виде руд марганца. Сами породы обедняются марганцем. В известняках его количество (по Ф. Кларку) равняется $5 \cdot 10^{-2}\%$ [333]; еще меньшие его количества находятся в песчаниках и глинистых сланцах, считая в том числе глины и мергели [334]. Это факт, совершенно обратный его распределению в ювенильных породах, где его скопления редки и где общее количество его в природе сравнительно высоко.

Метаморфические области земной коры являются переходными между этими двумя крайними его состояниями. История фреатических минералов марганца — промежуточная между историей вадозных и ювенильных его минералов. Фреатические минералы марганца многочисленны. В верхней метаморфической геосфере, в верхних ее частях во всяком случае, мы еще встречаем соединения Mn_2O_3 и MnO_2. Однако часть окислов марганца уже восстановлена до MnO. В нижней метаморфической геосфере это изменение валентности закончено или почти закончено. Там не находят соединений MnO_2, и редко образуются более или менее сложные соединения Mn_2O_3,— таковы некоторые шпинели и алюмосиликаты (группы эпидотов и граната).

Эти фреатические минералы собираются в глубоких частях вадозных нахождений марганца, как это мы видели для марганцевых отложений морского происхождения. Это — общее явление. И. Фогт справедливо объясняет гематитовые сланцы, богатые железной слюдкой, часто образующие большие скопления в метаморфических слоях, как измененные остатки поверхностных руд железа и марганца — образований озер, болот и морей [335].

Интересно отметить большое число фреатических минералов марганца и их разнообразие; каждый год открывают новые карбонаты, простые и сложные силикаты, манганиты простые и сложные, ферриты, фосфаты, арсенаты, ниобаты, танталаты и т. д. марганца. Все эти фреатические минералы устойчивы лишь при совершенно определенных условиях.

Эти условия только что начинают выясняться, но уже ясно, что среди фреатических минералов марганца выделятся определенные виды, которые будут характеризовать совершенно определенные области в термодинамических геосферах. Задача эта сейчас стоит перед нами. С этой точки зрения необходимо подчеркнуть здесь выясняющееся значение *спессартина,* граната, в котором более 50% его массы состоит из соединения $Mn_2Al_2Si_2O_8$ Mn_2SiO_4. В метаморфической геосфере, где условия метаморфизма благоприятны проявлению пневматолитических процессов (например, контактные месторождения), даже в породах, бедных марганцем, марганец собирается в формах спессартина, количество чистого марганцевого соединения в котором доходит до 70% и больше [336]. Марганецсодержащие гранаты являются характерными и наиболее обычными собирателями марганца в метаморфической оболочке: в этом направлении, повидимому, идет главный процесс миграции марганца в метаморфической области. Пневматолиз, т. е. водная

газовая его фаза, и волосные и пластовые воды, т. е. его водная жидкая фаза, вероятно, являются той средой, где мигрируют его атомы.

Когда в результате геологических явлений, вследствие движений орогенических, тектонических или благодаря действию денудации, эти фреатические минералы попадают в слои, близкие к земной поверхности, они не могут существовать как таковые, они переходят в псиломелапы, вады, пиролюзиты и другие вадозные минералы, они разрушаются водными растворами, часть их марганца входит в живое вещество.

Если вследствие орогенических и тектонических движений эти же самые минералы проникают вглубь магматической геосферы, они не могут в ней оставаться без новых молекулярных перегруппировок. Здесь атомы марганца устойчивы лишь растворенные в кристаллической решетке другого твердого тела, причем они распределяются в изоморфных смесях, более бедных марганцем, чем фреатические или вадозные его минералы, тоже заключающие его в кристаллических решетках.

Этот факт подтверждает старинное наблюдение рудокопов, что все рудники марганца становятся более бедными по мере большего углубления[337] Общая геохимическая история марганца может быть изображена следующей схемой его первичного геохимического кругового процесса (табл. 9):

Таблица 9

Первичный геохимический цикл марганца

Вадозная область (Биосфера)	**Фреатическая область** (Стратисфера и метаморфическая земная оболочка)	**Ювенильная область** [Гранитная земная оболочка, базальтовая (основная) оболочка]
Живое вещество ↓ ↑ Водные растворы Mn^{++} Mn^{++} ↓ ↑ Mn^{+++} Вады ⇄ Псиломеланы ↓ ↑ Пиролюзит MnO_2	→ В верхних частях минералы, содержащие MnO_2, Mn_2O_3, MnO ↓ ↑ ← Карбонаты, силикаты, ферриты, алюмосиликаты, фосфаты и т.д. Mn^{++} и Mn^{+++}. В глубоких слоях: минералы и изоморфные смеси Mn^{++}	→ Соли Mn^{++}-кислот: танталовой, ниобовой и вольфрамовой ← Изоморфные подмеси, бедные Mn^{++} (в изоморфном ряду Mg, Zn, Fe...) Силикаты, реже алюмосиликаты, шпинели. Mn^{++} в изоморфном ряду

Безостановочно в течение миллионов лет атомы марганца переходят из глубоких слоев — ювенильных — в промежуточные земные оболочки, во фреатические — достигают биосферы, оболочки вадозной. Эта миграция атомов совершается путем геологических процессов. В каждой термодинамической геосфере атомы

марганца вступают в новые, определенные, ей свойственные молекулярные группировки.

Марганец не представляет исключения. Большая часть вещества земной коры — около 99,98% (и, может быть, больше) — и почти все химические элементы могут быть приведены к подобным же первичным геохимическим циклам.

Однако этот круговой процесс не захватывает всей их массы. Так, для марганца мы видим, что часть его атомов связана с другими элементами — Ca, Fe и Si, не принимает участия в круговых химических реакциях марганца, а неразделимо следует за атомами Ca, Fe или Si, входит в цикл их круговых процессов. Это атомы его, находящиеся в *состоянии рассеяния.*

П. Ленард и В. Клатт [338] показали путем изучения «фосфоров» и их спектров, что известь, выделенная из какого-нибудь минерала [339], всегда содержит среди других металлов марганец в количествах, могущих достигать $n \cdot 10^{-2}$% массы Ca и, может быть, больше. Если новые наблюдения, которые необходимо поставить, подтвердят такое рассеяние марганца, его нахождение во всяком природном кальциевом минерале, из этого будет следовать, что масса марганца, таким образом рассеянная, достигает $n \cdot 10^{14}$—$n \cdot 10^{15}$ т — количество, которым нельзя пренебрегать, изучая его геохимию [340]. И даже если бы новые наблюдения внесли поправки, факт большого рассеяния марганца в природном *углекислом кальции* остался бы незыблемым. Этот факт не единичен. Марганец встречают рассеянным в первичных минералах железа, в некоторых вадозных соединениях кремнезема, в первичных алюмосиликатах и во многих других случаях.

Так, работы Т. Ватсона, Р. Берда [341] и Г. Штейгера, например, доказали, что все аметисты, или розовые кварцы, содержат $8{,}6 \cdot 10^{-5}$—$4{,}1 \cdot 10^{-4}$% Mn — количества, аналогичные содержанию марганца в природных водах.

В случае рассеяния марганец выходит надолго, может быть навсегда, из своих первичных геохимических циклов. Атомы марганца повторяют в этом случае геохимическую историю кальция, кремния, железа. Они не отделяются от этих элементов обычными природными химическими процессами, так же как они от них не отделяются аналитическими приемами наших лабораторий. История этих атомов не может быть изображена в форме обратимых химических процессов, соответствующих главной массе марганца.

Их геохимическая история совершенно иная, и я еще несколько раз в этой книге буду иметь случай возвращаться к явлениям рассеяния, столь важным для истории химических элементов Земли. Очевидно, здесь мы имеем дело с состоянием атомов марганца, для которых их химическое проявление затушевывается, их свободная миграция заторможена.

3. Энергия геохимических круговых процессов

Самый важный факт в этих первичных циклах — это круговорот, медленный, но постоянный, химических элементов из одной геосферы в другую. Это движение происходит в результате геологических процессов и есть проявление энергии, источник которой различен. Геохимическая история химических элементов в значительной мере основана на изучении законов таких миграций атомов.

Первый факт, требующий определения,— это область земной коры, занятая этими миграциями, сводимыми, как мы видели, к обратимым процессам. Очевидно, что в обратимых процессах в чистом их виде химические элементы всегда возвращаются в свое исходное состояние. Таким образом, никакой потери химических элементов не должно быть, они всегда должны оставаться в границах поля, в котором эти обратимые явления происходят.

Но каково поле обратимых реакций, поле миграций атомов на нашей планете? Охватывает ли оно все ее вещество? Или есть определенная область миграций атомов?

По-видимому, такая область есть. И хотя ее границы не очень ясны, можно их, однако, практически установить с достаточной точностью. Верхняя граница гораздо яснее нижней.

В начале этого века два метеоролога — француз Л. Тейсеран де Бор [342] и немец Р. Ассманн — независимо различили в атмосфере две последовательные газовы оболочки — тропосферу и стратосферу (так названную Тейсеран де Бором). Они доказали, что выше известной высоты над поверхностью геоида почти не происходит обмена газовых масс. Границей служит, как позже выяснилось, слой минимальной температуры, достигающей -100° (наблюдалось -98°). Кверху и книзу от этого слоя температура повышается. Слой этот, как всякая газовая масса в сложных явлениях равновесия, пронизываемая излучениями разной меняющейся энергии, колеблется в известных пределах в своем расстоянии от уровня геоида и лежит выше над экватором Земли, чем над полюсом.

Газы стратосферы, находящиеся наверху, очень независимы от движений вещества на земной поверхности, и хотя существует обмен между веществом этих высоких областей, веществом стратосферы и поверхности Земли, но этот обмен совершается крайне медленно. Несомненно, в течение геологического времени он не будет незаметной величиной, но при изучении истории химических элементов в данный момент, когда мы исследуем постоянно идущие быстрые миграции больших масс химических элементов, эти крайне медленные изменения охватывают лишь незначительные их части. Мы можем, следовательно, смотреть в первом приближении на тропосферу как на предельную высшую геосферу, где количественно чувствуются отголоски геохимических обратимых процессов. Согласно недавним определениям, мощность тропосферы, различная у экватора и у полюсов, над континентами

и над океанами, несколько изменчива и должна колебаться в пределах от 9 до 13 км. Она более мощна к полюсам.

Можно считать, что нижней границей всей земной коры является изостатическая поверхность планеты, отделяющая поверхностную ее область, явно разнородную с гравиметрической точки зрения, т. е. разнородную по удельному весу составляющих ее пород, от гравиметрически однородной области, глубинной. Если исключить гидросферу, удельный вес которой 1,03, различия в удельном весе больших участков поверхностной части планеты не превысят в общем 5%, поднимаясь иногда до 10% [343].

Все указывает, что глубинные части земной коры гораздо более однородны в этом отношении: по-видимому, их удельный вес одинаков на одном и том же уровне (считая от центра Земли или от поверхности геоида), т. е. мы имеем правильную смену одинаковых по удельному весу оболочек по мере движения к центру Земли.

За последнее время более глубокие области планеты, хотя и близкие к ее поверхности, начинают выясняться в своем облике, в нашем изложении мы еще встретимся с этими достижениями.

Недавние определения указывают для изометрической поверхности меньшую глубину, чем думали несколько лет назад. Эти числа колеблются между 59 и 96 км [344].

Но для явлений, изучаемых нами, эти границы слишком широки. Никакое геологическое явление не приносит вещества не только из областей, лежащих ниже этой поверхности, но и с гораздо меньших глубин [345]. На суше глубина наших шахт, наших скважин, сведенная к уровню моря, не превышает сколько-нибудь значительно 2, едва ли 3 км. Очаги вулканических явлений на суше находятся на глубине немногих километров. Горячие источники и газовые струи и испарения поднимаются из тех же глубин. Пустые, все уменьшающиеся с глубиной пространства в породах могут существовать лишь до глубины в пределе от 12 до 15 км. Бóльшие числа всегда менее вероятны. Немногие явления, главным образом землетрясения, дают более точное представление о бóльших глубинах; на суше вызывающие их явления редко превышают десяток-другой километров, и то это явления, связанные с глубинами, характеризующими гидросферу.

Наши представления о глубоких областях сильно меняются за последнее время. С одной стороны, становится ясным, что перерыв в свойствах, определяющий гранитную геосферу земной коры, лежит гораздо ближе к земной поверхности, чем мы это думали раньше,— не глубже 16—20 км. Эта нижняя граница очень неправильная, о ней дает понятие рельеф планеты, она подходит ко дну океана, сильно опускается под континентами. По-видимому, под большей частью океанов гранитная оболочка отсутствует.

Другой факт, выясняющийся из изучения землетрясений, тот, что большинство землетрясений начинается на глубинах, близких к 8 км (Р. Ольдгем, 1926) [346]; это так называемые эписейсмы: редко когда глубина их зарождения достигает больших глубин —

34 км в пределе (Т. Огава, 1924). Но есть землетрясения гораздо более глубокого генезиса — батисейсмы (по Г. Тернеру); они идут с глубин, главным образом близких 200 км, подымающихся до 100 и спускающихся до 300 км и больше.

С интересующей нас точки зрения важны только эписейсмы, но их значение с точки зрения обмена вещества поверхностных и глубоких частей земной коры ничтожно. Этот обмен кончается в гранитной оболочке и захватывает базальтовую, нижележащую, главным образом в области океана и прилежащей суши.

Уже вещество более или менее жидкое, вязкое, базальтовой оболочки лишь временами принимает участие в миграции доступных химических элементов. Участие более глубоких слоев не доказано.

Базальтовая оболочка (ниже которой предполагают перидотитовую или эклогитовую[347]) имеет высокую температуру, достигающую порядка 1000° и, может быть, немного выше[348]

Все это можно утверждать по отношению к суше, но под гидросферой явления резко меняются в своем проявлении. Диссимметрия строения земной коры выражена чрезвычайно резко[349]. Она выражается здесь как раз в том, что материальный принос вещества в биосферу идет здесь из более глубоких слоев земной коры — из базальтовой геосферы. Это производится вулканами, например на площади Тихого океана. Из этих глубоких геосфер через гидросферу и тропосферу проявляется их резкое влияние на миграцию атомов в биосфере. В то же самое время здесь, как раз в пределах Тихого океана, надо учитывать, изучая ту же миграцию, явления, происходящие много глубже земной коры,— в сотрясениях и перемещениях, правда сейчас незначительных, масс на земной поверхности при некоторых землетрясениях.

При наличии диссимметрии все же остается, с точки зрения изучаемой нами миграции химических элементов земной коры и образуемых ею круговых процессов, неизменным положение о том, что в этом явлении необходимо принимать во внимание лишь верхнюю часть земной коры, не превышающую в среднем 20 км[350]. В эти рамки укладывается и то вещество, которое приходит в биосферу из базальтовой геосферы в области океанов, так как эта геосфера подходит к их дну. А так как, как я указывал, океаны в главной своей части не смещаются в течение геологического времени, по крайней мере миллиард лет,— с кембрия и раньше,— то их можно рассматривать как выход в биосферную миграцию атомов глубокой базальтовой геосферы (обогащенной магнием и железом). Эта черта организованности биосферы остается в пределах геологического времени неизменной. На суше и в области приконтинентальных морей миграция атомов, круговых процессов доходит только до гранитной геосферы.

Все, что лежит ниже этой границы, не отражается на изучаемых процессах,— по крайней мере, в их современном научном понимании.

Оно не отражается на миграциях элементов и в том случае, если мы выйдем за пределы нашего времени и примем во внимание медленные процессы, совершающиеся в геологические периоды: образование гор, сдвиги, передвижения земных масс. Они все идут в тех же пределах.

Геохимические циклы химических элементов есть, таким образом, явление поверхностное. Внутренность планеты для них как будто не существует.

Поэтому в этой книге, поскольку мы изучаем прежде всего явления, выявляющиеся в миграциях химических элементов в течение геологического времени, я оставляю без рассмотрения представления о геологическом строении земных глубин.

В концепциях других крупнейших современных геохимиков — например В. М. Гольдшмидта [351] или А. Е. Ферсмана [352] — и в многочисленной литературе, связанной с ростом значения геохимии в современной научной мысли, эти представления играют большую, иногда в последней слишком большую, роль и сильно влияют на понимание геохимических явлений.

Во всех этих представлениях есть всегда бо́льшая доля гипотез и экстраполяций, чем эмпирических фактов и обобщений. Однако их нельзя оставлять без внимания и не только потому, что они влияют на современную научную мысль.

Хотя при современном состоянии геохимии они не могут сильно влиять на научную в ней работу, но это, конечно, преходящее явление, связанное с малым количеством и с недостаточной точностью находящихся ныне в распоряжении геохимии фактов.

Можно, мне кажется, с уверенностью смотреть в ближайшее будущее. Геофизика становится на прочную почву, и успехи ее, учитывая трудность работы, очень велики. Все же пока прочной эмпирической основы за указанными пределами нет.

Но отражения глубоких процессов за пределами земной коры медленных миграций вещества должны существовать. Их надо иметь в виду в геохимии. В течение последних 20 лет достигнуты крупные успехи в области изучения земных глубин. Ясно, что человек овладевает уже ее научным пониманием.

В течение тех двух, по крайней мере, миллиардов лет, проявление которых мы изучаем на фактах геохимии, ничтожные в масштабе исторического и малые в масштабе геологического времени миграции химических элементов за пределы земной коры — как вверх, за пределы стратосферы, так и вглубь, за пределы земной коры,— и обратно, сочетаясь и складываясь, *должны* отражаться и в явлениях геохимии и в наблюдаемых миграциях земных атомов. Особенно глубинные явления должны проявляться в миграции атомов земной коры, так как в них сосредоточена большая масса вещества, несравнимая с ее массой в том физическом вакууме, который в действительности представляют собой застратосферные геосферы.

Необходимо поэтому точно уяснить себе положение земной коры по отношению к вне ее лежащим частям планеты, к земно-

му веществу, находящемуся главным образом ниже земной коры.

Автору кажутся важными следующие основные положения:

1. Все представления о некогда существовавшем огненножидком или расплавленном состоянии планеты, бывшем или ныне существующем, внесены в науку в связи с чуждыми ей по существу теологическими, философскими и космогоническими представлениями о мире, не поддерживаемыми известными сейчас научными фактами. Я вернусь к этому еще ниже. Но, очевидно, можно и нужно сейчас все эти представления оставить в стороне при суждении о внутренности Земли.

2. Несомненно, явления, наблюдаемые геологическими науками в земной коре, не могут без самых основных поправок быть в своих выводах прилагаемы к явлениям глубже земной коры и даже без оговорок не могут быть с ними сравниваемы. Земная кора обладает в известной мере автаркией, представляет замкнутую, самодовлеющую систему. Для того чтобы уяснить коренное различие этих областей планеты, достаточно вспомнить, что удельный вес средней литосферы 2,7, гидросферы 1,03, Земли как планеты 5,5.

3. Вещество ниже земной коры находится в состоянии, о котором мы не имеем сейчас сколько-нибудь конкретного понятия. Здесь нет твердых, жидких, газообразных тел — должно быть физическое состояние единообразное: упругость его должна быть чрезвычайная, а в то же самое время оно должно обладать свойствами твердого тела (твердость) и жидкого (текучесть). Наименьшее давление превышает 30 000—35 000 мегабар на 1 см². Пока в наших опытах мы никогда не достигали давления даже в 25 000 мегабар. Вместе с тем химические процессы здесь едва ли могут играть большую роль, так как при неизбежной однородности такого состояния (в этом отношении это тело должно быть аналогичным газовой смеси) и постоянной, в целом невысокой, температуре *нет места химическим процессам*. Вещество должно находиться в состоянии химической инертности. Это состояние статического *устойчивого однородного равновесия*, от которого резко отличается *динамически неоднородное равновесие* геосфер земной коры.

4. Нет никаких оснований считать более вероятной высокую температуру этих частей планеты, чем низкую. Высокая и низкая температура — вещь условная. Как мне еще раз придется говорить, высокая температура (с земной точки зрения) магмы является, по всему судя, результатом скопления атомов в состоянии радиоактивного распада в определенных участках земной коры. Она не связана с глубокими частями планеты. Поэтому вполне мыслимы такие представления о внутренности Земли, которые отвечают не высоким, а низким температурам за пределами земной коры. В земной коре наблюдается резкая неоднородность ее вещества, и здесь же проявляется максимальная земная температура. Мыслимо и допустимо, что температура в направлении к центру планеты быстро понижается.

5. Для исследования этих глубоких слоев, непосредственно нам не доступных, должна в будущем иметь очень большое значение геохимия, когда хорошо будет изучена геохимия земной коры. Сейчас здесь искать точек опоры — временно, конечно,— не приходится. Наши более реальные знания о глубоких частях планеты основываются на данных астрономии и геофизики. Стоя на эмпирической почве, можно видеть, что представление о низкой температуре не противоречит тому, что известно для других планет; планеты — тела холодные.

В тех представлениях, которые сейчас господствуют, основное значение имеют данные метеоритики, ибо астрономия планет изучает только их поверхность, аналогичную земной коре, но метеориты могут быть осколками планет; они могут дать понятие о характере их глубин. Эти идеи, введенные в науку в 1860-х годах А. Добрэ и С. Менье, не противоречат известным свойствам Земли, и высокому удельному ее весу. Основываясь на этих принципиальных положениях, можно допустить, исходя из данных геофизики, что за пределами земной коры еще далеко сказывается химический состав, в общем аналогичный тому, какой мы видим в нижних геосферах. Зюсс представлял себе, что богатые кремнием и магнием земные слои — Сима (Si — силиций, Ма — магний) — отвечают земной оболочке основных пород в пределах земной коры и простираются дальше. До больших глубин, может быть до 1200 км в глубину, идут алюмосиликатовые соединения. Основное ядро планеты, больше чем на 3000 км мощностью, образует металлическое тело, главным образом состоящее из железа (может быть, никеля), однако содержащее и более тяжелые металлы, так как удельный вес земного ядра больше железа (больше 8,0). Между алюмосиликатовой и железной, металлической составной частью планеты находится промежуточный слой, в котором, по Г. Таманну и В. Гольдшмидту, при уменьшении с глубиной алюмосиликатов и силикатов возрастает масса сернистых металлов. В конце концов центральная часть планеты состоит из чистых металлов с очень небольшой примесью карбидов, фосфинов и сульфидов.

Вся эта огромная часть массы планеты не отражается в изучаемых нами геохимических миграциях химических элементов и может быть с этой точки зрения оставлена в стороне [352].

Также можно ограничиться земной корой и оставить без внимания остальную массу планеты при выяснении той энергии, которая вызывает круговое течение миграций в земной коре в течение геологического времени.

Можно различить три главные, независимые формы этой энергии.

Это будут, во-первых, *энергия космическая*, для изучаемых явлений почти исключительно *солнечная*, во-вторых *планетная энергия* — земная — связанная со строением и с космической историей нашей планеты, и в-третьих, *внутренняя энергия материи*, создающей земную кору. Наши понятия об относительном значе-

нии этих источников энергии в последнее время коренным образом изменяются. *Планетная, земная энергия*, игравшая первенствующую роль в представлениях и в гипотезах науки последних веков, вплоть до XX в., все более утрачивает приписывавшееся ей значение и влияние на ход процессов земной коры.

Планетная, земная энергия бывает двух родов: 1) энергия тяготения и 2) остаток космической энергии от эпохи образования нашей планеты.

Основываясь на гениальных представлениях Лапласа, многие верят, что Земля была некогда жидким сфероидом, находилась в расплавленном состоянии и сейчас постепенно охлаждается. Во время этого охлаждения на поверхности ее образовалась твердая кора, поверхность которой превосходила нынешнюю. Эта кора разрывается и движется, неизбежно следуя движениям сокращения земного ядра, вызванного потерей тепла и падением температуры. Так объясняли довольно высокую температуру на земной поверхности, вулканические явления и жидкую лаву, образование встречаемых всюду кристаллических слоистых сланцев, все повышающуюся температуру более глубоких слоев Земли, геотермический градиент, складчатость земной коры, орогенические процессы, образование горных цепей и т. п.

Постепенно все эти факты получили или получают совершенно иное объяснение. Идеи, столь распространенные в науке XVIII в., идеи Ж. д'Орту де Мэрана (J. d'Ortous de Mairan или Maran, 1678—1741), Г. де Бюффона, Ж. С. Бальи, выдвигавших для объяснения метеорологических и климатических явлений первенствующее значение внутреннего земного тепла, господствовали до начала XIX в. Думали, что, например, во Франции тепло, получаемое от Солнца летом, в 29 раз меньше теплоты, приходящей из глубин Земли; зимой отношение равнялось 1 : 400. Великий физик и математик Ш. Фурье доказал ложность этого распространенного тогда представления, и теоретическое рассуждение было блестящим образом подтверждено впоследствии совокупностью точно установленных эмпирических фактов [354].

Тепло, исходящее из глубин на земную поверхность, столь незначительно, что не может проявляться в метеорологических и климатических явлениях. Последние вызываются лучеиспусканием Солнца. Вулканические явления, как мы знаем, не находятся ни в какой связи с земными глубинами: это — поверхностные явления, и лавы вытекают из областей, находящихся лишь на немного километров ниже уровня геоида. Кристаллические сланцы не могут быть остатками гипотетической коры первобытного затвердения — они являются метаморфизованными, осадочными или массивными породами.

Сомнительной может быть лишь причина разломов земной коры, ее больших движений, их предполагаемая связь с различным сокращением земного ядра и его наружной оболочки при охлаждении планеты и геотермический градиент. Но и это, несомненно, явления земной коры, а не земного шара. Они должны

быть вызваны несомненно существующим очень быстрым повышением температуры, начиная с поверхности биосферы, могущим доходить на глубине 10—20 км от земной поверхности до 1000, если не больше, градусов, достигать температуры плавления кремнеалюминиевых горных пород, образующих земную кору.

Ничто не доказывает, что эта высокая температура является отголоском космических стадий Земли, следствием ее охлаждения, ее генезиса из раскаленных или расплавленных масс. Наоборот, мы можем утверждать со все большей достоверностью, что наибольшая часть тепла, вызывающего такое нагревание земной коры, и даже все это тепло связано с химическим составом Земли, с характером ее атомов.

В конце минувшего века великое открытие радиоактивности материи, сделанное А. Беккерелем, доказало существование огромной, неожиданной для науки XIX в. энергии. Атомная энергия, распространенная всюду вокруг нас в форме свободной энергии — энергии радиоактивной, совершенно достаточна, чтобы объяснить, не прибегая ни к каким гипотезам, в том числе и к космогоническим, все указанные геологические явления.

Геологи неизбежно должны сейчас пересмотреть свои основные представления. Многолетние работы Д. С. Дэна, А. Гейма, Э. Зюсса и их многочисленных последователей связаны с представлениями о сжатии земного ядра вследствие его охлаждения и с вызываемым, благодаря этому, в земной поверхностной коре боковым давлением. Таковы складки и сдвиги твердой земной коры, образование горных цепей, геосинклинали, строение континентов и океанических бассейнов. *Тепло, освобождающееся под влиянием непрестанного разрушения атомов определенных радиоактивных элементов (действительно имеющего место), совершенно достаточно для объяснения всех этих грандиозных явлений.* Ни предполагаемому охлаждению и сжатию земного ядра, ни представлению о расплавленной некогда планете нет места среди известных нам геологических фактов. Они должны быть отброшены.

Мы, по-видимому, находимся сейчас в положении, сходном с тем, которое переживалось около 100 лет назад. Тогда нашли в энергии Солнца источник энергии, не принятый во внимание, достаточный для объяснения метеорологических и климатических явлений, и им заменили тепло внутренности планеты, к которому прибегали для объяснения этих обычных явлений. Сейчас нам даже странным кажется старинное объяснение. Теперь изгоняют гипотетическое исконное, космическое тепло нашей планеты из ее последних твердынь — из орогенических процессов. Интересно и, может быть, важно отметить, что тепло Солнца в конце концов, может быть, само обязано своим происхождением явлениям радиоактивной атомной энергии [12].

Остается одно — *тяготение* как несомненный источник земной планетной энергии. В явлениях осаждения, в переносах материальных масс, в движениях газов и воды, в тектонических сдви-

гах и надвигах мы видим его огромное неустанное проявление. Очень возможно, что роль и геологические формы проявления этой формы энергии в виде свободной механической и тепловой энергии значительно превышают нашу современную оценку ее значения. Возможные перемещения тяжелых огромных масс, которые наблюдаются при трансгрессиях, смещениях и скольжениях колоссальных глыб в миллионы тонн, должны сопровождаться тепловыми эффектами, которые едва начинают учитываться [355]. Механическая и связанная с ней тепловая энергия этого происхождения — гравитационная в своей основе — не может быть оставлена без внимания в геохимии, но она не может объяснить миграцию атомов в ее непрерывном выявлении, в круговых циклах, так как наряду с ней существует гораздо бо́льшая по своей интенсивности форма энергии — энергия атомная. Гравитационная энергия, взятая в своем эффекте — в горной стране, вскрываемом геологическим изучением сдвигов пород на многие километры или перекрытий и надвигов на протяжении десятков или сотен километров, передвижений масс в сотни тысяч или миллионы тонн весом, представляется на первый взгляд огромной и единственной. Но сведенная к годовому эффекту, она, по-видимому (количественно учесть ее трудно, так как многих элементов для этого нет, но можно только сделать далекую от нужной точности наметку), будет являться небольшой прибавкой к годовому эффекту атомной энергии, выражаемой в радиоактивном распаде.

Но геохимическое значение этой энергии другое. Она переносит вещество Земли из одной геосферы в другую и этим нарушает непрерывно в тех или иных участках планеты установившееся было неоднородное равновесие и тем вызывает новые миграции: участок земной коры, ею перенесенный в новые условия, является областью атомных перегруппировок, неудержимо происходящих. Гравитационная энергия как бы открывает свободный выход для основной, изменяющей ход геохимических атомных миграций атомной энергии, которая, оставленная одна, приводит сложное по химическому составу неоднородное земное вещество к неустойчивому — ложному — статическому равновесию. Гравитационная энергия — в механических проявлениях — резко его нарушает. После произведенного ею действия начинается приспособление к новому ложному статическому равновесию [356].

Геохимические циклы связаны в своем существовании с *атомной радиоактивной и космической* энергией. Атомная энергия проявляется во внутреннем тепле земной коры, в существовании и образовании ее кремнеалюминиевой магмы, нагретой до температуры около 1000°. Эта энергия выявляется магмами, глубокими ювенильными и фреатическими минералами. Более глубинные ювенильные и фреатические минералы, разрушаясь, давая более поверхностные фреатические соединения (верхней метаморфической геосферы) и вадозные тела, освобождают тепло, превращающееся в движения, связанные с геохимическим круговым процессом. Эта атомная энергия связана с непрерывно идущим рас-

падением атомов урана, тория, радия, иония, протактиния, актиния, мезотория, радиотория, радона, торона и т. д., калия и рубидия и сейчас перед нами вскрывающихся самария, может быть, бериллия, может быть, всех земных элементов.

Космическая энергия притекает на нашу планету из космических пространств, туманностей, метеоритов и космической пыли, Солнца. Энергия Солнца пока кажется самой важной, и это единственная, которую обыкновенно принимают во внимание. Однако возможно, что энергия других космических тел в течение геологического времени гораздо важнее, чем думают. Сама энергия Солнца может быть тесно связана с энергией звезд [357]. Но пока мы вынуждены принимать во внимание только энергию Солнца, так как относительно других небесных тел у нас существуют только гипотезы.

В солнечной энергии, к нам достигающей, необходимо с геохимической точки зрения отличать три ее формы: *энергию ультрафиолетовых лучей, энергию термическую и энергию, поглощенную живым веществом.* Эта последняя играет исключительную роль в геохимических круговых процессах.

Живое вещество можно рассматривать как вещество, находящееся в деятельном состоянии, как аккумулятор солнечной энергии. Оно превращает солнечную энергию — лучистую и термическую — в химическую энергию, в молекулярное движение, в механическую энергию огромной силы [358].

Таким образом, земная кора представляется нам не инертной массой, а массой вещества, проникнутого действенной энергией. Каждая ее геосфера характеризуется своим веществом и своей действенной энергией. Перехватывая и приводя с помощью жизни в сложные комбинации действенной энергии лучистую энергию Солнца, биосфера представляет огромной важности часть организованности планеты. Она определяет и поддерживает атомы Земли, ее достигающие, в энергичном непрерывном движении новой формы — в разнообразных миграциях, главным образом в круговых геохимических процессах. Биосфера в этом смысле может быть рассматриваема как своеобразный закономерный «механизм».

Биосфера же целиком охвачена огромной мощности источником энергии — вновь открытой энергией, несомой космическими излучениями.

В ней, наряду с солнечной, геохимик должен искать источник многих наблюдаемых и изучаемых им водозных процессов.

Выяснение ее роли — геохимическая задача дня.

Очерк четвертый

КРЕМНИЙ И СИЛИКАТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

*

1. Обилие кремния в земной коре

После кислорода кремний — элемент, наиболее распространенный в земной коре. Согласно последним определениям Ф. Кларка и Г. Вашингтона (1924) [359], он образует 25,74% ее массы. Но, принимая во внимание концентрацию кремния в верхней метаморфической геосфере, упущенную из вида Ф. Кларком и Г. Вашингтоном, его количество может быть меньше, однако едва ли оно много ниже указанного выше числа.

Это определение основывается на составе горных пород, среди которых ясно преобладают кислые массивные породы: граниты, гранодиориты и т. п., образующие главную часть вещества доступных нашему непосредственному изучению геосфер.

Существуют, однако, указания, что количество кремния уменьшается с глубиной. Основные породы базальтовой геосферы менее богаты кремнием. Они содержат лишь от 22 до 23% Si.

Под земной корой земное ядро, несомненно, гораздо менее богато кремнием, так как удельный вес Земли, равняющийся 5,6, объясняется проще всего допущением, что вещество ее образовано из тел более тяжелых, чем химические соединения кремния. Плотность земного ядра должна быть при этом допущена близкой к 8—10, может быть, к 11; оно образовано из тяжелого вещества; обычно думают, что из какого-нибудь металла — железа, никеля [360]. Совершенно очевидно, что кремний (уд. вес которого 2,33) не может в нем содержаться в таком большом количестве, как в земных оболочках.

Таким образом, кремний является химическим элементом, сосредоточенным в *земной коре*; преобладание, наблюдаемое нами, его окисленных соединений — силикатов — представляет на нашей планете явление, характерное для наружных ее частей.

Это, однако, не противоречит факту [361], который сейчас выявляется в работах Ц. Пайп [362], широкого распространения кремния в звездных телах. Кремний вырисовывается в мироздании как элемент, обладающий исключительным значением. Он сосредоточивается, по-видимому, в наружных оболочках небесных светил [363].

Геохимический цикл кремния имеет первенствующее значение в земной коре. Мы уже видели, что область проявления геохимических круговых процессов — земная кора — очень независима от других областей планеты, что ей присущи особые формы энер-

гии (как, например, солнечная радиация и космические излучения), что нет правильного обмена ее вещества с более высокими (свободная атмосфера) и с более глубокими (ниже земной коры) частями планеты.

Преобладание кремния, его исключительное обилие в земной области круговых процессов, представляет факт большого теоретического значения в строении нашей планеты, несмотря на то, что причина этого факта нам еще неизвестна [364].

2. Значение кремнезема

Кремний преобладает в земной коре не в свободном состоянии, а в форме очень своеобразных и определенных своих соединений — *силикатов*.

Очень характерно для кремния, что в земной коре он почти всегда соединен с кислородом, всегда давая в химических и термодинамических условиях коры одну и ту же окись SiO_2 — кремнезем, или кремневый ангидрид. Эта окись в своих соединениях образует более половины земной коры — 55,3% ее массы. Но масса вещества, неразрывно связанного с атомами кремния, еще больше. Свободный кремнезем, бóльшей частью кварц, образует, согласно Ф. Кларку [365], лишь 12,8% земной коры по весу, остальная масса кремнезема, 42,5% коры по весу, находится в соединении с другими металлическими окислами и образует силикаты и алюмосиликаты. Согласно Ф. Кларку [366], в массивных породах, которые одни образуют не менее 95% всей земной коры, 59,5% их массы состоит из полевых шпатов, 16,8% — из роговых обманок и пироксенов, 3,8% из слюд. Это все силикаты и алюмосиликаты. Очевидно, что почти вся масса земной коры (больше 97%) состоит из кремнезема и силикатов. Атомы кремния определяют ее химические свойства.

Самые большие из известных геохимических процессов, находящихся в прямой связи с движением преобладающих земных масс,— это процессы геохимической истории кремния.

Долгое время стремились понять химию кремния, изучая его аналогии с химией углерода, дающего иногда соединения сходной формулы, но теперь ясно, что это представление не соответствует действительности. Химия кремния, взятая в целом, непохожа на химию углерода.

Самая выдающаяся черта химии кремния — это преобладание в ней очень стойких кислородных соединений [367]. Все другие его соединения не только нестойки, но редки в земных условиях; вообще они образуются и бывают устойчивы лишь при совершенно особых условиях: при отсутствии кислорода и воды. До сих пор получено в наших лабораториях не больше нескольких сотен таких кремневых соединений [368], много меньше числа природных силикатов.

Присутствие большого количества неокисленных кремневых соединений в земной коре сомнительно. В научной литературе

часто находят указания на земное существование соединений кремния с азотом, бором, водородом, углеродом. Есть указания на существование кремневых сульфосолей, но это всегда более или менее сомнительные гипотезы. Факты не подтверждают их. Однако нужно сделать исключение для галоидных соединений. Фтористый кремний (SiF_4), свободный и в форме солей, несомненно существует в природе. Некоторые оксифтористые соединения собираются в значительных количествах (например, топаз $Al_2SiO_4(F,OH)_2$). Фтористые соединения кремния, несомненно, играют видную роль в процессах вулканических и контактных. Они в конце концов более или менее быстро превращаются в силикаты, иногда содержащие изоморфную подмесь оксифтористых кремневых соединений.

Менее достоверно, но вероятно существование хлористых соединений кремния, очень неустойчивых при условиях земной коры. Они быстро переходят в окисленные соединения, и их количество кажется ничтожным, но постоянно возобновляется. Таким образом, вся история кремния в земной коре — основного числа его атомов — определяется кислородными соединениями и в виде исключения — фтористыми производными кремния. Существование последних — всегда ювенильных или фреатических — минералов указывает на присутствие в глубинах, в которых почти или совершенно отсутствует вода, других, неизвестных нам, неокисленных соединений кремния. Но эти глубины, богатые перегретым водяным паром, который является сильной кислотой, остаются вне непосредственного нашего изучения. О них и их соединениях можно судить только на основании умозаключений о генезисе некоторых минералов.

До сих пор там находящиеся соединения недоступны и не принимаются во внимание в минералогии и геохимии.

3. Простые и сложные соединения кремнезема

Все природные соединения кремния являются различными производными одного единственного окисла SiO_2 [369].

Другие окислы, искусственно полученные, в природе не существуют. Производные SiO_2 называются *силикатами*. Окисел кремния (SiO_2) обладает свойствами ангидрида, однако не все силикаты могут рассматриваться как простые его соли. Их химическая функция различна, иногда сложная; строение даже многих распространенных силикатов не соответствует кремнекислым солям [370].

Оставляя пока в стороне геохимически чрезвычайно важные отношения между кремнеземом и водой и принимая во внимание лишь металлические окислы, прежде всего замечаем, что кремнезем может давать с ними соединения, обладающие различной химической функцией. С одной стороны, кремнезем дает *соли*, например $MgSiO_3$ (энстатит) и т. д., с другой стороны — *сложные ангид-*

риды, таков например, Al_2SiO_5 — минерал силлиманит, резко отличный по своим химическим свойствам от кремневых солей.

Существование таких резко химически различных соединений кремнезема с металлическими окислами определяет всю геохимическую историю атомов кремния.

В присутствии большого количества элементов — металлов или металлоидов, могущих образовывать с кремнеземом сложные ангидриды, меняется миграция всех металлических атомов, окислы которых имеют основные свойства: они могут давать соли не с кремнеземом, а со сложным ангидридом, заключающим кремнезем, в интересующем нас сейчас случае — с Al-Si-ангидридом.

Я буду в дальнейшем различать в связи с этим два типа соединений кремнезема с металлическими окислами — простые и сложные. С катионами кремнезем дает *простые силикаты.* Соединения трех элементов — металла (катион), кремния и кислорода — являются солями. Такие же соединения из трех элементов — металла или металлоида (анион), Si и O, дают сложные ангидриды — *сложные силикаты.* Солями (и гидратами) последних будут соединения из четырех элементов: катион (металл или водород с зарядом +), анион [металл (с зарядом —), кремний, кислород]. Дальнейшие формы миграции и самого кремния и связанная с его присутствием миграция других элементов идут различно в обеих группах, резко разделенных в значительной части своих соединений друг от друга.

Среди сложных на первом месте будут стоять *алюмосиликаты* ввиду огромного количества алюминия в составе земной коры (больше 9% по весу) и того, что подавляющая по весу атомов часть алюминия захвачена кремнием. В термодинамических полях земной коры и кремнезем и глинозем являются анионами.

До последних лет можно было руководствоваться в дальнейшем анализе истории простых и сложных силикатов, исходя из понятия изоморфизма и в частности изоморфных смесей — изоморфных рядов химических элементов.

Понятие изоморфизма, возникшее в начале XIX в., более 100 лет назад, претерпело к началу XX в. глубочайшие изменения. От старых представлений не осталось почти ничего. Новые ясные понятия не складывались. Ни одно теоретическое построение, когда разрушились прежние теории, не охватывало всех фактов.

Ясными и незыблемыми оставались к 1912 г., когда впервые рентгенограммы доказали реальное существование в узлах кристаллических решеток атомов, два факта, объяснения которых можно было ожидать от нового метода, ясно долженствующего привести и приведшего к новой науке — к кристаллохимии.

Первым фактом являлось сходство кристаллической формы, т. е. кристаллической решетки, в которой атомы распределены в пространстве, для многих химических элементов в определенных рядах их химических соединений. Это отвечает старому представлению об изоморфном замещении одного элемента другим. Замена в химическом соединении одного элемента другим мало или совсем

не меняет кристаллическую решетку, в которой атомы его распределены в пространстве при переходе данного соединения в твердое состояние. Однако было совершенно ясно, что один и тот же элемент может заменять без нарушения кристаллической решетки разные элементы в разных рядах химических соединений, в разном окружении с другими элементами. Явление явно было сложное, но закономерное. Закономерности надо было выявить при новой методике и в новом понимании кристаллической структуры.

Другим фактом — уже не кристаллографическим, а минералогическим — явилось представление о природных изоморфных рядах элементов и об их природных изоморфных смесях. Удалось для природных относительно немногочисленных соединений (минералов) распределить химические элементы *в изоморфные ряды*, причем в аналогичных по формуле соединениях по этим рядам можно было в природных условиях решать, какие элементы могут быть совместно встречены, какие изоморфно замещают друг друга. Эти эмпирические природные изоморфные ряды в огромном большинстве случаев давали очень хорошие результаты, помогали разбираться в большинстве частных случаев. Однако были и накоплялись отклонения, объяснения которым не было.

Изоморфными рядами для кремния и алюминия были:

Si. . . Ti, Zr, Ce,

Al. . .Fe, Cr, V, [Ce], Y, Sc, Mn, [Ib].

Изоморфные смеси могли быть приведены к определенной химической формуле только при допущении существования этих рядов. Изоморфные смеси можно было рассматривать как особого рода твердые неопределенные соединения, твердые растворы.

Положение совершенно изменилось, когда за последние 10—15 лет сложилась кристаллохимия, когда начали разбираться в стехиометрических формулах химических тел в твердом состоянии. Отец и сын Брегги в Лондоне и в Манчестере положили основание новой науке. Большое значение имели работы Гольдшмидта, сперва в Христиании, потом в Геттингене.

Изоморфизм благодаря созданию кристаллохимии получает совершенно новое значение и новый облик. Резкое изменение получает и представление об изоморфных смесях в природном их выражении. Здесь не сложились еще окончательно новые теоретические представления. Работа находится в созидании. Касаться ее я здесь не могу.

По отношению к кремнию, к алюминию и к их соединениям решающими являлись 1928—1929 гг., когда В. Брегг в Манчестере, основывавшемуся на теоретических работах Махачки, Гольдшмидта, Паулинга и экспериментальной работе своей лаборатории и других многочисленных исследователей, удалось дать первые стехиометрические формулы некоторых силикатов и алюмосиликатов. С тех пор кристалохимия силикатов быстро развернулась в точный быстро растущий отдел химии твердого вещества. Среди этих работ по их размаху, самостоятельности и уточнению мето-

дики имеют особое значение работы лаборатории В. Гольдшмидта в Геттингене и Э. Шибольда в Лейпциге [371].

Быстрый рост кристаллохимии силикатов и алюмосиликатов мог совершиться благодаря характеру их твердой фазы. Атомы твердых их соединений оказываются заряженными ионами. Отсюда следует целый ряд следствий, имеющих очень большое значение для распределения других элементов — при их миграциях — в силикатовые кристаллические решетки.

Я не могу здесь касаться кристаллохимии силиция и алюминия и тех процессов, которые могут идти в пространственных решетках их соединений при их созидании и распадении [372].

Главные простые силикаты [373] — соли кремнезема — выявлены в основных своих стехиометрических формулах [374].

Среди таких тел преобладающими являются соли кремневых кислот — ортокремневой и метакремневой ($M_2^{II}SiO_4$ и $M^{II}SiO_3$).

Соли других кислот хотя и существуют и образуются в земной коре, принадлежат к числу редких минералов.

Средние соли кремневых кислот известны в природе лишь для сильных оснований, принадлежащих почти исключительно к изоморфному ряду магния: Mg, Mn, Zn, Fe, Cu.

Строение производных сложных ангидридов более разнообразно. Идея сложных ангидридов, введенная в науку еще в прошлом веке швейцарцем И. Галлисар де-Мариньяком и американским химиком Уолкот Гиббсом, проникает в область минералогии и химии силикатов лишь очень медленно [375]. Однако она все больше подтверждается фактами и лучше их объясняет, чем другие существующие теоретические попытки это сделать.

В химии кремния давно известны соли и гидратные производные сложных ангидридов: кремне-вольфрамовых, кремне-молибденовых, кремне-фосфорных и многие другие, например калиевая соль ($4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 14H_2O$), отвечающая сложному ангидриду $SiO_2 \cdot 12WO_3$.

Аналогичные продукты, но другого состава, очень распространены среди минералов. Кремнезем образует в земной коре сложные ангидриды с большим числом окислов: с Al_2O_3, Fe_2O_3, B_2O_3, P_2O_5, CO_2, ZrO_2, TiO_2, V_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3 и т. д.

Большею частью эти ангидриды находятся в природе в состоянии более или менее сложных солей или гидратов в соединении с металлическими основаниями.

Большинство из них редкие тела. Два ряда сложных ангидридов представляют исключение. Это:

$$n\mathrm{SiO_2} \cdot p\mathrm{R^{IV}O_2}, \text{ где } \mathrm{R} = \mathrm{Ti, Sn, Zr}\ldots$$

и

$$n\mathrm{SiO_2} \cdot p\mathrm{R_2O_3}, \text{ где } \mathrm{R} = \mathrm{Al, Fe, Cr, Mn}\ldots$$

В первой серии наиболее важны окислы, у которых $n=p=1$, т. е. ангидриды $SiTiO_4$, $SiZrO_4$, дающие соли или находящиеся в свободном состоянии, как, например, сложный ангидрид кремне-

циркониевый (SiO_2 с ZrO_2), очень обычный минерал циркон ($ZrSiO_4$). Такие ангидриды и соли играют видную роль в геохимической истории титана и циркония.

Но в общем масштабе геологических и геохимических явлений земной коры преобладает другая группа сложных ангидридов — ангидридов изоморфного ряда алюминия. Она заключает элементы, наиболее распространенные после кислорода и кремния, как-то: алюминий и железо. И на ней мы должны поэтому сосредоточить свое внимание. Это комплексы:

$$rSiO_2 \cdot qR_2O_3, \text{ где } R = Al, Fe, Cr, Mn, Ti, V, B.$$

Очень значительная часть атомов Si, Al, Fe, B находится в земной коре в виде этого рода соединений.

К изоморфному ряду алюминия очень долго относились такие элементы, как скандий, иттрий и редкие земли. С большим трудом можно было, и то не во всех случаях, ввести их в рамки алюмосиликатов при таком их толковании. Одним из крупных достижений кристаллохимии является выяснение неправильности этого представления [376]. Однако мне кажется, что в кремневых соединениях удобнее принять, что они входят в комплексный ангидрид, не дающий кристаллических пространственных решеток, изоморфных с аналогичными алюмосиликатовыми решетками.

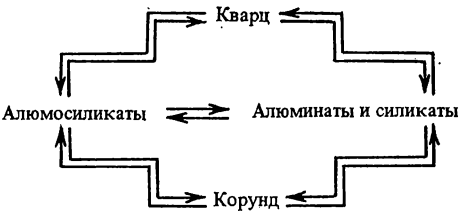
4. Алюминий и железо в земной коре

Значение алюминия и железа сразу бросается в глаза, если мы вспомним различную распространенность химических элементов в земной коре (табл. 2).

Кислород, кремний, алюминий и железо — элементы, наиболее распространенные в земной коре. Они вместе составляют 86,8% ее массы. Кислород и кремний дают скопления порядка 10^{18} т, алюминий и железо — между 10^{17} и 10^{18} т. Почти весь кремний соединен с кислородом. Таким образом, большая часть атомов кислорода попадает в геохимическую историю кремния. То же явление наблюдается и для алюминия. Алюминий не менее связан с кислородом в земной коре, чем кремний. Все его вадозные минералы и почти все фреатические и ювенильные являются кислородными соединениями. Существует лишь небольшая группа фтористых соединений алюминия — ювенильных и фреатических (криолит и др.). В масштабе земной коры эта группа захватывает незначительное количество атомов алюминия.

Главная масса их входит в состав алюмосиликатов. Незначительные количества их входят в состав ювенильных и фреатических минералов — свободного окисла алюминия — Al_2O_3 — корунда, алюминатов — шпинелей, реже фосфорнокислых соединений. Среди фреатических минералов наблюдаются гидратные окиси алюминия — группа диаспора ($H_2Al_2O_4$),— сульфаты и фосфаты, химическая природа которых очень сложна, и много более редких тел.

Генезис всех вадозных минералов алюминия, их господствующей массы, в конце-концов связан с алюмосиликатами. Отношение между корундом и шпинелями, с одной стороны, и алюмосиликатами — с другой, более сложно; во многих случаях, однако (в магмах), почти несомненно, что они являются частями одной и той же реакции сложного равновесия:



К сожалению, до сих пор эта основная реакция экспериментально точно не выяснена.

Старые опыты и наблюдения С. Морозевича [377] доказывают это в частных случаях, но, по-видимому, несомненно, что это явление общего характера.

Можно, таким образом, утверждать, что отношения атомов алюминия к атомам кремния и кислорода определяют основные черты истории алюминия и что бóльшая часть его атомов сосредоточивается в алюмосиликатах.

История *железа* более сложна. Лишь часть его атомов, правда самая большая, соединена с кислородом. Но большие массы атомов железа независимы от кислорода, химически связаны с серой, с мышьяком, отчасти с хлором. Они дают совершенно новые циклы, независимые от кремния, играющие большую роль в истории многих химических элементов, как S, As, Sb, Cu, Ni, Co, Zn, Cd. Принимая во внимание относительно небольшие количества этих химических элементов в массе земной коры, ясно, что масса атомов железа, входящая в их соединения, не может быть очень большой и что надо еще учитывать многочисленные соединения этих элементов, лишенные железа. Все же как ни велико значение в химии коры соединений, заключающих в себе железо, лишенных кислорода, господствующая масса соединений железа состоит из кислородных тел.

Но окисленные соединения железа отчасти независимы от истории кремния. Несомненно, железные соединения — ювенильные или фреатические,— лишенные кислорода, дают окисленные вадозные минералы, не находящиеся в прямой связи с геохимической историей кремния. Но, кроме того, существуют *ювенильные* железные окисленные минералы, имеющие свою собственную историю. Так, окись железа (Fe_2O_3) дает многочисленные минералы. Она в свободном состоянии встречается огромными массами в виде фреатического минерала — *гематита*. Она дает *ферриты* — соли, соответствующие алюминатам, шпинелям. Ферриты часто очень

богаты железом. Так, большие массы железа сосредоточены (минералы ювениальные или фреатические) в виде *магнетитов* ($Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$).

В кремниевых магмах во время их затвердевания должны существовать иногда равновесия, аналогичные наблюдаемым для шпинелей, между магнетитом и силикатами. Однако такие равновесия должны быть более редки, так как феррисиликаты гораздо менее устойчивы, при условиях затвердевания кремневых масс, чем алюмосиликаты. Феррисиликаты образуются в особенных случаях, например эгирины или эгирин-авгиты в жильных массивных породах или в нефелиновых сиенитах. Вообще же в минералах магм феррисиликаты встречаются лишь в изоморфных подмесях. В метаморфических геосферах феррисиликаты гораздо более распространены.

Многочисленные ювенильные окисленные минералы железа некремниевые играют иногда господствующую роль в истории P, W, Nb, Ta, Cr, а особенно Ti.

Таким образом, из четырех господствующих в земной коре химических элементов почти *весь алюминий, огромная часть кислорода и очень большая часть железа находятся в геохимических циклах кремния.*

5. Алюмо- и феррикремневые ангидриды

Это явление объясняет громадную массу алюмосиликатов и феррисиликатов, встречаемых нами в земной коре. Алюмосиликаты и феррисиликаты образуют гораздо больше половины этой коры, несомненно более 70% ее общей массы.

Самый важный факт их химического строения — это химическая функция окисла алюминия и железа, в них заключающегося. Химическое строение шпинелей и магнетитов, образующихся при тех же термо-динамических условиях, при каких выпадают алюмо- и феррисиликаты, повидимому, не возбуждает сомнений. Их считают солями полуторных окислов изоморфного ряда: Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3; Mn_2O_3, Ti_2O_3. Таковы изоморфные смеси, кристаллизующиеся в октаэдрах, солей: $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$ и многие другие.

Никто не спорит, что полуторные окислы играют при этом роль ангидридов. А между тем очень часто приписывают им же роль оснований в их соединениях, образующихся одновременно со шпинелями и магнетитами — в алюмосиликатах и феррисиликатах. Так, например, соединение глинозема и кремнезема (Al_2SiO_5) рассматривают как алюминиевую соль кремневой кислоты и принимают за простой алюминиевый силикат.

Очевидно, однако, что химические свойства этих «сложных силикатов» алюминия совершенно иные, чем свойства других простых или кислых кремниевых солей. Они обладают свойствами не солей, а сложных ангидридов. Они соединяются с основаниями,

давая с ними соли, и могут заменить в их солях ангидрид многих других кислот.

Так, например:

$$Na_2CO_3 + Al_2SiO_5 = Na_2Al_2SiO_6 + CO_2;$$
Силлиманит [378]
$$Na_2CO_3 + Al_2Si_2O_7 = Na_2Al_2Si_2O_8 + CO_2.$$

Эти реакции вполне аналогичны действию простых ангидридов кремнезема на соду, например:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Связь между кремнием и алюминием остается в этих реакциях нетронутой, и их соединения можно считать алюмокремниевыми ангидридами, имеющими следующую формулу:

$$Al_{2n}Si_mO_{3n+2m}.$$

Они обыкновенно существуют лишь в форме солей. Изучение этих солей позволяет установить существование в земной коре ряда сложных ангидридов алюминия и кремния, начиная от

$$Al_6Si_2O_{13} \text{ до } Al_2Si_{12}O_{27}.$$

Их производные иногда бывают редкими минералами. Наиболее распространенные и наиболее обычные минералы наблюдаются в пределах этого ряда, начиная от

$$Al_2SiO_5 \text{ до } Al_2Si_6O_{15}.$$

Однако и здесь некоторые ангидриды представлены немногими солями, или формулы этих солей возбуждают сомнения, таковы ангидриды:

$$Al_2Si_3O_9 \text{ и } Al_2Si_5O_{13}.$$

Известно несколько свободных сложных ангидридов. Между ними наиболее важны две группы: Al_2SiO_5 — полиморфная группа *силлиманита* [379] и $Al_2Si_2O_7$ — группа *леверрьерита* (каолинового ангидрида), которая содержит в природных условиях более или менее большое количество лабильной воды; эта вода почти не меняет свойств леверрьерита и выделяется уже при температуре ниже 300° [380].

Силлиманит — фреатический или ювенильный минерал, очень часто продукт метаморфизма глин [381], леверрьерит — минерал, который только начинают находить в осадочных породах. Давно открытый П. Термье [382], он считался редким минералом. Это, повидимому, неверно. Есть ряд, к сожалению, мало изученных, минералов, относящихся к той же группе; некоторые из них указаны Э. Уирри и Т. Ларсеном. Я думаю, правы те, которые считают [383], что леверрьерит и близкие ему тела очень многочисленны и обыч-

ны в земной коре. Леверрьериты, вероятно, образуются в начальных стадиях метаморфизма глин, сопровождаемого потерей воды [384]:

$$\underset{\text{каолин}}{H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O} = \underset{\text{леверрьерит}}{Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O}.$$

Может быть, существует еще несколько сложных ангидридов, редко обращающих на себя внимание минералогов [385], но в общем можно сказать, что сложные свободные ангидриды кремния, не связанные с окислами металлов, не могут быть сравниваемы по своему изобилию со свободным ангидридом простых силикатов, с SiO_2, который один образует 12,8% массы земной коры.

Свободные железокремневые ангидриды неизвестны. В общем они гораздо менее устойчивы, так же как соответствующие им соли и кислоты.

Известны *производные* железокремневых ангидридов, рядов от Fe_2SiO_5 до $Fe_2Si_6O_{15}$, но продукты, соответствующие ангидридам, более богатым кремнием, чем $Fe_2Si_4O_{11}$, очень редки.

Так мы видим, что сложные свободные ангидриды алюмокремневые и железокремневые находятся лишь в особых случаях в земной коре. Совершенно иное значение имеют их соединения с водой, их гидраты, кислоты.

6. Вода в земной коре

Различие в распространении ангидридов и гидратов сложных кремневых соединений частью в значительной мере связано с огромной ролью воды в химии земной коры и с ее химическими свойствами. Вода — химическое соединение, играющее в земной коре совершенно исключительную роль [386], кладет и на геохимическую историю кремния глубокий отпечаток.

Значительная часть всей воды земной коры сосредоточена в гидросфере, но ее количество в других частях земной коры не ничтожно. Следующие числа дают об этом понятие [387]:

вес воды в океанах и морях (без растворенных солей) — $1{,}4 \cdot 10^{18}$ т,

вес воды и льдов суши — $4{,}0 \cdot 10^{15}$ т.

Эти цифры относятся лишь к большей части земной коры.

Масса воды порядка приблизительно 10^{17} т проникает во все твердое вещество биосферы и стратисферы, в самые на вид водонепроницаемые породы. В капельножидком состоянии она занимает все пустоты и трещины, большие и мельчайшие в рыхлых массах, образуя равновесия:

Вода (растворы) → твердое вещество,

расслаиваясь стихийно и закономерно, как показал А. Ф. Лебедев [388], на гигроскопическую, пленчато-волосную и капельножидкую воду.

Самые большие массы воды выделяются, по-видимому, не в этой форме, но проникают в форме волосной воды во все твердое вещество земной коры. В огромном большинстве случаев волосные водные растворы образуют невидную глазу губчатую массу, пронизывающую незаметно для наших органов чувств сплошную твердую массу пород, например кусок какого-нибудь гранита [389].

Но вода идет глубже в области высоких температур, в геосферы метаморфическую и магматическую.

Самые глубокие магмы содержат значительные количества воды в состоянии перегретого пара. Магмы представляют смеси водных растворов кремнеземистых тел, находящиеся под давлением, и расплавленных кремневых и алюмокремневых тел, о которых наши знания крайне незначительны. Такие породы, как гранит, могут выкристаллизовываться только из магм, содержащих около 8% воды по весу (по Горансону).

Каждое вулканическое извержение приносит большое количество глубинной воды в биосферу на земную поверхность. Минеральные источники, сопочные и гейзерные извержения выносят эту воду непрерывно.

На каждом шагу можно убедиться, что минералы глубин земной коры образуются в присутствии воды, часто захватывая ее в свои молекулярные структуры. Минералы пегматитов, слюды и роговые обманки массивных пород, также и многочисленные фреатические минералы кристаллических сланцев содержат в конечном счете миллионы тонн конституционной воды [390].

Однако количество такой воды, как бы оно ни было велико, меньше количества свободной воды во Всемирном океане.

Все количество водорода в земной коре приблизительно соответствует 1%, т. е. весит около $2{,}0-2{,}2\cdot10^{17}$ т; часть этого водорода свободна или связана в водородистых соединениях, как, например, в углеводородах. Но если бы мы даже этот водород не приняли во внимание, а исходили бы из предположения, что весь находящийся в земной коре водород находится только в виде воды, то масса этой воды не превысила бы $1{,}8-2{,}0\cdot10^{18}$ т. Эта масса сравнима с массой водного раствора Всемирного океана, равняющейся $1{,}35-1{,}5\cdot10^{18}$ т. Отсюда следует, что в верхней части земной коры (16 км толщиной), помимо гидросферы, может заключаться самое большее $4{,}5-5\cdot10^{17}$ т чистой воды (растворителя).

Застывшие породы, высушенные при 100°, согласно Ф. Кларку и Г. Вашингтону [391], содержат в среднем 1,15% H_2O, что соответствовало бы массе в $2{,}0-2{,}2\cdot10^{17}$ т. Приблизительно такое же количество воды должно содержаться в метаморфических породах (в виде конституционной воды), в магмах (вода, не сохраняющаяся при их застывании в плутонических породах), также и в водородных, свободных от кислорода соединениях, если их водород перечислить на воду, и т. д.

Исключительно важные выводы, отсюда вытекающие, очевидны.

Вода сосредоточивается в поверхностном слое не всей планеты, но ее внешней области, в земной коре. Бо́льшая часть этой воды

находится в свободном состоянии в виде водного раствора или очень слабо связана с другими химическими соединениями. Несомненно, одни природные водные растворы заключают гораздо больше 75% по весу той воды, которая могла бы вообще находиться в земной коре. Уже чистая вода океана одна соответствует 67,5—83,3% воды, которая заключалась бы в земной коре (при мощности в 16—20 км), если бы весь ее водород находился исключительно в форме воды.

Другой факт не менее важен. Почти весь водород области геохимических круговых процессов, связанной с наличием кислорода, находится в виде воды. Мы мидим, что вода, освобождающаяся при нагревании силикатов и алюмосиликатов (иногда лишь при яркокрасном калении), существовала как таковая в магмах, одновременно являющихся водным раствором и расплавом, переполненных газами. Многие алюмосиликаты и силикаты образуются только во время кристаллизации при затвердевании таких жидких масс, особенно богатых водой; сюда относятся, например, минералы пегматитов и алюмокремнеземные стекла вулканических пород. Мы так мало знаем условия существования алюмокремневых магм, проникнутых водой, находящихся под большим давлением, что едва ли правильно придавать большое значение одно время распространенным воззрениям о том, что вода в этих магмах диссоциирована на свободные водород и кислород (гремучий газ). Присутствие в газах вулканов H_2, H_2S, HCl можно было бы считать указанием на такое разложение, но, с другой стороны, все указания на ювенильный свободный кислород вулканических выделений сомнительны [392].

Исключительное значение воды в свободных водных растворах уже с давних времен обратило внимание ученых и философов на соотношение в земной коре между такой водой и водой связанной, входящей в соединения физические (например, гигроскопическая вода) или химические. В этих представлениях солевой состав природных растворов не учитывался.

Нужно принять, что *связанная* вода имеет сейчас второстепенное значение в структуре верхней части планеты. Если бы вся вода биосферы перешла в связанное состояние, то жизнь на земной поверхности уничтожилась бы. Древние построения, постоянно вновь возникающие, предсказывают нашей планете подобный конец. Уже великий ученый и философ Эммануил Кант [393] более 170 лет назад допускал возможность такой судьбы нашей планеты; он полагал, что в результате медленных постоянно идущих процессов сглаживания на нашей планете — денудации — наконец будет достигнуто состояние, когда все неровности земной поверхности исчезнут, а вода вступит в соединения физические или химические.

На современном языке идея Канта соответствует одновременному проявлению двух различных геологических явлений: 1) образованию для всех континентов единой устойчивой поверхности (пенеплены) и 2) химическому или физическому поглощению

всей воды, находившейся в свободном состоянии. Та же идея входит в некоторые новые космогонии, как, например, в космогонию П. Лоуэлля [394]; он основывает свои представления на наблюдении поверхности других планет, в частности Марса, которую он (на основании представлений де Лапласа) считает более древней планетой, достигшей уже тех стадий, к которым в свое время придет и наша Земля. По его мнению, с ходом времени количество свободной воды на земной поверхности уменьшается. Земля медленно высыхает и отдает одновременно часть своих газов в небесное пространство.

В этих представлениях смешаны глубоко различные процессы, наблюдаемые в истории воды. С одной стороны, вода принимает участие в бесконечном числе геохимических *круговых* процессов, первичных или вторичных, с другой стороны, она может вступить в *необратимые* химические реакции; эти последние, правда, еще очень мало изучены. Однако такие процессы действительно существуют, например в верхних частях нашей планеты. Когда частицы воды попадают в стратосферу, то они могут выходить из геохимических круговых процессов и в них не возвращаться.

В многочисленных геохимических круговых процессах вода играет большую роль. Мы это, например, видели для марганца, вадозные минералы которого очень часто дают гидраты, между тем как фреатические и ювенильные минералы являются безводными. Аналогичное наблюдается для многих других химических элементов, для их первичных круговых процессов. Первичные, как и вторичные, геохимические круговые процессы, однако, не могут вызвать явлений планетного высыхания, так как они все вновь повторяются. Количество воды, вступающее в соединения, всегда компенсируется той же массой, которая освобождается в другой части кругового процесса в свободном состоянии. Каждый геохимический круговой процесс образован рядом устойчивых равновесий, в конце концов возвращающихся в первоначальное состояние. Таким образом, количество воды, находящейся в соединении, как и капельно-жидкой воды в водном растворе, должно оставаться приблизительно равным.

Геологическое изучение больших движений, совершаемых океанами на земной поверхности,— трансгрессий морей и эвстатических движений (по Э. Зюссу) [395] — в течение геологического времени, начиная от альгонкской эры до наших дней, приводит к обратимым процессам. И этому выводу не противоречат новейшие представления о перемещении океанов и суши, нередко отличные от идей Зюсса.

По-видимому, количество соленой морской воды остается более или менее неизменным в течение сотен миллионов лет. Мы наблюдаем лишь временные смещения воды, сопровождаемые изменением уровня моря, грандиозные колебания — переливания на поверхности биосферы единой жидкой массы, всегда одинаковой.

Ярко выраженные в геологическом времени трансгрессии и регрессии моря на территории Европейской части Союза, впервые

выявленные А. П. Карпинским [396], и общее учение о трансгрессиях морей, выработанное Э. Зюссом, вполне отвечают представлению о неизменности *массы* воды в земной коре в геологическом времени — ее геологической вечности [397].

Моря, вновь образующиеся при трансгрессиях, представляют как бы всплески Всемирного океана, масса которого неизменна и место которого в механизме планеты также неизменно, так как строение всей земной коры под океаном резко отличается от ее состояния под континентами. Земная кора резко диссимметрична [398].

Зюсс не исключал возможности *увеличения* массы воды на земной поверхности. Он предполагал существование постоянного притока на земную поверхность новой, ювенильной воды из глубин Земли, всей планеты, через вулканы и минеральные источники [399]. Но термы и вулканы, так же как кремнеалюминиевые магмы,— поверхностные явления нашей планеты, они никоим образом не переходят за пределы земной коры, даже ее более наружной оболочки — литосферы. Вода, возвращающаяся этим путем на земную поверхность, ювенильна только с точки зрения той термодинамической оболочки, из которой она выходит, в действительности она принимает участие в геохимическом круговом процессе. Она в конце концов в значительной части атмосферного происхождения.

Даже идея Э. Зюсса [400] о «панталассе» — об единой сплошной гидросфере — в сущности не противоречит постоянству массы воды на поверхности нашей планеты и даже постоянству массы воды в океане.

Таким образом, количество свободной воды неизменно в течение геологического времени, подвергается лишь вековым колебаниям, которые опять компенсируются. Р. Дэли в недавних очень интересных работах указал на подобные колебания поверхности моря и объема Всемирного океана, которые находятся в зависимости от состояния материкового льда со времени последнего ледникового периода, плейстоцена, конец которого мы переживаем. В период оттаивания уровень океана повышается, по мере же увеличения оледенения — опускается. Здесь идет речь, однако, только об изменении весового соотношения жидкой и твердой фаз воды [401].

Среднее количество общей массы воды этим не затрагивается. Мы наблюдаем здесь явление, общее для всех постоянных динамических равновесий. Подобно массе кислорода, масса воды есть характерная постоянная нашей планеты.

Это значит, что в пределах геологического знания (т. е. в пределах геологического времени) не могут происходить процессы, которые бы шли в направлении, противоположном сохранению природных водных растворов нерушимой, ибо «высыхание» воды старых философов и новых философствующих ученых неизбежно предполагает допущение планетной *катастрофы,* т. е. прекращение геологических процессов.

Земная кора, и очевидно и сама Земля, не есть инертное место в космосе не связанных между собой явлений: она является своеобразным механизмом, обладает известной организованностью, которую мы только что начинаем вскрывать [401a].

Возможно, что катастрофа, т. е. резкое прекращение той планеты, которую мы научно изучаем, может иметь место в планетном бытии, но она не может быть постулируема, исходя из гипотез, основанных на недостаточно глубоком знании фактов: такая гипотеза должна исходить из точно установленных эмпирических фактов и обобщений.

Не так построена идея о высыхании планеты.

Постоянство количества воды, т. е. водных природных растворов в сущности, является основной чертой планетного строения, определяющего ее геохимию.

Оно определяет ее прежде всего потому, что в земной коре масса водных растворов и водных паров — масса воды — является не только постоянной, геологически вечной, но она является *единым связанным целым.* Я буду его называть *водным равновесием земной коры.*

В земной коре *нет уединенных,* материально не связанных с единой земной водной массой, *водных растворов.* Если бы даже такие массы на короткое время и существовали, они в геологическом делении неизбежно, рано ли поздно ли, вошли бы в единую массу, и этот процесс, как все в природе, закономерен, т. е. охватывается научной мыслью.

Все водные растворы планеты от стратосферы наверху и до магмосферы внизу представляют единое равновесие, чрезвычайно сложное, но очевидно закономерное. Механизм связи создается, с одной стороны, упругостью водяных паров, т. е. равновесием:

$$\text{Природные воды} \rightleftarrows \text{природные газы},$$

и, с другой стороны, волосными силами равновесия:

$$\text{Природные воды} \rightleftarrows \text{твердое вещество земной коры},$$

ибо все твердое вещество земной коры проникнуто, как губка, тончайшей сетью волосных водных растворов, образующихся и восстанавливающихся стихийно и неотвратимо [401b].

Это единое по массе и структуре геологически вечное водное равновесие земной коры определяет всю миграцию химических элементов в земной коре двояким образом. Во-первых, оно разделяет химические элементы резко на две группы — на *элементы гидрогенические,* которые входят в водное равновесие земной коры, и на *элементы пирогенические,* которые в это равновесие не входят [401c]. Во-вторых, оно создает среду, необходимую для жизни, основное равновесие жизни:

$$\begin{array}{ccc} \text{Природные воды} & & \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ \text{природные газы} & \rightleftarrows & \text{живое вещество} \end{array}$$ [401d].

Чрезвычайно характерно, что большая группа химических элементов не входит в водное равновесие земной коры. Это следующие 30 химических элементов:

I. 21 Sc^x.

II. 39 Y^x, 40 Zr, 41 Nb, 44 Ru, 45 Rh, 46 Pd^x.

III. 57 La, 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 Il, 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tu, 70 Yb, 71 Lu, 72 Hf, 73 Ta, 76 Os, 77 Ir, 78 Pt^x.

IV. 89 Ac^x, 90 Th, 91 Pa.

Из этих 30 элементов элементы, обозначенные (x), участвуют в водных растворах в небольшом (меньшем?) числе своих атомов. Для элементов № 43, Re, № 85 и № 87 нельзя сейчас сделать никаких заключений.

Существование пирогенических элементов является геохимическим эмпирическим обобщением, основанным на наблюдении природных явлений. Эти элементы не дают ни одного минерала или не входят в изоморфную смесь ни одного из минералов, выделяющихся из каких бы то ни было водных растворов. В то же самое время они не определены химическим анализом ни в одном природном водном растворе в количествах, бо́льших состояния их рассеяния. Так как в состоянии рассеяния они должны проникать в водные растворы и мы не знаем точных размеров рассеяния, для каждого элемента различного, то можно взять как признак растворения, а не рассеяния, количественное определение их по крайней мере в двух разных декадах состава раствора [401e].

Мы знаем, что все эти элементы легко дают соединения и выделяются в виде изоморфных примесей из водных растворов наших лабораторий чрезвычайно легко и что они ничем не отличимы в этом отношении от других химических элементов. Поэтому можно было бы думать, что это явление геохимическое, а не химическое, что оно связано с земной корой, а не с характером атомов.

Однако это не может еще считаться установленным [401f].

Очевидно, для того, чтобы нарушить это основное разделение химических элементов на две группы, гидрогенических и пирогенических, должно иметь место какое-нибудь такое проявление энергии, которое несравнимо более мощно, чем «высыхание» планеты. Высыхание планеты не может вызывать таких огромных следствий, и, очевидно, представление этого рода требует прежде всего углубленного логического анализа: правильно ли оно? Мне кажется, оно основано на недоразумении. Оно всецело основано на ложных посылках: во-первых, на допущении существования в земной коре физически и химически чистой воды, заключенной, во-вторых, в инертную, с ней не связанную и от нее не зависимую среду. Для такого механизма можно допускать такие посылки. Но они нереальны в окружающей природе, ибо в природе нет физически и химически чистой воды, а есть только водные растворы, и эти водные растворы отделимы только в воображении от окружающей их среды.

Те же самые заключения приходится делать о гипотезе высыхания Земли и в аспекте его последствий для жизни — неизбежного при этом прекращения последней.

При этом допущении забывается, что, во-первых, живое вещество необходимо для существования основных первичных геохимических круговых процессов химических элементов, постоянно возобновляющихся и возвращающихся к исходному состоянию, и, во-вторых, что живое вещество собирает в земной коре солнечную энергию и этим путем изменяет геохимические процессы глубоких геосфер земной коры.

Высыхание планеты, разрушая эти функции жизни, не может являться состоянием равновесия планеты. Оно ему противоречит [402].

В биологии начинает проявляться очень интересное течение мыслей, выраженное с большой яркостью и глубиной американским физиологом Л. Гендерсоном. Он не только доказал неразрывную связь воды с проявлениями жизни, но установил, что среди бесчисленных известных химических соединений положение воды исключительное. Это соединение в силу своих физических и химических свойств наиболее благоприятное существованию жизни. Ни одно из известных химических соединений не может с этой точки зрения даже издалека быть сравниваемо с водой [403]. Одна вода благодаря своим свойствам возможна для сохранения жизни. Мы здесь в новой форме наблюдаем как бы возрождение старых геологических идей первой половины XIX в.,— идей о всеобщей гармонии в природе, идей о порядке, не являющемся результатом случая.

«В мире,— пишет Л. Гендерсон,— как его описывает современная наука, живет организм, определенно приспособленный к прилаженной ему среде, главной и первенствующей частью которой является вода» [404]. «Вода сама по себе, какой она создана космической эволюцией, прилажена ко всем явлениям жизни, и ее прилаженность не менее удивительна и многостороння, чем прилаженность организма, достигнутая его приспособлением в течение всей органической эволюции» [405].

Это, однако, не телеология. Это скорее эмпирическое обобщение, факт огромной важности для изучения и понимания жизни, указание на то, что биосфера не есть независимое от жизни скопление косной материи, но проявление сложной, закономерной организованности [406].

Объяснение организованности, т. е. существования равновесия:

$$\text{Организм} \rightleftarrows \text{вода в биосфере},$$

отсутствует.

Его надо искать далеко в глуби геологического времени [407], может быть, корни мыслимо искать в *атомном строении* земной коры.

7. Коллоиды в земной коре

Часто думают, что вода необходима для жизни ввиду ее необходимоти для образования коллоидов, потребных для процессов жизни.

Без воды нет коллоидов, без коллоидов нет жизни. В силу преувеличения, столь свойственного человеческой мысли, начинают искать в коллоидном состоянии материи разгадку жизни [408].

Но коллоидное состояние материи — не исключительная принадлежность жизни. Это скорее характерное состояние верхней термодинамической геосферы, всей ее материи, не только соединений водорода, кислорода, азота, углерода, необходимых для жизни, но и в не меньшей степени соединений кремния. И эти кремневые коллоиды гораздо более распространены и находятся в бо́льших количествах в земной коре, чем коллоиды живого вещества [409] Указывая на то, что жизнь и жизненные процессы сосредоточены в коллоидальных системах, мы только констатируем, что жизнь проявляется в верхних областях земной коры, в которых коллоидальные системы устойчивы,— в коре выветривания, в биосфере.

На значение коллоидов в земной коре было указано ранее выявления химиками их природы. Представление о коллоидальном состоянии материи вошло в научную мысль в 1860-х годах после работы итальянца Ф. Сельми [410] и шотландца Т. Грэхама [411]. Позже нашли, что отдельные ученые, как Бодримон [412], имели ясное о нем представление многие годы раньше.

Коллоидальные твердые — аморфные — минералы как особые, отличные от тел кристаллических, тела были отмечены еще раньше, в начале XIX в. Н. Фуксом [413].

Несколько позже И. Брейтгаупт [414] в Фрейберге (в Саксонии), один из крупнейших минералогов того времени, доказал, что это всегда минералы земной поверхности, теперь скажем — биосферы, вадозные минералы, как мы говорим.

Его старинные работы, содержащие много интересных, не охваченных и посейчас научной мыслью наблюдений, долго оставались незамеченными. Лишь в XX в. молодой австрийский ученый Ф. Корню [415], столь преждевременно утраченный для науки, понял всю их важность и ввел эти минералогические наблюдения в рамки новой науки о коллоидах.

Он первый доказал, что коллоидные минералы характеризуют кору выветривания и не встречаются ни среди фреатических, ни среди ювенильных минералов. Они устойчивы лишь в биосфере.

Наши сведения о коллоидах еще очень шатки, тогда как литература, им посвященная, огромна. С начала XX в. коллоиды обратили на себя усиленное внимание. Но полученные результаты не соответствуют продеданной работе. Даже принципы, положенные в основу объяснений, не являются бесспорными.

Многочисленные попытки отнести их к химическим процессам остались тщетными. Несомненно, что коллоиды можно рассматривать как состояния вещества, промежуточные между механиче-

скими мутями в жидкостях и жидкими растворами. В коллоидах мы видим проявление свойств более мелких частиц материи, чем во взмученности видимой глазом пыли, и более крупные, чем ионы и молекулы растворов. Но между ними есть все переходы. Коллоиды — это дисперсные системы, элементы которых (зерна-мицеллы) отвечают размерам, превышающим размеры молекул ($n \cdot 10^{-7}$ см) [416]. Чем ближе размеры мицелл к размерам молекул, тем ближе между собою свойства водных коллоидов (водных мутей, содержащих частицы таких размеров) и водных растворов. Чем больше размеры мицелл, тем ближе они к механическим, взмученным водам (10^{-4} см и еще больше).

В природе мы почти всегда встречаем водные коллоидные растворы, также и водные мути и молекулярные растворы. Коллоидные системы всегда неустойчивы, они со временем постепенно теряют свою воду и превращаются в аморфные, иногда совсем безводные гели.

Было показано, что в химически чистых соединениях мельчайшие мицеллы всегда имеют кристаллическое сложение.

Водные коллоиды могут образоваться только в случае полной нерастворимости в воде вещества их мицелл.

8. Вода и кремнезем

Уже со времен Фукса и Брейтгаупта обратили на себя внимание природные водные коллоиды кремнезема; искусственные кремневые коллоиды были выдвинуты позже работами Грэхама. Но их природа нам становится ясной лишь теперь.

Только недавно Р. Шварц [417], В. Бильтц [418] и их сотрудники смогли с уверенностью доказать существование определенных гидратов кремнезема определенной формулы кремневых кислот. Этим суживается общность утверждения Ле Шателье [419] о коллоидальном характере гидратов кремнезема и его утверждение, что в них окись кремния встречается исключительно в виде мицелл кварца (SiO_2). Среди природных тел кристаллические кремневые кислоты, аналогичные синтетически полученным, до сих пор еще не наблюдались [420]. Для природных, содержащих воду, коллоидов кремнезема нахождение в них кремния в виде мицелл (SiO_2) не опровергнуто этими новыми работами.

Природные коллоидальные тела этого рода очень распространены в природе, они известны под именем *опалов*. Они образуют в верхних частях земной коры иногда огромные слои, целые горы. Их образование прямо или косвенно связано с распадением кремневых солей.

Принимая во внимание такие условия их образования в природе и также образования аналогичных продуктов в наших лабораториях, мы должны были бы ожидать выпадения кислот — гидратов кремнезема. Вместо этого выпадают коллоиды, вода которых не имеет свойств гидратной воды.

В биосфере выпадение опалов или коллоидальных их раство-

ров происходит в огромном масштабе при выветривании силикатов. Главным деятелем является углекислота; она поглощается при этом из воздуха или из водных растворов. Этот процесс имеет первостепенное значение в истории углерода.

Для выпадающих при этом гелей и золей кремнезема характерны два явления: 1) их состав изменчив и 2) он сильно меняется в зависимости от физических условий среды или характера химических реакций их образования.

Существует огромное количество разновидностей опалов — все переходы от бедных водой (1—2% и меньше) твердых опалов до жидких водных коллоидальных «растворов» кремнезема. Всегда образуются тела типа $SiO_2 \cdot nH_2O$, в которых SiO_2 отвечает кварцу. Хотя мицеллы (SiO_2) геля отвечают кварцу[421], их свойства не будут совпадать с известными нам свойствами кристаллов кварца. Они гораздо ближе к свойствам халцедона, чем кварца, так как у них выступают на первое место не свойства кристаллических решеток, а свойства поверхностных слоев.

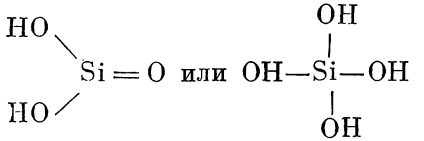
Очевидно, совокупности таких тесно проникнутых водой мицелл дают физико-химические системы, свойства которых резко отличны от тончайших срастаний мельчайших кварцевых кристаллов. Строение опалов из таких систем, по крайней мере для большинства их, представляется несомненным[422].

В растворенном состоянии, не в опалах, кремнезем в обычных лабораторных опытах не дает ионов SiO_3^{--}, а образует слабые золи с мицеллами (SiO_2), особенно когда концентрация кремнезема увеличивается.

Но для бедных кремнеземом природных пресных вод, судя по работам Диэнера[423] и других, надо допустить широкое распространение ионов SiO_3^{--} и даже ионов $HSiO_3^-$.

По-видимому, в тесной связи с таким химическим характером кремнезема стоит неустойчивость его солей в биосфере в присутствии воды, кислорода и углекислоты.

В биосфере силикаты неустойчивы, постепенно исчезают и заменяются карбонатами, сульфатами, хлоридами и т. д. Кремнезем так или иначе выпадает всегда в свободном состоянии то в форме кристаллов кварца, халцедона, то их гелей или золей. Это не гидролиз, как иногда указывают[424]. Коллоиды не являются атомными структурами, соответствующими молекулам или ионам. Силы, действующие в этих строениях,— волосные, аналогичные наблюдаемым в явлениях прилипания и поглощения. С химической точки зрения обычная полная нерастворимость кремнезема в воде и легкое образование им коллоидальных состояний с водой доказывают, что группировки, часто указываемые в учебниках химии,



в природе не существует.

Единственная вадозная устойчивая форма для окиси кремния — это кварц — свободный ангидрид. Остальные вадозные минералы кремнезема — халцедон, кварцин и т. д.— принадлежат к одной с ним полиморфной группе, отвечают той же, как и кварц, пространственной кристаллической решетке.

9. Вода и окислы железа и алюминия

Совершенно иначе относятся к воде *комплексные* кислотные ангидриды, алюмокремневые и феррикремневые. Это отличие, вероятно, связано с тем значением, какое имеют входящие в их состав окиси железа и окиси алюминия. Их свойства, а не кремнезема, обычно резко сказываются в свойствах алюмо- и феррисиликатов. Эти окиси совершенно иначе относятся к воде, чем кремнезем.

Мы имеем для них в земной коре и коллоидальные системы и настоящие гидраты.

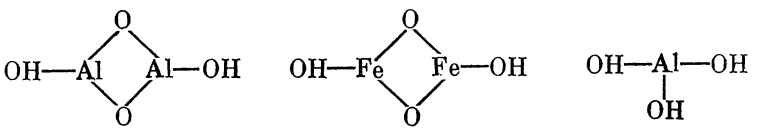
В коллоидальных системах, по-видимому, всегда для железа мицеллы состоят из гидратов. Условия образования чистых гидратов или их коллоидов неизвестны с достаточной точностью. По-видимому, однако, реакция определяется температурой и, быть может, химическим составом среды.

Алюминий дает два кристаллических гидрата: диаспор $Al_2O_2(OH)_2$ и гидраргиллит $Al(OH)_3$. При определенных земных условиях в среде, богатой водой, гидраргиллит является самым устойчивым соединением алюминия в биосфере[425] Обычно, однако, такими телами являются коллоидальные алюмокремниевые гидраты.

Для железа в биосфере устойчивы не кристаллические, а коллоидальные гидраты. Из кристаллических гидратов нам пока и в природе и в лаборатории известна одна полиморфная группа гетита $FeO(OH)$. Это было доказано сперва Е. Позняком, а затем подтверждено дальнейшими работами[426].

Тот же самый гидрат входит в состав водных коллоидов гидроокиси железа.

Таким образом, возможны следующие молекулярные группы:



Одновременно с кристаллическими гидратами в природе чрезвычайно распространены коллоидальные их выделения, причем для железа устойчивой формой в биосфере является один из таких коллоидальных (аморфных) гидратов — лимонит, или бурый железняк. Он скопляется иногда в огромных массах, дает руды, и почти все соединения железа в среде, богатой водой,

него в конце концов в биосфере переходят. Мы видели значение его образования в истории марганца. Химические анализы дают очень часто ему формулу, отвечающую составу $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, которую долго рассматривали как гидрат $Fe_4O_3(OH)_6$. Однако приходится считать лимонит за тело, аналогичное опалам, состава $2Fe_2O_2(OH)_2 \cdot H_2O$.

Вполне возможно, что часть лимонитов окажется действительно водным соединением генита этой формулы, а не коллоидом. Это, по крайней мере, вероятно для кристаллических разностей лимонита, физические свойства которых (правда, плохо изученные) отвечают телам группы гетита. Возможно, что вода частью растворяется в кристаллической решетке гетита. Если существуют тела состава $Fe_2O_2(OH)_2 \cdot pH_2O$, то, может быть, они являются и мицеллами коллоидальных разностей. Как бы то ни было, характерно отсутствие для железа даже синтетических гидратов другого состава, чем $Fe_2O_2(OH)_2$ (группа гетита).

Коллоиды гидратов железа образуются легко,— они все переходят неизменно (в биосфере) в гетиты или кристаллические «лимониты».

Для глинозема в его коллоидах характер мицелл еще неясен. Может быть, они не отвечают гидрату $Al(OH)_3$ (группы гидраргиллита).

Для алюминия существование коллоидальных форм также доказано изучением их физико-химических свойств [427].

10. Алюмокремневые гидраты. Глины

Алюмокремневые ангидриды по своему отношению к воде ближе к окиси алюминия, чем к кремнезему. Существует несколько рядов алюмокремневых гидратов, химически отвечающих разным сложным кислотам.

Наиболее простыми будут двуосновные кислоты с двумя гидроксильными группами. Два ряда таких кислот сейчас более известны, но один из них не встречен в ясной форме в чистом виде — он более беден кремнеземом и отвечает ангидриду Al_2SiO_5. Он часто связан с галоид-ангидридами и бороалюмокремневыми кислотами, может быть, в изоморфной смеси.

В кристаллическом состоянии он дает прозрачные минералы, твердые, с большим показателем преломления. Сюда, например, относятся топаз, изморфная смесь кислоты $H_2Al_2SiO_6$ и оксифтористого ангидрида $Al_2SiO_4F_2$ или *зуниит*, гидрат, более богатый водой, содержащий Cl и F [428].

Гораздо большее значение имеет другой ряд гидратов, богатых кремнеземом. Это одна из самых важных групп в истории кремния, алюминия, водорода, кислорода. Эта группа захватывает бо́льшую часть или даже все *глины, которые, таким образом, должны быть рассматриваемы как свободные алюмокремневые кислоты.*

В кристаллическом состоянии — это мягкие минералы, мелкие кристаллы, тоненькие гексагональные пластинки, своими физическими и кристаллографическими свойствами напоминающие белую слюду, например каолин ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$).

В коллоидальном состоянии такие глины дают часто пластические, иногда землистые массы. Я буду называть *каолиновыми глинами* чистые минералы определенного химического состава, в котором всегда можно химически отличить группу элементов $H_2Al_2Si_2O_8$. Обычная глина почти всегда ее содержит, хотя, к сожалению, геологи называют иногда глиной тела определенной *физической* (а не химической) структуры — мягкие, землистые вещества, пластичные во влажном состоянии, которые состоят не только из каолиновых глин, но из различных других мельчайших минералов, близких по физическим свойствам, трудно отличимых без специального исследования от каолиновых глин [429]. Возможно, что существуют глины, содержащие алюмокремневые гидраты иного, не каолинового строения [430].

Формула каолиновых глин может быть представлена в общей форме как:

$$H_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n} \cdot q\,H_2O,$$

где q иногда равно 0, n обычно равно 0, 2, 4.

Среди кристаллических каолиновых глин нам известны:

$H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$	каолиниты
$H_2Al_2Si_4O_{12}$.	пирофиллит
$H_2Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$	термьерит [431]

Из указанного раньше отношения к воде окиси алюминия и окиси кремния следует, что гидроксильные группы (OH) в алюмокремневых гидратах связаны с атомами алюминия, а не с атомами кремния.

В минералах, отвечающих глинам, должна находиться группировка Al — OH, а не Si — OH, так как они образуются при тех же условиях, как и алюминиевые гидраты (содержащие группу Al — OH), а между тем опалы, как мы видели, представляют коллоидные системы мицелл кварца в воде, не имеющих группировок Si — OH.

Каолиновые глины еще до сих пор часто рассматриваются в учебниках химии и минералогии как кислые кремнекислые соли алюминия.

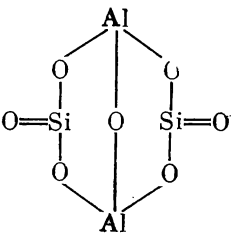
Я оставляю все такие представления в стороне и не буду с ними считаться, так как полагаю, что они противоречат всему нашему знанию химии и минералогии кремневых и алюминиевых соединений и геохимии алюминия и кремния.

Еще недавно мне пришлось коснуться этого вопроса в общей форме [432].

Данные химии алюмосиликатов и истории этих тел в земной коре дают основание придавать каолиновым глинам и всем их

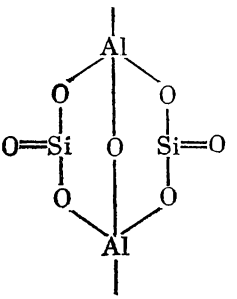
производным одно и то же строение, в котором характерно нахождение одного и того же прочного кольцевого ядра *атомов*. Существование этого комплекса выявляется не только путем изучения химических и минералогических данных — оно может сейчас быть выведено и из рентгенограмм, из данных кристаллохимии [433]. Эмпирическая формула этого общего всем этим телам комплекса, сохраняющегося в огромном количестве химических реакций, выражается как $Al_2Si_2O_7$.

Неизменность и устойчивость этого тела, как увидим, известного и в свободном состоянии и обладающего очень своеобразными физическими свойствами, лучше всего могла быть объяснена гипотезой, что оно обладает в мельчайших своих проявлениях замкнутой, кольцевой формой. Я придал ему формулу [434]:



Эта формула выдвигала три положения: 1) все кислороды ангидрида соединены с атомами Al и Si, 2) Al и Si не связаны непосредственно — связаны через кислород, 3) кислород или отвечающие ему группы гидроксила в каолиновой кислоте соединены с атомами алюминия, а не кремния.

Позже изучение химических свойств сложных гидратов этого комплекса, которому я придал название *каолинового* (раньше — слюдяного) *ядра*, заставило меня признать, что Al имеет лишнюю, в смысле Вернера, четвертую валентность и формула каолинового ядра может быть выражена [435]:



Таким образом, для каолинового ядра характерно, что кислотная функция резче выражена для атомов алюминия, чем кремния; с алюминием соединены гидроксильные группы и заменяющие водород гидроксила металлы.

В то же самое время с атомами кремния (через кислород) происходит присоединение к первичному каолиновому ядру лишних атомов кремния, отвечающих *сложным каолиновым ядрам* $Al_2Si_{n+2}O_{7+2n}$.

Каолиновые ядра могут соединяться друг с другом, давая нового рода сложные образования — наподобие кольцевых органических соединений (например, в ароматическом ряду). Соединение идет через кислородные атомы, связанные с кремнием.

Создание кристаллохимии алюмосиликатов и те успехи, которые для их рентгенометрического исследования достигнуты за последние годы, с 1929 г., позволяют сейчас более конкретно выявить строение каолинового ядра в твердых массах — в кристаллах, в каких оно проявляется в окружающей нас природе, в земной коре.

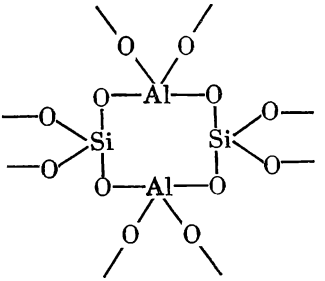
Эти независимым образом полученные, в значительной мере эмпирические данные находятся в полном соответствии с каолиновым ядром и позволяют углубить его понимание.

В кристаллах алюмосиликатов каолинового строения чрезвычайно характерно существование групп (AlO_4) и (SiO_4) одинаковой химической функции, где и для Si и для Al надо принять четыре валентности. Эти группы выявляются при расшифровке рентгенограмм, ибо охватывают *ближайшие* к атомам кремния и алюминия атомы. Такими всегда будут четыре атома кислорода.

Кремний и алюминий соединены только с атомами кислорода: нет других атомов, к ним более близких. Больше того, в алюмосиликатах каолинового строения все или бóльшая часть (в продуктах присоединения) атомов кислорода с ними соединены.

Каолиновое ядро, конечно в тех безграничных структурах, которые представляют собой твердые однородные кристаллические решетки, не может иметь ограниченных контуров — границ, однако оно резко выделяется в их строении тем, что между Al, Si и O нет никаких посторонних атомов. Они образуют сплошную губчатую массу, в трубчатых пустотах которой располагаются атомы других элементов. По объему в этой основной ядерной части кристалла преобладает кислород, объем которого составляет 82,28—84,34% объема каолинового ядра [436]. Радиусы пространства, занятого атомами кислорода, алюминия и кремния, предположенного для атома шаровым, соответственно равняются в ангстремах: O — 1,32 (1,40 Р); Al — 0,57 (0,50 Р); Si — 0,39 (0,41 Р) [437].

При таком строении каолинового ядра, как оно выделяется в пространстве, занятом кристаллом, который получается в результате химических реакций, количество атомов кислорода, непосредственно соединенных с атомом Al и двумя атомами кремния тела $Al_2Si_2O_7$, равняется 12 и схематически может быть представлено в следующей форме (где радиусы-векторы химических сил, связующих атомы, могут не лежать в одной плоскости):



$= Al_2Si_2O_{12}$

Можно рассматривать эту структуру из 16 атомов как *насыщенное* состояние каолинового ядра. Оно ($Al_2Si_2O_{12}$) выявляется в кристаллических однородных пространственных решетках, тогда как в форме молекул или мицелл могут существовать осколки этого насыщенного состояния в форме $Al_2Si_2O_7 + aq$, так как каолиновое ядро способно растворяться в воде или давать в ней тонкие золи. Химически оно очень активно: имеет явно характер ненасыщенного химического соединения [438].

Образование и существование каолиновых ядер имеет основное значение в геохимических процессах, в истории кремния и алюминия.

Если мы допустим, что глины являются *сложными кислотами*, что вытекает из соображений, связанных не только с природными процессами,— вся история кремния и алюминия в земной коре может быть представлена в виде единого процесса.

Металлические силикаты и алюмосиликаты, устойчивые в глубинах земной коры, на поверхности ее превращаются в соли других кислот, прежде всего в карбонаты, очень стойкие в среде биосферы. Освободившиеся при этом их кремнеземистые и глиноземистые части, соединяясь с водой, дают гидратные соединения: гидраты и коллоиды окиси алюминия (бокситы, гидраргиллиты, алюминиевые латериты), коллоиды кремнезема (опалы), гидраты сложных алюмокремневых ангидридов и их коллоиды (каолиновые глины). Таким образом, в результате действия воды, угольной кислоты и жизни все соединения кремнезема и глинозема с ходом времени разлагаются на земной поверхности — в биосфере. Они теряют окислы своих металлов, давая карбонаты и другие соли; они заменяют входившие в их состав окиси водой. Образование при этом карбонатов, *карбонатизация* — обмен SiO_2 на CO_2 в их соединениях — один из самых важных процессов в механизме биосферы и в истории углерода. Он поглощает огромные количества угольной кислоты из атмосферы и определяет геохимические циклы углекислоты. Его значение видно, например, из того факта, что метрический куб ортоклаза ($K_2Al_2Si_6O_{16}$) или альбита ($Na_2Al_2Si_6O_{16}$) для превращения в каолин ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) поглощает 200 кг CO_2 и что слой каолина в 100 м требует для своего образования массу этого газа, в 4,2 раза превы-

шающую общую массу всей угольной кислоты, существующей в данное время в атмосфере [439]. Представление о каолиновых глинах как о кислых солях кремнезема, недавно господствовавшее, не дает единого представления о каолинизации, могущего заменить единое химическое объяснение множества разнообразных процессов, сюда относящихся, которое так просто дается теорией каолиновых комплексов.

Согласно этой теории, кристаллические каолиновые глины могут быть в чистом виде выражены следующими формулами:

$\left.\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\rangle Al_2Si_2O_6$ Каолиновая кислота, в чистом виде не известная в природе и встречающаяся в виде разных каолинов $H_6Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$[440] и соединенных с водой ангидридов — $Al_2Si_2O_7 \cdot aq$

$\left.\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\rangle Al_2Si_4O_{10}$ Пирофиллит

В этих телах всегда находится каолиновое ядро.

Коллоидальные формы каолиновых глин гораздо более распространены, чем их кристаллические разности. Они образуются процессами выветривания в биосфере и являются господствующими в почвах наших климатов, они образуются в областях, богатых «гуминовыми кислотами», в болотах, в подпочвах, в области верховодок — грунтовых вод и т. д. Строение этих коллоидов не во всех случаях известно. Это, несомненно, алюмокремневые тела и, по-видимому, их мицеллы; в большинстве случаев они образованы из мельчайших кристалликов алюмокремневых гидратов, например $H_2Al_2Si_2O_8$ (или $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ — каолинит и др.), в галлуазитах ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$ — приблизительно).

Возможно, однако, что существуют еще коллоиды другого строения, типа $Al_2Si_2O_7 + H_2O$, где мицеллы образованы из алюмокремнистых *ангидридов*. По-видимому, такие тела могут давать леверрьериты и их аналоги; о них раньше вкратце упоминалось.

Каолиновые глины играют большую роль в строении верхней геосферы земного шара. Мы их всюду встречаем в верхних слоях земной коры: в глинах, в конгломератах, в сланцах, в почвах и в непосредственно над ними лежащих подпочвах, а также и в лёссе. Они всюду находятся в изобилии, часто образуя главную часть осадочных пород. Они собираются в моренах ледников, на дне озер, в болотах, в дельтах рек. Они образуют илы дна океанических глубин и покрывают в еще больших количествах просторы континентов. Из них состоят мощные отложения последних оледенений Евразии, Северной Америки, также и Гренландии. Из состава осадочных пород, по Ф. Кларку, следует, что количество каолиновых глин не может превышать 1% общей массы земной коры.

Однако эти определения, по-видимому, слишком низки [441]. Ф. Кларк и другие американские ученые, как, например,

Ч. К. Ван-Хайз[442], занимавшиеся этими же вопросами, несомненно, недооценивали количества глин, принимая во внимание в своих вычислениях лишь физико-географические условия *Северной Америки.*

Осадочные слои Евразии, Русского плато и Сибири дают совершенно иную картину. Можно заключить из определений В. Н. Чирвинского[443], основанных на исследованиях и идеях П. Я. Армашевского, что количество каолиновых глин гораздо больше, нежели это предполагали Ф. Кларк и Ч. К. Ван-Хайз.

В. Н. Чирвинский получил для серии пород, слагающих земную кору под Киевом (400 м), около 14,3% каолиновых глин.

Но для наших выводов более общие данные Ф. Кларка и Ч. К. Ван-Хайза достаточны. Они уже показывают порядок рассматриваемых явлений. Общее количество каолиновых глин по весу дает массы того же порядка (и, вероятно, их превосходит), как массы всего земного водорода, входящего в состав воды, или всего живого вещества биосферы. Их масса несравненно больше массы всех руд тяжелых металлов, за исключением, может быть, железа. Значение процесса образования глин, несомненно, велико с точки зрения теплового режима Земли.

Алюмосиликаты каолинового строения содержат в своей молекуле эндотермическое каолиновое ядро, хотя надо думать, что при их образовании выделяется тепло. При сложных процессах во время их полного распада на земной поверхности происходит освобождение тепла, количество которого не ничтожно.

В среднем превращение (гранитной) породы в глины сопровождается выделением 120 кал на 1 г[444]. Дело идет об огромном количестве тепла, большей частью отвечающем образованию каолиновых глин. Это все реакции, происходящие в биосфере, часто на поверхности. Идущие в обратном направлении сложные химические процессы начинаются уже на небольших глубинах. Каолиновые глины здесь дают новые соединения и поглощают тепло. Вероятно, здесь существует равновесие: поглощается и выделяется приблизительно одно и то же количество калорий.

Можно различить две формы превращения глин без распада алюмосиликата: они превращаются в ангидриды или соли.

Первый процесс может быть представлен, например, следующими формулами:

$$\underset{\text{каолинит}}{H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O} = \underset{\text{леверрьерит}}{Al_2Si_2O_7 \cdot nH_2O}\ ^{445}$$

$$\underset{\text{каолинит}}{H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O} = \left.\begin{matrix}\text{дистен}\\ \text{андалузит}\\ \text{силлиманит}\end{matrix}\right\} Al_2SiO_5 + SiO_2 + 2H_2O\ ^{446}$$

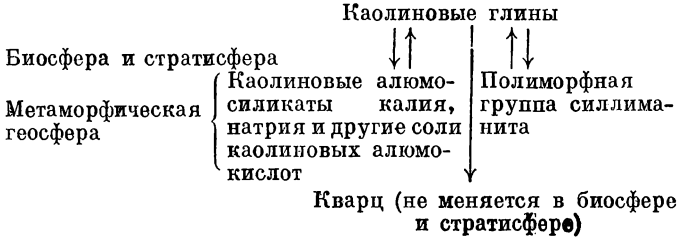
$$+ \text{кварц}$$

В природе эти превращения вызываются давлением или, может быть, повышением температуры. Однако несомненно, что потеря воды связана с химическими процессами.

Гораздо обычнее более глубокое изменение глин — превращение их в соли каолиновых алюмокислот.

При этом образуются те же алюмосиликаты, которые при их распадении на *поверхности Земли* опять переходят в каолиновые глины.

Мы здесь видим первичный, отчасти замкнутый цикл:



11. Каолиновое ядро и каолиновые алюмосиликаты

Изучая алюмосиликаты, дающие каолиновые глины на земной поверхности, мы ясно видим, что это всегда алюмосиликаты особого строения.

Описаны были тысячи случаев подобного превращения, и все они получают достаточное объяснение с точки зрения представления об алюмосиликатах как производных сложных алюмокремневых ангидридов, тогда как эти процессы остаются совершенно неясными, если рассматривать глины как кислые соли кремневых кислот.

Алюмосиликаты, превращающиеся на поверхности Земли в каолиновые глины, имеют то же химическое строение, чтб и эти глины.

Строение же алюмосиликатов, не дающих каолиновых глин, совершенно иное.

Это эмпирическое обобщение может быть проверено огромным количеством фактов. Оно дает нам удобный и верный способ для исследования химического строения алюмосиликатов.

Изучая отношения между различными каолиновыми глинами, исследуя их в лабораториях или наблюдая их изменения в природе, всегда можно убедиться, что все эти алюмосиликаты превращаются или могут быть превращены в каолин.

Можно, таким образом, каолин во всех его разностях

$$\begin{matrix}HO\\ \\HO\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Al_2Si_2O_6\cdot H_2O$$

считать представителем всех каолиновых глин.

Это вместе с тем, по-видимому, самая устойчивая в биосфере из кислот, отвечающих каолиновому ядру, в которую переходят алюмосиликаты других кислот (например, ортоклазы, отвечающие кислоте $H_2Al_2Si_6O_{16}$).

Очень характерно, что наиболее важные и распространенные группы ювенильных алюмосиликатов дают глины — каолин — на земной поверхности [447].

Между всеми первичными алюмосиликатами массивных пород одна лишь группа мелилита и геленита представляет исключение и никогда не дает каолиновых глин. Она должна иметь совершенно иное строение. Возможно, что здесь имеем соединения, являющиеся продуктом присоединения комплексов алюминия к ортосиликатам [448].

Среди метаморфических минералов многие алюмосиликаты идентичны с теми, какие мы встречаем в изверженных породах; они тоже дают каолиновые глины на земной поверхности. Существуют, однако, в кристаллических сланцах некоторые алюмосиликаты железа, магния, отчасти кальция, никогда не встречающиеся в свежих изверженных породах и не превращающиеся в каолиновые глины на земной поверхности. Таковы, например, различные хлоритоиды и хлориты: оттрелит, хлоритоид, маргарит, пеннины, клинохлоры, так же как ставролит, призматин и т. д. Их химическое строение иное.

Таким образом, по-видимому, самая большая часть алюмосиликатов — почти все алюмосиликаты массивных пород и значительная часть их в кристаллических сланцах — имеет строение, тождественное с каолином. Они одни, несомненно, образуют бо́льшую часть земной коры, гораздо больше ее половины.

Эти каолиновые силикаты образуются во время застывания магм при высокой температуре, часто и при высоком давлении. При тех же условиях они образуются во фреатических областях. Здесь же они могут образоваться и при более низкой температуре, выделяясь из водных растворов, во время химических реакций при высоком давлении и в присутствии водных паров [449]. Это так называемые гидротермальные минералы [450].

По-видимому, температура при их образовании не должна быть очень высокой. Синтетические опыты указывают, что минимальные температуры, при которых образовывались каолиновые алюмосиликаты, отвечают приблизительно 170—200° Сент-Клер Девиль [451] в 1862 г. первый получил синтетическим путем при таких температурах каолиновый алюмосиликат — один из цеолитов, левин (хабазит). Синтез происходил действием алюминатов на силикаты в водном растворе.

Более поздние работы не понизили эту температуру [452]. Однако ничто не доказывает, что мы достигли границ возможности образования каолиновых алюмосиликатов. Характерно, что точные факты их образования при низкой температуре *биосферы* отсутствуют [453].

Все эти каолиновые алюмосиликаты, так же как каолиновые глины, образовавшиеся из них, при их разложении под влиянием атмосферных агентов — воды, угольной кислоты, кислорода — содержат один и тот же алюмокремневый комплекс.

Это тот остаток, который я назвал *каолиновым ядром*. Его простейшим выражением является:

$$Al_2Si_2O_7$$

и простейшая, ему отвечающая кислота — $H_2Al_2Si_2O_8$ (каолиновая кислота) [454]. Отвечающие ей соли выражаются формулой:

$$R_2Al_2Si_2O_8, \text{ где } R_2 = K_2, Na_2, Li_2, Ba, Ca, Mg \text{ и т. д.}$$

Это ядро имеет особенное строение, оно остается неизменным во время бесчисленных химических реакций этих алюмосиликатов. При высоких температурах оно очень устойчиво и образуется в результате простого взаимодействия соответствующих окислов (идет синтез каолинового ядра). Самая низкая температура, установленная для его синтеза, равна 170° (при высоком давлении); вероятно, она еще ниже. При температуре земной поверхности каолиновое ядро не образуется.

Чрезвычайно характерен и недостаточно учитывается *термический характер* каолинового ядра. Каолиновое ядро — $Al_2Si_2O_7$ — единственное алюмокремневое соединение, пока известное, которое образуется с *поглощением тепла*. Это эндотермическое соединение. Этот факт был открыт С. Вологдиным и Д. Чернобаевым; по новым определениям Э. Клевера и Э. Кордеса, поглощение тепла равно 15,8±2,5 кал/мол. Эндотермические соединения могут образовываться только в среде, обладающей большой свободной энергией [455].

Все вадозные минералы с каолиновым ядром образовались превращением минералов, уже содержавших это каолиновое ядро, созданное раньше в фреатических или ювенильных областях.

Все алюмосиликаты, превращающиеся в каолиновые глины или, наоборот, происходящие из их обратного превращения, содержат одно и то же каолиновоое ядро, очень устойчивое, сохраняющееся миллионы лет и встречаемое частью неизменным в тысячах химических соединений.

Я не могу здесь останавливаться очень подробно на строении каолинового ядра и на связанных с этим вопросах теории алюмосиликатов.

Существование устойчивого комплекса — каолинового ядра — есть факт, установленный теперь огромным количеством химических и минералогических данных и для ряда минералов подтвержденный, мне кажется, рентгенометрическими измерениями. Я не могу здесь ближе входить в историю алюмосиликатов, но буду в дальнейшем касаться ее, поскольку это будет мне нужно для истории кремния [456].

Помимо ангидридов и гидратов (алюмокремневых кислот) можно выделить здесь еще *два* ряда каолиновых алюмосиликатов различных химических функций.

I. Простые соли алюмокремневых кислот, иногда и их гидраты:

$$\left.\begin{array}{l} \overset{\text{I}}{M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}} \\ \overset{\text{II}}{MAl_2Si_{2+n}O_{8+2n}} \end{array}\right\} \text{где} \quad \begin{array}{l} n = 0, 2, 4, 6, 8, 10, \\ M^{+} = K, Na, Li, \\ M^{++} = Ca\,(Ba). \end{array}$$

II. Продукты присоединения к солям, иногда к гидратам:

$$\left.\begin{array}{l} p\,[\overset{\text{I}}{M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}}]\cdot q\,[A] \\ p\,[\overset{\text{II}}{MAl_2Si_{2+n}O_{8+2n}}]\cdot q\,[A] \end{array}\right\} \text{где} \quad \begin{array}{l} M^{+} = K, Na, H \\ M^{++} = Ca, Mg, Fe, Mn \\ p = 1, 2, 3, 4, 5 \\ q = 1, 2. \end{array}$$

Продукты присоединения являются сложными соединениями, свойства которых определяются каолиновым ядром. Химические элементы, не входящие в ядро и образующие внутри молекулы особую группу А, лишь очень незначительно изменяют основную химическую функцию данного соединения, т. е. соль остается солью, кислота — кислотой и т. д.

Химический состав группы А очень различен; в ней могут встречаться и те же атомы, которые наблюдаются в каолиновом ядре — Al, Si и O, но их положение в пространстве, в кристаллической решетке будет совершенно иное, чем для атомов Al и Si, входящих в каолиновое ядро. Но такие атомы Al и Si в общем редки.

Вероятно, дальнейшее исследование позволит разделить продукты присоединения на ряд больших различных групп по их химической функции, ибо химическая функция группы А не отвечает ни солевой, ни кислотной. Область эта мало исследована.

Характер связи группы А с каолиновым ядром не изучен. Эта связь достаточно глубока, чтобы свойства, которые отвечают этой группе А, в ее свободном состоянии, не проявлялись (например, когда А = NaCl, то свойства NaCl не могут быть открыты в соединении), но вместе с тем она недостаточно, чтобы изменить реакции каолинового ядра. В природных каолиновых алюмосиликатах[457] наблюдаются очень различные молекулярные комплексы, например: NaCl, $NaHSO_4$, Na_2SO_4, Na_2S, NaHS, $CaSO_4$, $CaCO_3$, Mg_2SiO_4, Ca_2SiO_4, $Ca(OH)_2$, H_2O, SiO_2 и т. д.

В лабораториях получено большое количество алюмосиликатов, в которых эти группы имели еще другой состав, например соответствующий солям органических кислот, соединениям Se, Te и т. д.

В геохимической истории углерода, хлора и серы такие сложные алюмосиликаты играют важную роль как в магматических, так и в метаморфических минералах. Примером таких соединений могут быть содалиты ($pNa_2Al_2Si_2O_8\cdot NaCl$), канкриниты [$p(Ca, Na_2)Al_2Si_2O_8\cdot CaCO_3$], ультрамарины ($pNa_2Al_2Si_2O_8\cdot NaHS$) и т. д.

Каолиновые алюмосиликаты образуются из магм одновременно с простыми силикатами, с пироксенами и роговыми обманками,

с перидотами (оливинами и т. д.). При этом наблюдается очень характерное распределение металлов, находящихся в магме между каолиновым ядром и простыми силикатами.

Это распределение определяется правилом, впервые установленным в 1854 г. Шарлем Сент-Клер Девилем[458]. *Алюмосиликаты, согласно ему, большей частью бесцветны (лейкократы), простые же силикаты, напротив, окрашены (меланократы).*

В ряду, установленном Шарлем Сент-Клер Девилем:

$$K, (Li), Na, Ca, Mg, Mn, Fe,$$

металлы расположены так, что при рассмотрении слева направо они все меньше и меньше входят в каолиновое ядро, тогда как металлы справа налево один за другим все меньше и меньше входят в простые силикаты. Простых силикатов калия и натрия и, с другой стороны, каолиновых алюмосиликатов железа и магния нет совсем среди минералов массивных пород[459].

При застывании магмы в горную породу большая часть щелочей охватывается каолиновыми алюмосиликатами; минералы, им соответствующие, господствуют в массивных породах.

В этих минералах можно различить три алюмокремневые кислоты:

$$H_2Al_2Si_2O_8, \quad H_2Al_2Si_4O_{12} \text{ и } H_2Al_2Si_6O_{16}.$$

Все три существуют и в свободном состоянии, но каолиновая дает продукт присоединения, где $A=H_2O$. Полевые шпаты, слюды, нефелины, скаполиты, лейциты, акмиты, гранаты и т. д., как вообще все первичные алюмосиликаты изверженных пород, являются солями или продуктами присоединения к солям этих кислот.

Большая часть метаморфических алюмосиликатов (например, эпидоты, цеолиты, гранаты и т. д.) имеет такое же строение.

Изучение химического строения этих тел, общего им каолинового ядра, имеет, несомненно, большое значение. Значение, впрочем, большее для минералога, чем для геохимика.

12. Поле существования каолинового ядра

В геохимии важно возможно точно определить поле существования каолиновых алюмосиликатов. Когда и при каких условиях распадаются до конца эти соединения с каолиновыми ядрами, самые важные ювенильные и фреатические соединения кремния и алюминия? Какие внешние условия здесь это определяют? Когда и при каких условиях разбивается само ядро, а атомы кремния и алюминия разделяются и дают независимые, новые соединения?

Распадение каолинового ядра — предел его существования — достигается различно для разных каолиновых алюмосиликатов.

Наиболее изучено распадение каолина (каолинитов) $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ и солей каолиновой кислоты.

Для чистого каолина такое распадение происходит при 800—1000° [460], причем раньше получается чистое каолиновое ядро, каолиновый ангидрид ($Al_2Si_2O_7$). Надо думать, что каолиновый ангидрид имеет полиморфную формулу $(Al_2Si_2O_7)_n$, так как при дальнейшем его нагревании его распадение, связанное с выделением SiO_2, дает не сразу ангидрид Al_2SiO_5 (силлиманит), а ангидрид, более богатый алюминием,— $pAl_2O_3qSiO_2$, где коэффициент p больше q [461]. Это тела кристаллические; они составляют пасту фарфора. Состав их колеблющийся, и они приближаются к устойчивой форме Al_2SiO_5 — силлиманиту, который при дальнейшем нагревании распадается на Al_2O_3 и SiO_2. Сюда принадлежат и природные продукты, которые в целом представляют ту же картину, но здесь получаются новые продукты, так как процесс идет в другом термодинамическом поле — играет большую роль давление.

Так, к ряду $pAl_2O_3qSiO_2$ принадлежит муллит ($Al_6Si_2O_{13}$), близкий по формуле и свойствам к силлиманиту [462]. Но главная масса каолиновых глин превращается в природе — вне биосферы и стратисферы — под влиянием процессов метаморфизма, контактов, в магматических застываниях в полиморфные тела Al_2SiO_5, прочные и устойчивые.

Из них дистен (кианит) и андалузит при нагревании и давлении переходят в силлиманит, единственный из ангидридов Al_2SiO_5, выпадающий при застывании магм. Андалузит до сих пор искусственно не получен и до сих пор наблюдался на земле только в метаморфических областях и странным образом найден в тектитах [463].

Неустойчивость каолинового ядра в кристаллическом состоянии при высокой температуре (при определенных условиях) выявляется и в других случаях. Так, например, синтетические опыты польского ученого С. Вейберга [464], столь простые и изящные, показали, что искусственные щелочные алюмосиликаты при очень высоких температурах не содержат каолинового ядра. Вместо $K_2Al_2Si_2O_8$ образуется при этом соединение $K_2Al_2SiO_6$. Когда температура понижается, образуется калиевый алюмосиликат с каолиновым ядром. Однако кальциевая соль той же кислоты — анортит $CaAl_2Si_2O_6$ — расплавляется при 1550°, не разлагаясь [465].

По-видимому, другие каолиновые алюмосиликаты устойчивы при еще более высоких температурах. Наиболее стоек лейцит $K_2Al_2Si_4O_{12}$, точка плавления которого 1755°. При отщеплении $2SiO_2$ ортоклаз $K_2Al_2Si_6O_{16}$ переходит при 1220° в лейцит [466], сохраняя свое каолиновое ядро неизменным.

По-видимому, таким образом очевидно, что разрушение каолинового ядра под простым влиянием температуры не только различно для отдельных *кислот*, но зависит тоже *от металлических оснований*, с которыми ядро соединено. Вся эта область химии алюмосиликатов мало изучена; в ней существуют важные

проблемы, которые я здесь лишь затрону, хотя они имеют большое значение для объяснения генезиса природных алюмосиликатов[467].

Так, например, есть некоторые каолиновые алюмосиликаты (соли), которых в жидких магмах нашей Земли, при ее температуре застывания, не превышающей, но близкой к 1600—1700°, еще не распались[468].

При этой температуре свободные каолиновые ангидриды уже не существуют. Ангидрид $Al_2Si_2O_7$, как мы видели, распадается уже между 900—1000°

В магмах образуются при этом распадении не каолиновые, а сложные ангидриды другого химического строения, как, например, силлиманит, *соли* которого в магмах отсутствуют. Но *соли* каолиновых ангидридов существуют при самых высоких температурах магм.

Можно, таким образом, считать, что *земные магмы при всех условиях их существования являются полем устойчивости каолиновых соединений.*

Связь между глиноземом и кремнеземом в каолиновых алюмосиликатах нарушается при более низких температурах под влиянием сильных кислот.

В земной коре — в биосфере — это распадение производят серная кислота и серный ангидрид, разлагая полевые шпаты и каолины.

В вулканических областях образуются нейтральные и кислые калиевые алюмосульфаты[469], разные основные квасцы, например алунит (квасцовый камень) $K_2SO_4 \cdot 3Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$; таково издревле известное нахождение алунита в Тольфи, в Италии[470].

Но тот же процесс совершается при еще более низких температурах, ниже 100° Условия этих разложений мало исследованы, но очень возможно, что во многих случаях они находятся в связи с накоплением и с разложением живого вещества. И. Форхгаммер[471] давно доказал большую роль водорослей и морских растений в образовании квасцовых сланцев.

Хотя химический процесс здесь и неясен, но очевидно, что каолиновые глины, сульфаты железа, органические вещества и свободный кислород принимают в нем участие[472]. Разрушение твердых каолиновых алюмокремневых структур еще чаще совершается в биосфере под влиянием живого вещества.

Для его изучения необходимо предварительно установить общие условия стойкости ювенильных и фреатических алюмосиликатов в биосфере. Они в ней неустойчивы, как я уже это указывал. Их превращение в ней совершается медленно, но непрерывно. В общем можно отметить две различные стадии.

В первой стадии при образовании каолиновых глин, свободных алюмокремневых кислот, связь между алюминием и кремнием остается ненарушенной.

Во второй эта связь нарушается и получаются другие, еще более устойчивые в биосфере в присутствии живого вещества соединения, чем каолиновые глины.

Такими устойчивыми соединениями являются для кремния — кремнезем (кварц) и его гели, для алюминия — кристаллические гидраты глинозема [$Al(OH_3)$ — гидраргиллит?]; для обоих металлов в присутствии магния — водные силикаты и алюмосиликаты магния.

Прежде чем идти дальше, остановимся еще на истории кремния в земной коре при одновременном нахождении в ней магния.

13. Магний в земной коре в связи с кремнием. Первичные силикаты и алюмосиликаты магния

Присутствие магния вообще совершенно меняет условия устойчивости атомов кремния в присутствии воды. Магний легко дает *водные силикаты*. Он не единственный металл, дающий их в биосфере. Дают их и три других металла того же изоморфного ряда — Ni, Cu и Zn. Но это металлы редкие, и соединения их играют очень подчиненную роль в массе биосферы.

Совершенно иная роль магния [473].

Масса его атомов в земной коре может быть сравниваема с массой щелочных металлов и с массой кремния, она отвечает порядку $n \cdot 10^{18}$ т (табл. 2). Магний один образует 2,35% массы земной коры.

Быть может, атомы его еще более многочисленны в глубоких областях земной коры, в базальтовой геосфере или ниже (табл. 8).

Большая часть атомов магния в своей первичной форме в ювенильных минералах связана с кремнеземом. Мы, однако, уже видели, что связь эта совершенно иная, чем связь щелочных металлов. Простые силикаты — мета- и ортосиликаты группы пироксенов, амфиболов и перидотов — содержат наибольшую часть его атомов. По определению Г. Вашингтона и Ф. Кларка [474], количество магния в изверженных породах в среднем равно 2,09%.

Большая часть этого магния входит в вышеуказанные простые силикаты. Состояние магния в них не всегда ясно. Пироксены и амфиболы очень часто содержат большое количество глинозема, связанного, согласно теории австрийского ученого Г. Чермака [475], с магнием в виде солей $MgAl_2SiO_6$, не имеющих каолинового строения. Теория Чермака встретила в последнее время много противников [476]; однако мне кажется, что она в общем довольно хорошо объясняет известные факты. Количество $MgAl_2SiO_6$, содержащееся в амфиболах и в пироксенах, не превышает 25%. Однако польский ученый С. Морозевич получил искусственные пироксены, состоящие до 78% из солей (большей частью кальциевых) кислот $H_2Fe_2SiO_6$ и $H_2Al_2SiO_6$. В этом случае дело идет уже о твердом растворе иного, обратного характера: здесь метасиликат растворен в солях гипотетических алюмо- и феррисиликатов Чермака.

Однако сложному соединению, полученному С. Морозовичем, можно дать и другое объяснение [477].

Другая часть магния магм, гораздо меньшая, связана с первичными каолиновыми алюмосиликатами. Каолиновые алюмосиликаты магния, так же как железа, резко отличаются от других каолиновых алюмосиликатов тем, что они не дают ни в магмах, ни в метаморфических областях чистых солей, аналогичных анортиту $CaAl_2Si_2O_8$, ортоклазу $K_2Al_2Si_6O_{16}$ и т. д.

Это все продукты присоединения — магний входит всегда в каолиновую часть комплекса, производную каолиновой кислоты, в виде $MgAl_2Si_2O_8$ и нередко в группу А.

Таковы, например:

Пироп $MgAl_2Si_2O_8 \cdot Mg_2SiO_4$

Кордиерит $4(Mg, Fe)Al_2Si_2O_8 \begin{matrix} H_2SiO_3 \\ SiO_2 \end{matrix}$

Такие тела в изверженных породах образуются при особых условиях [478].

Но в этих породах еще более распространены каолиновые алюмосиликаты, богатые магнием, иного химического строения. Это очень обычные *черные слюды* (биотиты, гоутониты и др.).

Их строение недостаточно установлено. Они всегда содержат щелочное каолиновое ядро $(K, H)_2Al_2Si_2O_8$, лишенное магния. Магний, по-видимому, находится в боковой цепи — приставка А — часто в форме магниевого алюмосиликата хлоритовой группы, так или иначе связанного с основным каолиновым телом $(K, H)_2Al_2Si_2O_8$. Ясно во всяком случае, что положение атомов магния в слюдах и в таких каолиновых алюмосиликатах, как гранат, резко различное. Все ювенильные, первичные, содержащие магний силикаты и алюмосиликаты изменяются в метаморфической геосфере и еще более в биосфере. Черные слюды дают иногда хлориты, силикаты переходят в водные магниевые силикаты и, быть может, также в хлориты (метаморфическая геосфера).

При застывании магм и образовании массивных пород некоторая — заметная — часть атомов магния мигрирует независимо от атомов кремния. Магний выделяется при застывании в массивных горных породах в форме алюминатов,— в телах группы шпинелей и близких к ним соединений Fe_2O_3 и Ti_2O_3. Часть атомов магния выделяется в фумарольных процессах в виде фтористых и хлористых соединений, в пегматитовых жилах в виде сложных боратов и фосфатов.

Это все небольшие отходы от основного первичного процесса в истории магния — его вхождения в твердой литосфере в кристаллохимические системы, определяемые атомами кремния или кремния и алюминия.

14. Магний и кремний в верхних геосферах

В верхних геосферах земной коры — в биосфере, стратисфере, в метаморфической геосфере — связь магния с кремнием, даже когда она сохраняется, резко меняется.

Первичные кремневые и алюмокремневые минералы магния, о которых только что шла речь, являются здесь неустойчивыми; они частью переходят в новые формы кремневых тел, частью же атомы магния мигрируют независимо от атомов кремния. В этих частях коры независимые от кремния соединения магния играют первостепенную роль в его геохимической истории.

В биосфере — в наружной холодной оболочке планеты — водная жизнь резко изменяет его миграции, создает равновесия, в которых в твердых системах укладываются его атомы.

Часть магния в биохимических и в биогеохимических процессах отделяется от кремния и алюминия и создает новые кристаллохимические формы равновесий — новые, не содержащие кремния и алюминия, минералы магния.

Но и та часть атомов магния, которая мигрирует вместе с атомами кремния и алюминия, дает тела, резко отличные от первичных минералов магния.

Магний играет большую, еще недостаточно выясненную роль в живом веществе. Хлорофилл — зеленый пигмент растений, близкий к белкам, роль которого в геохимическом эффекте живого вещества совершенно исключительная, создатель свободного кислорода планеты — содержит до 2% магния. Количество хлорофилла, заключающееся в сухом веществе зеленых частей растений, часто доходит до 1% и даже больше[479]. В биосфере в каждую данную минуту находится количество хлорофилла порядка $n \cdot 10^{13}$ т и в них содержится $n \cdot 10^{11}$ т магния. Эти массы зеленого пигмента, окрашивающие нашу планету в зеленый цвет, непрерывно создаются и разрушаются, в средней массе не меняясь.

Но хлорофилл не захватывает всего магния живых организмов. Магний входит в состав белков, в состав плазмы, основных коллоидов всякого живого тела[480].

Магний живого вещества ($n \cdot 10^{-2}$% его веса) в главной своей части удерживается в органогенных минералах после гибели организмов в углях и битумах в течение эонов геологического времени[481]. Только меньшая часть существующего в данный момент органического магния выделяется в конце концов в виде магниевых карбонатов и различных других его растворимых солей, которые сложными процессами земной поверхности переходят в мало растворимые силикаты и алюмосиликаты магния, богатые водой. Часть его атомов всегда остается растворенной в природных водах, из которых он в пределах биосферы непрерывно переходит в живое вещество. В океане заключается по крайней мере $5{,}5–6{,}0 \cdot 10^{16}$ т магния. В планктонной пленке океана — в обычных скоплениях и в цветениях — количество содержащего магний хлорофилла должно достигать порядка 10^{-4}%, если не больше, по

весу[4]. Это небольшое на первый взгляд число определяет грандиозное явление. Миллионные доли процента магния в планктоне, входящие в состав хлорофильного комплекса, в конце концов регулируют главную часть кислородной функции[483] живого вещества — создание свободного кислорода планеты, состав ее атмосферы.

Вся история магния в биосфере теснейшим образом определяется геохимией воды. Она резко проявляется в связи с этим в водах поверхностных и в водах подземных.

Живое вещество извлекает атомы магния (в основной их части, в зеленых растениях) из вод поверхностных, почвенных и частью верховодок — из водных растворов, частью, в свою очередь, извлекающих магний из живого вещества, частью генетически связанных с вадозными магниевыми минералами. Вадозные минералы магния очень многочисленны, что указывает на большую подвижность этого элемента в биосфере. Среди сотен таких соединений преобладают частью его водные силикаты, частью карбонаты, иногда также водные. Они связаны между собой своим генезисом. Динамические равновесия часто наблюдаются как между минералами, так и водными растворами магния.

Можно выделить равновесия, идущие к устойчивому состоянию, среди которых в биосфере и в стратисфере особенно важен следующий процесс:

Богатые водой силикаты магния $\rightleftarrows$ Богатые водой карбонаты магния $\rightarrow$ Безводные доломиты $(Ca,Mg)CO_3$ и магнезиты $MgCO_3$

Богатые водой силикаты магния в большом количестве находятся в биосфере и во фреатических областях земной коры. В биосфере они часто рассеяны и не привлекают нашего внимания, так как обычно скрытокристалличны, наблюдаются в землистых массах.

Такие землистые магниевые тела совсем нередки в почвах и подпочвах, в глинах, доломитах и в известняках[484]. По-видимому, они всегда находятся в верхних частях биосферы и стратисферы, в которых идет передвижение подземных водных растворов.

Их кристаллы, частью микроскопической величины, часто сплетены в тонкие волокна. Они образуют массы, подобные асбесту или вате. Многие силикаты магния встречаются в коллоидном состоянии. Существуют переходы между кремнеземистыми коллоидами (опалами) и коллоидами кремнемагнезиальными, их тончайшие землистые смеси.

В этих телах содержатся бо́льшие или меньшие количества глинозема. Они концентрируют с ходом времени алюминий в биосфере и дают очень своеобразные молекулярные строения, частью водные алюмосиликаты магния, частью водные его силикаты, содержащие алюминий. Образование этих водных алюмосиликатов и силикатов в биосфере — очень характерная черта в геохимической истории магния. Аналогичные силикаты известны и для кальция, но они играют очень второстепенную роль в его гео-

химической истории. Алюмосиликаты, аналогичные магниевым, имеют некоторое значение в истории железа в виде изоморфной подмеси к феррисиликатам закиси железа того же строения. Наблюдаются местами значительные скопления таких железных руд [485]. Аналогичные этим феррисиликатам алюмосиликаты закиси железа наблюдаются только в виде второстепенной изоморфной подмеси.

Силикаты магния, содержащие воду, играют исключительно важную, основную роль в строении *метаморфической* геосферы. Здесь сосредоточены огромные массы таких силикатов, как тальки, серпентины, стеатиты, антигориты; они образуют горы, собираются в земной коре в почти чистых массах в сотни и тысячи миллионов тонн. Они гораздо менее богаты водой, чем вадозные водные силикаты магния биосферы. Их строение иное, и это резче всего выражается в характере воды. Вода эта глубоко входит в состав этих соединений и, очевидно, потеряла при этом всякую свою индивидуальность. Ее атомы находятся в кристаллической решетке этих соединений в виде гидроксильных групп (HO) или даже, можно думать, в виде атомов H и O — в силикатах и в алюмосиликатах в виде ионов водорода и кислорода. При нагревании при температуре в многие сотни градусов эти тела отдают молекулы воды в парообразном состоянии, но эти молекулы в них как таковые не существовали. Эти молекулы воды входят в химическое взаимодействие при высоких температурах (пары воды) и при больших давлениях при образовании этих фреатических соединений магния. При разложении их кристаллохимической твердой структуры пары воды выделяются вновь в свободном состоянии [486].

Невозможно представить, чтобы в этих телах в твердых кристаллических массах, строящих метаморфическую геосферу и местами восходящих в биосферу, не наблюдались группировки Si — OH и Mg — OH, как это уже и было указано для серпентина — $Mg_3H_4Si_2O_9$, одного из обычнейших тел этого рода [487]. Его вода (для чисто магниевого серпентина 12,04%) конституционная и выделяется сразу при температуре выше 500°.

И серпентин и силикаты метаморфической оболочки выпадают из водных растворов, резко отличных от тех, с которыми мы имеем дело в биосфере. Для серпентина, для некоторых его месторождений (антигорита), не исключена возможность его образования из чрезвычайно богатых водой расплавленных магм.

Метаморфические минералы образуются в условиях высокой температуры (не превышающей критической температуры природной воды, т. е. 425°, может быть, выше?) и высокого давления. Они связаны с участием в их образовании твердой фазы; водный раствор под большим давлением и при высокой температуре сплошь проникает массивную или осадочную породу и в конце концов при окончательном застывании превращает ее в метаморфическую породу, в которой часто сплошь преобладают силикаты и алюмосиликаты, богатые магнием.

Реакция, которая идет здесь, связана, таким образом, *с водными растворами*, так или иначе тесно проникающими осадочные или плутонические породы или в виде сети волосных растворов [488], или же в виде глубоких пластовых вод [489]. Эти растворы, о существовании которых можно точно судить только по их продуктам, совершенно не изучены, и даже в огромной литературе о метаморфизме изучение водных растворов не остановило пока на себе серьезного внимания.

Однако такие растворы, очевидно, существуют, иначе не было бы метаморфических минералов (и горных пород) в области кристаллически слоистых пород.

Вероятнее всего, эти минералы являются конечными продуктами, получающимися при замирании глубоких пластовых вод [489].

Это будут аналоги осадкам самосадочных озер в биосфере, продуктам цементации и образованию соляных залежей в стратисфере. Но аналогия не касается состава продуктов. Глубинные пластовые воды, воды силикатовые и алюмосиликатовые, сильно изменяют те минералы, которые ими проникнуты. Аналогия неполная и потому, что дело идет не о растворах бассейнов, пустот и трещин, а о водах, проникающих породы, являющихся цементом водопроницаемых пород, перегретых и находящихся под давлением в сотни и тысячи атмосфер. Но аналогия существует в том смысле, что процесс образования этих магниевых тел связан с исчезновением водной фазы. Магниевые твердые соединения, силикаты, алюмосиликаты и др., каково бы ни было их происхождение и состав, если бы они находились в породе, проникнутой таким водным раствором, переходят в совершенно определенные нового типа магниевые силикаты и алюмосиликаты [490].

Очевидно, что при таком их генезисе магниевые метаморфические силикаты (и алюмосиликаты) должны быть генетически связаны с вадозными (например, ренселярит, энафит [491] и др.). С другой стороны, такая же генетическая связь существует между этими минералами и ювенильными магниевыми силикатами. Часто метасиликаты (энстатиты) и ортосиликаты (оливины) основных изверженных пород в метаморфических областях под влиянием водных растворов нацело превращаются в серпентины [492]:

$$Mg_2SiO_4 + MgSiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mg_3H_4Si_2O_9.$$

Превращение серпентинов и других магниевых метаморфических силикатов в новые магниевые силикаты, очень богатые водой, в силикаты, в общем в те же, которые всюду выпадают в биосфере из водных растворов, доказывает, что эти поверхностные магниевые силикаты неизбежно должны превратиться в серпентины и в аналогичные метаморфические силикаты магния, когда в результате геологических явлений они очутятся в более глубоких земных слоях, в области метаморфизма, где последние устойчивы.

Таким образом, можно утверждать, что образование магниевых водозных силикатов является подготовкой к образованию метаморфических его силикатов, менее богатых водой или даже безводных, и что между их строениями должна существовать определенная зависимость.

Все магниевые водозные силикаты почти всегда содержат алюминий, количество которого может достигать 20% [493]. Тела, богатые алюминием, в метаморфических областях в значительной части превращаются не в силикаты, а в водные магниевые алюмосиликаты — в *хлориты и в хлоритоиды* [494]. Эти соединения, число которых исчисляется для хлоритов многими десятками, а для хлоритоидов не доходит и до 15, образуются при тех же условиях, которые указаны для метаморфических магниевых силикатов,— выделяются из водных растворов, проникающих твердые породы, в присутствии твердой фазы в условиях высокой температуры и давления.

По-видимому, есть зависимость образования той или иной из этих больших групп алюмосиликатов от температуры и давления.

В верхних горизонтах метаморфической геосферы, т. е. в областях меньшей температуры и давления, преобладают *хлориты*. Глубже их лежат магниевые алюмосиликаты — *черные слюды*, которые содержат калиевое каолиновое ядро, но, являясь продуктом присоединения — в приставке А, могут содержать хлоритовый комплекс.

По-видимому, глубже всего — в метаморфической области — образуются хлоритоиды. Пока это может быть высказано как гипотеза, основанная на данных, требующих проверки.

К сожалению, ни хлориты, ни хлоритоиды, ни черные слюды до сих пор не охвачены синтезом. Их не умеют получать в лабораториях.

Магниевые кремниевые соединения этого рода — силикаты (тальки, серпентины и т. п.), а также только что указанные метаморфические, богатые магнием алюмосиликаты — господствуют в области метаморфических минералов, строят подавляющую часть вещества метаморфической геосферы. Их массы должны во много раз превышать массу гидросферы. Этого одного достаточно, чтобы дать понятие об их значении в строении планеты.

В стратисфере и в биосфере они никогда не дают глин (каолинов), и также их нельзя было получить синтетически из каолинов. Каолиновые глины в метаморфических областях дают начало слюдяным сланцам, а не сланцам хлоритовым. Хлоритоиды более устойчивы на земной поверхности, чем хлориты. Хлориты путем выветривания дают опалы, гидраты окиси железа, водные магниевые силикаты [495] Они отчасти вновь превращаются этим путем в исходные для них формы соединений кремния.

В этой круговой миграции магниевых атомов, кроме ее тесной связи с атомами Si, характерно участие в ней атомов Al.

Здесь выявляется новое явление — концентрация глинозема в этих кремниевых магниевых телах как на поверхности Земли —

в биосфере,— так и в метаморфических областях земной коры. Эта концентрация начинается с поверхности.

Такая концентрация алюминия в вадозных, богатых водой, магниевых силикатах биосферы — важнейшее явление в геохимической истории алюминия.

Алюминий в своих вадозных формах нахождения концентрируется: 1) в живом веществе, в меньших, однако, количествах, чем кремний или магний, 2) в глинах, 3) в гидратах и 4) в водных магниевых силикатах и алюмосиликатах.

В последнем случае образуются кристаллические массы, иногда коллоидные (минералы, на которые минералоги и химики до сих пор не обращали, к сожалению, достаточно внимания), очень распространенные на поверхности земной коры и очень важные в истории калия, магния, алюминия и кремния.

По-видимому, их существует две весьма между собой различающиеся группы. Одна из них, очень мало изученная, представлена алюмосиликатами, входящими в состав мергелей [496].

Эти алюмосиликаты очень часто отлагаются в осадках пресных или слабосоленых озер. Они, может быть, соответствуют глауконитам морских илов; химическое строение их, по-видимому, тождественно. Оба содержат магний и калий. Это соли многоосновных хлоритовых кислот. Они родственны обычным хлоритам, но являются производными других алюмокремневых кислот [497].

Вторая группа, еще более богатая магнием, бедная или лишенная калия, содержит вадозные и, может быть, минералы стратисферы. Роль в ней алюминия совершенно иная и впервые была указана А. Ферсманом [498].

Алюминий играет в свойствах этой группы только второстепенную роль. Можно представить эти соединения как продукты присоединения *к силикатам*, где весь алюминий и часть кремния не входят в ядро, свойства которого определяет сложный комплекс:

$$pM \cdot qA,$$

где M (ядро) — гидратный магниевый силикат, а A — комплекс из атомов Al, Si и воды. Коэффициенты p и q — простые числа и q=0, 1 или 2. Комплексы, не содержащие A, своими физическими свойствами не отличаются от комплексов, содержащих A. Они дают, по-видимому, непрерывные ряды изоморфных смесей. Так, например, для *палыгорскитов* — горных кож, горного дерева и др. можно дать следующие формулы:

$$pH_8Mg_2Si_3O_{12} \cdot qH_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 5H_2O,$$

где $p = 1, 2 \ldots 12,$
$q = 0, 1, 2.$

Факты соответствуют этим теоретическим представлениям. Комплекс A никогда не имеет каолинового строения и прибли-

жается по своим свойствам к аллофанам[4] Атомы кремния и алюминия не находятся в нем в каолиновой связи.

К этой группе, изученной А. Ферсманом, примыкает, может быть, другая группа аналогичного строения. Это простые соединения, где группа А соответствует маргаритовой кислоте С. Вейберга — $H_2Al_2SiO_6$.

Эти алюминиевые силикаты часто собираются большими массами. Они дают землистые тела, и их зачастую не отличают от глин. Таким образом образуются большие отложения «суконовальных глин»[500]. Они, вероятно, входят в состав мергелей[501].

Можно предполагать, что подобно тому, как водные магниевые силикаты, *бедные алюминием*, дают начало метаморфическим силикатам, таким, как серпентины или тальк, точно так же водозные магниевые *алюмосиликаты* или *алюмосиликатовые продукты присоединения к силикатам* дают начало хлоритам и хлоритоидам.

В более глубоких слоях, в нижней метаморфической геосфере, в области магматических очагов и гранита, первые дают магниевые метасиликаты и ортосиликаты, тогда как последние частью разрушаются, частью входят в состав черных слюд.

Из магмы при затвердевании ее или при перекристаллизации они не выделяются. Вместо них при этих условиях образуются алюмосиликаты каолинового строения.

Хлориты и хлоритоиды всегда содержат воду (в первых — 10,3—15,2% H_2O), они теряют эту последнюю при довольно низкой температуре (между 440—750°)[502] и, по-видимому, не устойчивы уже в нижней метаморфической геосфере (табл. 8).

Их химическое строение совершенно отлично от производных каолинового ядра.

Можно представить хлоритоиды в виде солей и продуктов присоединения маргаритовой кислоты $H_2Al_2SiO_6$[503], а хлориты — в виде рядов производных многоосновных кислот, отвечающих разнообразным ангидридам, из которых наиболее точно установлены некоторые из лежащих между

$$Al_6Si_{14}O_{37} \text{ до } Al_6Si_3O_{15}.$$

Каждому из этих ангидридов, богатых алюминием и бедных им, отвечает много возможных кислот, так как хлориты являются производными многоосновных кислот. Так, очень часта кислота $Al_4Si_4O(HO)_{26}$, производная ангидрида $Al_2Si_2O_7$ (т. е. $Al_4Si_4O_{14}$, в котором 13 атомов кислорода замещены гидроксильными группами). Для ангидрида $Al_2Si_2O_7$ (каолиновое ядро) известен ряд хлоритовых кислот от $Al_2Si_2(OH)_{14}$ до $Al_2Si_2O_3(HO)_8$.

Для производных всех этих многочисленных кислот может быть дана одна эмпирическая формула, которая для господствующего магниевого компонента будет отвечать:

$$Al_{2+s}Si_{1+n}O_{5+2n+3s-m-r}(HO)_{2m}(MgO_2)_r.$$

Часть Mg часто замещается Fe (закисным), часть Al тоже Fe (окисным).

По-видимому, хлориты не являются кислыми магниевыми солями этих кислот, а функция гидроксильных групп иная: они связаны не с атомами Al или Si, а с атомами Mg.

Я не буду входить в дальнейшее толкование этой формулы. Группа хлоритов, столь обычная, изучена еще очень слабо: ни один хлорит не мог быть получен пока в наших лабораториях. Окончательное толкование ее состава — дело будущего [504].

Важно только одно: формула эта чисто эмпирическая, следовательно, с ней должна считаться каждая теория. С ней несовместимы теории, связанные с представлением о хлоритах как об изоморфных смесях разных по формуле соединений,— теория, которая господствовала очень долгое время.

С точки зрения истории магния важно обратить внимание на одно явление. Как уже указывалось, приходится метаморфические минералы магния считать телами, выделившимися из горячих сдавленных водных растворов в областях высоких давлений (сотни атмосфер) в присутствии твердого магниевого минерала или в присутствии силикатов и алюмосиликатов.

Откуда попадает сюда магний? Из водного раствора? Или из твердой фазы — из той породы, которая метаморфизуется?

Сейчас ответить на этот вопрос нельзя. Но, может быть, следует отметить, что тальки, хлориты, хлоритоиды являются для метаморфической геосферы устойчивыми формами магниевых тел, каковы бы ни были исходные тела, и что, как мы видели, в твердой фазе всегда должны туда попадать из биосферы, стратисферы и из массивных пород магниевые силикаты и алюмосиликаты, которые будут в метаморфической оболочке, богатой водой, неустойчивыми. Они должны дать хлориты среди прочих своих превращений. Любопытно, что огромные массы хлоритовых сланцев обычно составлены одним и тем же хлоритом — создаются как бы выкристаллизацией *одного* раствора.

Если бы магний был в растворе, входившем во взаимодействие с твердой фазой, он тоже не мог бы дать никаких других магниевых тел, кроме хлоритов.

Таким образом, возможны оба случая, но, может быть, не следует забывать два явления, которые могут оказаться связанными с данным, хотя одно отделено от области кристаллизации хлоритов большим пространством, нам пока недоступным.

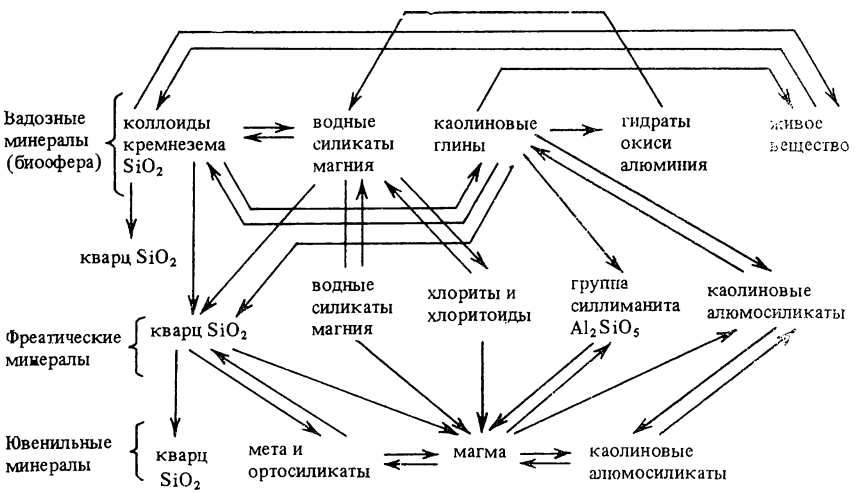
Эти два явления следующие. Во-первых, самые глубокие, нам известные, часто горячие воды стратисферы, чрезвычайно обогащены кальцием: магний накапливается в них значительно меньше. Это воды хлоркальциевые [505]. Конечно, от этих вод еще далеко до гораздо более глубоких вод, давших хлориты. Это все еще простые пластовые воды, в капельножидкой части которых резко выступает кальций. Но все же бедность кальция в хлоритах и резкое преобладание магния требуют какого-то объяснения, раз глубже кальциевых вод необходимо допустить для образования хлоритов

существование богатых магнием растворов. Во-вторых, в области метаморфических минералов чрезвычайно характерно преобладание доломитов [т. е. (Mg, Ca) CO_3] и нахождение в них метаморфических минералов, богатых магнием [как $Mg(OH)_2$, MgO и т. д.]. Это явление указывало бы на существование подвижности магния глубже кальциевых вод, его нахождение в растворах метаморфической геосферы. Отложение кальциевых карбонатов в этих же областях ниже хлоркальциевых вод должно учитываться.

Пока что эмпирическое наблюдение образования хлоритов (и других магниевых алюмосиликатов и силикатов) указывает на существование магниевых бедных кальцием вод много ниже хлоркальциевых вод стратисферы в метаморфической геосфере.

Табл. 10 сводит все вышесказанное о первичном круговороте атомов магния и кремния в верхних частях земной коры.

Таблица 10



Эта схема указывает на важность разложения каолинового ядра, происходящего в биосфере и ведущего к новым превращениям глинозема и кремнезема.

15. Кремний в живом веществе

При всем вышесказанном становится все более и более очевидным, что разложение каолинового ядра, кроме исключительных случаев действия сильных кислот, не может происходить в биосфере вне действия источников особой в ней энергии, без участия живого вещества, что это в биосфере должен быть *процесс биохимический.*

Разложение каолинового ядра происходит под влиянием живого вещества, обладающего необходимой для разрушения этого

ядра концентрацией энергии, которую оно черпает в солнечных лучах.

Разложение каолинового ядра в каолиновых глинах, например $H_2Al_2Si_2O_8$, всегда сопровождается большим выделением тепла, имеющего, быть может, значение в жизненных процессах, связанных с этим разрушением.

Кремний всегда входит в состав живого вещества. Он был обнаружен в нем на рубеже XVIII столетия в растениях Маси (1791) [506], в животных организмах немного раньше К. Абильдгаардом [507]. Уже Дэви, а особенно Т. де-Соссюр [508] ясно сознавали значение кремния для зеленых растений. И однако же потребовалось более 100 лет упорной работы для того, чтобы окончательно побороть сомнения и предвзятые идеи. Эта победа была одержана лишь за последние годы, когда опыты П. Мазэ [509] с несомненностью доказали необходимость кремния для жизни растений и выяснили ошибки прежних опытов.

Не подлежит сомнению, что никакой живой организм не может существовать без кремния. Роль этого химического элемента, однако, не вполне выяснена. По-видимому, ясно, что он частью необходим для образования более твердых скелетных частей, тканей и клеток растений и животных.

Кремнезем сосредоточивается в оболочках клеток, в соединительной ткани, в эпителии. Однако кремнезем, кроме того, находится в полужидком содержимом клеток — в плазме, например у диатомей [510]. Высказывались даже гипотезы, основывавшиеся на аналогиях, объяснявшие само коллоидальное строение протоплазмы присутствием в ней коллоидального кремнезема [511].

Ничто не доказывает, однако, чтобы кремний был необходим организму лишь в связи с физическими свойствами его соединений. Наоборот, в течение жизни организма — животного или растительного — миграции атомов кремния бывают очень сложны; они сосредоточиваются и исчезают в определенной связи с идущими в организме химическими и физиологическими процессами [512].

Весь кремний, сосредоточенный в каждый данный момент в живом веществе, находится в непрерывном движении. Организмы все время извлекают его атомы для своего питания и опять выбрасывают их в своих экскрементах. В общем количество кремния, находящегося неизменно в организмах, равно десятым долям процента их веса, что отвечает 10^9—10^{10} т [513].

Несомненно, это ничтожная доля всего кремния, находящегося в земной коре. Но в действительности доля эта отвечает огромным массам вещества, много большим 10^{10} т, принимая во внимание, что атомы кремния находятся в непрестанном движении, входят и выходят из организма. Количество кремнезема, находящегося в известный момент в живом веществе, представляет лишь ничтожную долю всех атомов кремния и связанного с ним кислорода, прошедших через него в течение, например, одного года. В год проходит через живое вещество во много раз —

в тысячи или в десятки тысяч раз — больше атомов кремния, чем сколько их содержится в каждый данный момент во всех живых организмах.

Масса их, несомненно, больше, чем вся масса многих металлов, существующих в земной коре, как, например, олова, серебра, свинца, золота, не говоря о других еще более редких элементах.

Уже в силу одного этого факта живое вещество имеет большое значение в геохимической истории кремния.

Но это значение живого вещества еще больше, благодаря особенностям нахождения кремния. Есть *организмы кремниевые*, содержащие более 10% его по весу[514], и также организмы, богатые кремнием,— от 1 до 10% кремния[515].

Многие из этих организмов очень распространены и образуют огромные массы живого вещества на земной поверхности.

Такие организмы определяют всю геохимическую историю кремния. Миллиарды их отлагают неустанно миллионы тонн опалов, коллоидального кремнезема на дне водных бассейнов и на земной поверхности. Сотни тысяч квадратных километров дна современных океанов покрыты кремнистыми остатками диатомей, радиолярий, губок. Остатки диатомей господствуют в илах полярных морей Антарктики, в северных частях Тихого океана, тогда как остатки радиолярий — в Атлантическом океане, так же как в глубоких частях Индийского и Тихого океанов[516]. Менее значительные осадки образованы иглами кремнистых губок или остатками других кремневых или богатых кремнием организмов. Подобные же процессы, несомненно, совершались в предшествовавшие геологические эпохи. Многочисленные современные осадочные и метаморфические породы — кварциты, яшмы и т. п.— являются их измененными остатками. Опалы в них превратились, однако, с ходом времени в кварц[517].

Нам в земной коре неизвестны иные процессы миграций атомов кремния, приводящие к созданию бóльших масс его твердых чистых соединений — к кремневым породам, чем эти биогеохимические процессы.

Самые большие концентрации чистого кремнезема (кварца) получаются именно этим биохимическим путем, являются биогеохимическим процессом[518].

По составу к ним приближаются метаморфические измененные песчаники и кварциты, образовавшиеся из продуктов механического разрушения песков, зерна которых имеют в конце концов разный генезис: они частью происходят из биогенных пород, частью из изверженных пород.

Кварцы, выделившиеся из водных растворов, по-видимому всегда коллоидальных, связанных с химическим разрушением алюмосиликатов и силикатов, или выпавшие из водных магм, как в некоторых кварцевых жилах, никогда не дают сплошных твердых масс, сравнимых по массе с кварцитами или с окварцованными песчаниками.

Несомненно, что этот процесс существовал всегда, от начала самых давних, нам известных, следов жизни [519]. Остатки радиолярий были найдены в докембрийских слоях, кремневые губки — в ранном кембрии [520], диатомовые — с несомненностью с карбона или пермской системы [521], но едва ли можно сомневаться, что они идут далеко глубже в геологическую историю жизни [522].

Биогеохимические функции жизни [523], в том числе и кремневая функция, связанная с концентрацией атомов кремния, принадлежат к геологически вечным, т. е. существующим в течение всего геологического времени, чертам строения биосферы.

Роль живого вещества в истории кремния не ограничивается такой концентрацией кварцевых масс, свободного кремневого ангидрида.

Надо обратить внимание на его роль в выпадении коллоидальных гелей кремнезема из его водных псевдорастворов. Это, повидимому, большое явление.

Во всех природных водах всегда имеется кремнезем [524]. Его количество ничтожно, но оно находится в непрестанном движении. В морской воде, в гидросфере, содержится максимально $n \cdot 10^{-4}\%$ Si ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$ до $9{,}4 \cdot 10^{-6}\%$), в пресных водах количества эти того же порядка, иногда и больше. Бывают случаи, когда в реках тропических стран, богатых органическими веществами, и в пресных озерах эти количества доходят до $n \cdot 10^{-3}\%$. Колебания содержания кремния в пресных реках выражаются числами от $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ до $1{,}4 \cdot 10^{-5}\%$ Si, в источниках и в верховодках между $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}1 \cdot 10^{-5}\%$ Si, в пресных озерах между $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}6 \cdot 10^{-6}\%$ Si. В пресных минеральных источниках его количество от $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ до $4{,}7 \cdot 10^{-5}\%$.

Процент кремнезема в природных водах всегда ниже, чем его процент в организмах, обитающих в этих водах и черпающих из них кремнезем. *Организмы всегда являются собирателями кремния, по сравнению с его водными растворами.* Это очень ясно выражено для водной жизни.

Организмы содержат от $n \cdot 10^{-1}\%$ Si (у растений) до $n \cdot 10^{-3}\%$ Si (у животных), а среднее для морской воды $n \cdot 10^{-4}\%$ Si, причем $n < 5$.

Существует некоторого рода равновесие: если природные воды становятся богатыми кремнеземом, это дает толчок энергичному развитию кремневых организмов или организмов, богатых кремнием, диатомей, силикофлягеллят и других, сосредоточивающих больше 1% кремния по весу в своей живой массе. Процесс идет так интенсивно, что концентрация кремния в природных растворах уменьшается, благодаря чему, в свою очередь, снижается возможность существования вышеназванных организмов.

Живое вещество еще другим способом ограничивает сосредоточение кремнезема в природных водах. В присутствии органических веществ, выделяемых организмами при их жизни или образующихся вследствие их разложения после смерти, кремнезем выпадает в виде гелей из своих золей и водных растворов [525].

Очень часто кремнезем концентрируется в живых организмах, еще чаще он окремняет мертвые тела. Процесс окремнения, по-видимому, биохимический [526].

16. Живое вещество и каолиновые алюмосиликаты

Живое вещество играет первенствующую роль в разрушении ювенильных и фреатических силикатов. Мы знаем, что основным фактором этого разрушения является вода. Оказывается, однако, что действие чистой воды очень слабо. Природная вода всегда содержит в растворе кислород, угольную кислоту — продукты жизни; в ней находятся, кроме того, органические вещества биохимического происхождения и, наконец, организмы. В этих сложных условиях силикаты и алюмосиликаты разлагаются; богатые закисью железа выделяют гидраты окиси железа, образуются щелочные и щелочноземельные карбонаты, большею частью растворяющиеся в воде, образуются гели (или золи) кремнезема и выпадают каолиновые глины и другие алюмокремневые кислоты. Связь кремнезема и глинозема с металлами прерывается, и так или иначе они входят в соединения с водой. Но механизм этих процессов еще неясен. Это не простое химическое воздействие на твердые соединения кремния в водных растворах кислорода и других тел, созданных жизнью. Процесс идет в присутствии живых организмов, существуют указания на влияние лишайников, особенно бактерий [527] Он обычно объясняется концентрацией в воде углекислоты, которая выделяется жизнедеятельностью организмов и разрушает силикаты. Несомненно, каолинизация — разрушение каолиновых алюмосиликатов и выделение их свободной кислоты — всегда идет в среде, богатой углекислотой и богатой жизнью; она наблюдается в почвах, болотах, растительных скоплениях тропических стран и т. д. Однако и тут не всегда происходит эта реакция. В данное время нам еще неизвестно, каких условий для этого не хватает. При таком состоянии наших знаний можно говорить лишь о биохимическом ходе этого процесса, не определяя пока его механизма.

Я остановлюсь здесь только на основном для геохимии кремния и алюминия случае — на отношении жизни к каолиновому ядру, к изменению жизнью каолиновых алюмосиликатов.

К сожалению, наши знания в этой области чрезвычайно незначительны. Они прежде всего совершенно случайны, и этим сказано все.

Но они указывают, куда должно быть направлено исследование. Они позволяют (пока в виде гипотезы, но гипотезы очень вероятной, опирающейся на факты, хотя и в недостаточном количестве, и не противоречащей ни одному точно установленному явлению) понять основные черты явления — взаимоотношения в биосфере между жизнью и алюмосиликатами каолинового строения.

Влияние жизни сказывается в двух направлениях: 1) есть ряд указаний на *биогенную каолинизацию*, т. е. на создание жизнью глин в биосфере, и 2) на разрушение жизнью глин, связанное с полным разрывом связи между алюминием и кремнием, с разрушением *каолинового ядра.*

Все указывает, что это большие явления в биосфере, и точное их установление есть насущная задача для биогеохимии. Сюда должна быть направлена систематическая работа.

Прямое участие жизни в процессах каолинизации не принимается во внимание. Считается лишь установленным, что при мощном развитии жизни (см. «дыхание почв») резко увеличивается масса углекислоты, способной in statu nascendi разлагать алюмосиликаты. С другой стороны, в почвах, в болотах и т. п. биохимическим процессом, частью при гибели организмов, создаются кислые органические гуминовые вещества, также разлагающие алюмосиликаты и дающие глины. Влияние жизни, таким образом, обычно представляется косвенным.

Однако это едва ли правильное представление. Сейчас бросается в глаза, что, несмотря на огромную накопившуюся массу наблюдений, процесс каолинизации — образование каолина (и его аналогов) из алюмосиликатов (полевых шпатов и т. п.), идущий в биосфере, остается до сих пор загадочным [528]. Ясно для всякого, знакомившегося по первоисточникам с состоянием наших знаний в этой области, что есть какой-то *упущенный фактор* каолинизации. Это приводило даже к отрицанию наличия в биосфере процесса каолинизации вопреки несомненному наблюдению: пытались свести всю каолинизацию к действию сильных неорганических кислот (например, серной) и горячих водяных паров — реальных явлений, мощность которых в биосфере, однако, отнюдь не может объяснить огромное и широко распространенное явление каолинизации. Кажется, сейчас сторонники этих взглядов отошли в прошлое.

Но упущенный фактор остается скрытым. Таким, пока гипотетически, должна быть признана *бактериальная жизнь.* Среди разбросанных указаний на ее участие [529] должна обратить на себя внимание наблюдения и опыты в Индиане В. Логана [530], которые, мне кажется, доказывают бактериальное разложение алюмосиликатов, идущее в природе действием бактериальной флоры, окисляющей пирит и выделяющей каолин. Логан установил это для мощных отложений каолина (индианита) в пенсильванской и честерской осадочной свите в ряде графств Индианы. Опыты и наблюдения Логана должны сейчас быть проверены, расширены и углублены. Бактериальный процесс, здесь идущий, в подземных водах приобретает особое значение ввиду нахождения как раз серных бактерий в глубоких пластовых водах, чем, как указано ниже, углубляется граница биосферы.

В таком же неразработанном виде представляется сейчас и состояние наших знаний о *биогенном разрушении каолинового*

ядра, конечной стадии процесса, начальную стадию которого указывает В. Логан.

Нам в настоящее время известны три биохимических процесса разрушения каолинового ядра, но не исключена возможность, что существуют еще и другие [531].

Первый процесс — это образование глауконита [532] на океаническом и морском дне на глубинах, не превышающих 2 км. На этой глубине проходит иловая линия, окружающая континентальные массивы, ограничивающая область, где осаждаются мельчайшие взвешенные в воде частицы (Д. Меррей и Ренар, 1891). Глауконит образуется при температуре не ниже 15° При более низкой образуется другой, близкий к нему феррисиликат — гриналит (К. Гуммель, 1922).

Глауконит — феррисиликат калия, железа и магния, образуется из каолиновых алюмосиликатов — «глин» (каолиновых) и калиевых их солей (полевые шпаты, слюды) [533]. Он принадлежит к хлоритам особого строения; кислоты, которым отвечают эти хлориты, близки к тем, к которым принадлежат магниевые хлориты пресноводных мергелей.

Глауконiты — богатые водой соли магния, калия и закиси железа, реже натрия, которые отвечают хлоритовым кислотам ангидридов $Fe_2Si_4O_{11}$ (соответственно $Al_2Si_4O_{11}$) и более богатого кремнием $Fe_2Si_6O_{15}$ (соответственно $Al_2Si_6O_{15}$). Сами кислоты не могут считаться устойчивыми. Может быть, есть соли кислоты $Fe_2Si_4O_7(HO)_8$ [534].

Образование глауконита — процесс большого масштаба, совершающийся в настоящее время на протяжении многих сотен тысяч квадратных километров. Этот процесс имел место во все древние геологические эпохи, несомненно, начиная с нижнего кембрия. Глауконит изменяется в коре выветривания на земной поверхности и образует скопления железных руд, лимонитов (водной окиси железа); миллионы тонн этих тел собраны, например, в осадочных породах Европейской части нашего Союза. При разложении глауконит поглощает кислород и воду.

Его образование, по-видимому, несомненно связано с жизнью, но характер влияния последней в точности неясен. Влияние живого вещества в образовании зерен глауконита проявляется не только в факте сосредоточения этих последних вокруг остатков организмов (как, например, раковины фораминифер, иглы губок, экскременты, всегда богатые жизнью, и т. д.) и в образовании этих зерен в местах, богатых жизнью, но также в их строении. В. Каспари [535] доказал, что свежие зерна глауконита всегда содержат гуминовое органическое вещество; зерна глауконита дают губчатую массу органического вещества, в ячейках которой включены новообразования феррисиликатов.

Влияние живого вещества в этих процессах, вероятно, очень сложно. Преобразование каолиновых алюмосиликатов (часто, может быть, натровых) в глауконит связано с потерей большой части алюминия, с поглощением атомов железа и калия и с раз-

рушением каолинового ядра. Для этого разрушения потребны особые условия, даваемые жизнью, могущей использовать *выделяющуюся* при этом энергию (тепловую).

Мы не знаем, что делается с алюминием измененных алюмосиликатов. Можно было бы по аналогии с латеритизацией предположить образование гидратов глинозема в глауконитовых осадках, но в данное время указаний на их присутствие нет. Их там не искали; необходимо исследовать илы глауконитовых осадков на присутствие гидратов окиси алюминия.

Давно известно, что в некоторых морских илах находятся, как то доказали М. Кишпатич и Ф. Тучан [536], гидраты глинозема. Они показали, что нерастворимый остаток выветривания от морских отложений известняков и доломитов, образующий так называемые «terra rossa» карстовых областей Средиземноморья, большей частью состоит из гидратов глинозема [537]

Мы видим, таким образом, что биохимическое распадение каолинового ядра, связанное с образованием глауконита и с реакциями морского дна, не является вполне доказанным, но из всех гипотез это единственная, которая объясняет всю совокупность фактов.

В частности, только при этих условиях понятен процесс распадения каолинового алюмосиликата с образованием хлоритового феррисиликата. Живые организмы (бактерии?) могут использовать выделяющуюся при этом тепловую энергию (каолиновое ядро — эндотермическое соединение) в той холодной среде, какую представляет глауконитовый ил.

Наши сведения о разрушении каолинового ядра в биосфере, на континентах и на островах, более определенны. Это изменение идет на суше и связано с действием воды. Оно известно более точно для каолиновых глин и таких их солей, как полевые шпаты.

Нам известны два различных процесса: 1) образование алюмофосфатов и 2) образование гидратов глинозема. В обоих случаях кремний тем или иным способом подвергается миграции и отделяется от алюминия, дающего нерастворимые соединения и остающегося на месте. В обоих случаях живое вещество играет господствующую роль в процессе. Эти процессы наблюдались почти исключительно в теплых странах, но несомненно, что те же явления (быть может, с меньшей интенсивностью) идут при благоприятных условиях и в умеренном климате. Впрочем, значительные скопления продуктов выветривания образуются здесь редко. Изменение полевых шпатов, глин, каолиновых алюмосиликатов (например, полевых шпатов, глиноземистых авгитов) в алюмофосфаты наблюдается в жарких странах, бедных осадками [538].

Она наблюдается на многих островах в пределах 17° широты по обеим сторонам экватора; образование алюмофосфатов совершается под влиянием гуано птиц и летучих мышей в самых различных изверженных породах. Часто кристаллы алюмосиликатов, сохраняя свою форму, нацело превращены в алюмофос-

фаты. По-видимому, тропические дожди играют здесь еще невыясненную роль. Тот же процесс имеет место в пещерах, где образуются скопления экскрементов. Здесь, несомненно, проявляется действие растворимых фосфатов, но и об этих процессах более подробно мы ничего не знаем. Как было отмечено А. Лакруа, это несомненно биохимический процесс, и возможно, что тот же процесс совершается всюду, где при благоприятных климатических условиях разлагаются остатки или отбросы организмов, богатых фосфором. Такой процесс наблюдали в пещерах в южной Европе и северной Африке.

По-видимому, образуются алюмофосфаты с гидратной водой при условиях, когда метеорная вода может растворять металлические соли (калиевые и другие), образующиеся во время разложения органических остатков. Если эти соли остаются на месте (например, в пещерах), образуются калиевые и аммониевые алюмофосфаты [539] Разложение происходит при участии организмов, как это мы наблюдаем в миграциях фосфора в почвах [540].

Другой процесс разрушения каолинового ядра, более изученный и, вероятно, более распространенный, явно биохимический,— это образование гидратов глинозема, так называемая *латеритизация.*

Известно с давних пор, что в почвах и в подпочвах наблюдаются не только глины (каолиновые), но и гидраты окиси глинозема. В тропических и субтропических сырых странах издавна были известны особые почвы, богатые окисью железа,— *латеритовые почвы*, *латериты.* Немецкий исследователь М. Бауер [541] первый доказал, что эти почвы не только богаты окисью железа, но и глиноземом. Они очень аналогичны бокситам, алюминиевым рудам, образующимся частью на месте (элювиальное выветривание), частью в осадочных породах, перемытых и отложенных поверхностными водами в озерах. Несомненно, что эти гидраты глинозема образуются за счет глин или каолиновых алюмосиликатов, например полевых шпатов. Во время этого превращения гидраты глинозема сохраняются в виде малорастворимых — в условиях существования этих почв — остатков, тогда как кремнезем каолиновых тел растворяется и уносится водой в виде коллоидальных золей или вновь захватывается живым веществом, содержащим обычно по крайней мере в несколько тысяч раз больше кремния, чем алюминия [542].

Каким образом совершается это разложение каолинового ядра? Почему вообще разлагается каолин, который, как мы знаем, представляет стойкий вадозный минерал, не изменяющийся в биосфере, при наличии кислорода, воды и CO_2? По этому поводу высказано было много гипотез, явно не охватывающих в достаточной мере известные факты. Я на них здесь останавливаться не буду, так как сверх того в огромном большинстве этих гипотез не принимались во внимание два факта: 1) то, что разлагающиеся каолиновые глины являются в биосфере *конечной*, чрезвычайно устойчивой формой процессов выветривания и поэтому навер-

ное разлагаются в ней только при каких-то *особых* условиях, и 2) то, что отделение глинозема от кремнезема в этих каолиновых глинах не происходит в *физико-химических* условиях биосферы и требует особого, большого проявления энергии. Ни существование, ни особенности каолинового ядра при этом не принимались во внимание, так как большинство исследователей считали, что глины и алюмосиликаты — обыкновенные кислые и двойные соли кремневых кислот. Существование алюмокремневых комплексов не принималось во внимание.

Не возникало сомнений и в тех особых условиях, какие необходимы для разложения такого эндотермического соединения, каким является каолиновое ядро, никогда не образующееся в обычных условиях биосферы.

Вопрос сейчас для нас ставится иначе. Положенное в этой книге в основу рассмотрения геохимической истории кремния представление об алюмосиликатных комплексах и об особом характере каолинового ядра сейчас оправдывается всем опытным материалом [543] Оно может сейчас считаться оправданным известными фактами, в частности кристаллохимическими, чего не было при первом издании этой книги, в 1924 г.

В этой обстановке участие явлений жизни в распаде каолинового ядра в биосфере получает особое значение. К сожалению, экспериментальная работа очень мало подвинулась после 1924 г.

Английский минералог Т. Голланд [544], изучая латериты Индии, высказал, кажется впервые, догадку, что разрушение каолина является следствием особых биохимических условий, вызванных неизвестными микробами. Голланд не знал об исследованиях, сделанных несколько лет раньше шотландским океанографом Д. Мерреем и его сотрудником Р. Ирвином [545]. Размышляя во время знаменитого путешествия «Челленджера» об истории кремния в океане и о питании диатомей, значение которых столь огромно в океане, Меррей не мог объяснить себе, из каких источников эти кремниевые организмы черпают необходимый им в таком количестве кремнезем.

Он думал, что эти водоросли заимствуют его из мельчайшей мути, «глины», находящейся в соленой воде океана. Во время плавания он обнаружил присутствие этой мути, а по возвращении в Эдинбург убедился, что диатомовые водоросли *Navicula* sp. могут из нее извлекать кремнезем, т. е. могут разлагать эту глину.

Факт разложения каолиновых глин в присутствии диатомей был доказан в эти последние годы для других родов и видов диатомей еще в Киеве другим способом в наших работах с М. Бессмертной и А. Оглоблиным и также в Париже Купеном, работавшим над той же проблемой от нас независимо [546] Во всех этих опытах, однако, всегда можно убедиться в одновременном сосуществовании диатомей и бактерий, но нельзя было решить, кто из этих организмов производит разложение. Нам неизвестен механизм этого разложения. Но если представления об особой

стойкости каолинового ядра правильны, механизм этот должен иметь очень большое значение в жизни организма и представлять глубокий биологический интерес.

Организм совершает здесь разложение при низкой температуре, которое, как мы видели, обычно идет только при высокой температуре или при действии сильных химических агентов. В результате этого биохимического процесса совершается факт огромного геохимического значения: происходит в огромном масштабе разрушение связи между алюминием и кремнием в соединениях, устойчивых в коре выветривания. Остановившееся иногда биохимическое разрушение алюмосиликата на промежуточной стадии доходит до конца.

В почвах наших широт каолиновое ядро, «цеолитная» составная часть почвы, подвергается, возможно, и другим процессам разложения, которые, по-видимому, также могут быть связаны с биохимическими явлениями [547].

Этот процесс напоминает другую, еще более геохимически важную реакцию: разрушение столь устойчивых молекул, как CO_2 и H_2O хлорофиллом зеленых растений. Выделение свободного кислорода есть следствие этого разрушения. А это — самое основное геохимическое явление в химической истории земной коры.

Существует, однако, очень определенное различие между этими двумя процессами. Оно проявляется в тепловом эффекте. Вода и угольная кислота — экзотермические соединения, образовавшиеся с выделением тепла. Строение каолинового ядра совсем иное — это *эндотермическое* соединение. При его разложении живым веществом должно происходить выделение тепла. В случаях разложения H_2O и CO_2 организм пользуется лучистой энергией Солнца, подобно тому как мы пользуемся очень высокой температурой для разложения тех же молекул воды или угольной кислоты. Для каолинового ядра — обратно. Возможно, что тепло, выделяющееся при его разложении, необходимо для жизни разрушающих его организмов. При современном состоянии наших знаний такое использование действенной энергии диатомовыми представляется нам маловероятным. Для бактерий мы знаем такие случаи для ряда автотрофных бактерий.

Если это так, то жизнь этих организмов поддерживается в конце концов не солнечной, но атомной энергией — энергией радиоактивного распада, вызывающей расплавление магмы. Ибо при застывании магмы создаются каолиновые алюмосиликаты.

17. Первичный геохимический круговорот кремния

Картина, которая перед нами раскрывается, очевидно, отвечает первичному круговому процессу кремния. Миллионы тонн атомов этого элемента находятся в непрестанном движении — в геохимической миграции.

Они концентрируются в биосфере, в осадочной оболочке, быть может, в верхнем отделе метаморфической оболочки [548], в поле

цементации Ван-Хайза[549] (в виде кварца), и их количество постепенно уменьшается по мере углубления в земную кору. Они, вероятно, становятся сравнительно редкими в металлическом ядре планеты, если таковое вообще существует.

На земной поверхности живое вещество вновь постоянно захватывает эти атомы из водных золей кремнезема. Возможно даже, что живая плазма живых клеток может растворять некоторое количество опала[550]. Живое вещество в лице некоторых своих представителей обладает способностью разрушать устойчивые каолиновые ядра алюмосиликатов и извлекать из них атомы кремния.

Кремний в биосфере под влиянием воды, угольной кислоты, являющихся здесь продуктами жизни, и, вероятно, под влиянием жизненных процессов самих организмов концентрируется в твердые кремнеземистые коллоиды — в опалы (заключающие органические вещества), выкристаллизовывается затем в кварц, собирается в сложных растворах — в коллоидальных золях, в водных магниевых силикатах и в глинах, т. е. в свободных сложных кислотах, обычно с каолиновыми ядрами. Водные магниевые силикаты вновь собирают глинозем, освобожденный из каолиновых тел силой того же биохимического воздействия.

С течением геологического времени все эти кремниевые тела мало-помалу проникают в участки коры, в которых все вадозные минералы неустойчивы — в метаморфические оболочки.

Так, магниевые силикаты дают серпентины, тальки, хлориты, хлоритоиды и в конце концов черные слюды, авгиты и роговые обманки. Каолиновые глины возвращаются к своему исходному состоянию — к каолиновым солям, они дают слюды, полевые шпаты и т. п.[551] При некоторых обстоятельствах их ядро разбивается, давая минералы группы силлиманита и кварца. Опалы дают кристаллический кварц.

Уже в глубоких *метаморфических* областях вновь происходят образования различных каолиновых алюмосиликатов (идет синтез каолинового ядра) в горячих водных растворах в среде больших давлений. То же образование каолиновых алюмосиликатов происходит в еще более грандиозном масштабе в расплавленных магмах при их застывании.

Во всем этом вечно возобновляющемся цикле, характеризующем господствующую массу материи земной коры, видно проявление двух сил: силы Солнца, захваченной живым веществом, и внутренней энергии алюмокремниевой магмы.

Живое вещество в своем существовании теснейшим образом связано с другим элементом, который неправильно сравнивали в химическом отношении с кремнием,— с углеродом.

Энергия магмы связана с группой элементов радиоактивных. На рассмотрении геохимии этих элементов нам предстоит сейчас остановиться. Обратимся сперва к геохимической истории углерода.

Очерк пятый

УГЛЕРОД И ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО В ЗЕМНОЙ КОРЕ

*

1. Углерод в разных геосферах и его значение

Углерод — один из важнейших химических элементов земной коры. Его значение в ней несоизмеримо велико по сравнению с количеством его атомов, в ней находящихся. В геохимии иода, марганца, кислорода, алюминия, магния, кремния мы всюду видели решающее значение в миграции их атомов живого вещества, очевиднейшим образом связанного со свойствами атомов углерода. То же влияние жизни вскрывается неизменно и для других элементов.

Значение углерода для живой природы могло быть правильно понято лишь после работ А. Лавуазье. Нужно, однако, с самого начала помнить, что, противно господствующим идеям, нельзя рассматривать организованную материю, живое вещество как материю, в которой преобладают атомы *углерода.* В массе живого вещества в среднем преобладают атомы кислорода и водорода. Водород образует в среднем по весу приблизительно 10% массы организмов, а кислород один — больше половины. Три других элемента — углерод, азот и кальций — образуют каждый больше 1%. Несомненно, существуют организмы, гораздо более богатые углеродом, как, например, растения суши и еще более наземные млекопитающие, позвоночные вообще, содержащие приблизительно 10—20% углерода, но вместе с тем большое количество организмов, богатых водой, и все водные организмы, возможно, могут содержать десятые доли процента углерода и обычно содержат немногие проценты [552]. Эти бедные углеродом организмы состоят главным образом из воды, т. е. из атомов водорода и кислорода. *С геохимической точки зрения живое вещество есть кислородное вещество*, богатое углеродом, и лишь иногда оно является *углеродистым организмом*, содержа его более 10% по весу. Значение углерода в живом веществе, в организмах, не объясняется его количеством, но есть функция его химических свойств т. е. особого строения его атомов, может быть, даже *не только* их поверхностных электронов, определяющих его химические свойства, их положение в материальном строении космоса.

Преобладающее, особое значение атомов углерода свойственно не только живым организмам — это есть свойство биосферы и ее живой и косной материи, до известной степени — всей земной коры.

Значение углерода в геохимических реакциях всегда больше, чем можно было бы это ждать в связи с его весовым содержанием.

Среднее количество углерода в земной коре, в вадозных, фреатических и ювенильных областях соответствует нескольким десяткам долей процента. Новейшие исчисления петрографов и химиков, например Ф. Кларка и Вашингтона (1924) [553], уделяют ему менее 0,1% (0,087%). Мне кажется, что эти числа не соответствуют действительности. В них принят во внимание лишь углерод в карбонатах (в виде угольной кислоты) и в изверженных породах; даже для последних они принимают одну углекислоту обычных химических анализов.

Изверженные породы, в которых определен только такой углерод, соответствуют 95% массы всей земной коры. В анализах изверженных пород не приняты, однако, во внимание ни включенные в них газы, всегда богатые углеродом, ни органические вещества, бедные кислородом, всегда в них находящиеся. Большое количество углеродных соединений сосредоточено в метаморфических породах, например в гнейсах; богатые углеродом их разновидности (графитовые гнейсы) гораздо более распространены, чем это обычно предполагается [554]. Их находят в парагнейсах и в ортогнейсах; граниты и кислые массивные породы, содержащие графит, часто образуют большие массивы. К сожалению, обычные химические анализы пренебрегают этим углеродом, и наши сведения основываются на старых наблюдениях [555], которые следовало бы проверить, применив новые методы химии. В определениях среднего состава изверженных пород не приняты во внимание большие количества парагнейсов и соответствующих гранитогнейсов, всегда более богатых углеродом, чем граниты и изверженные гнейсы (ортогнейсы). Изверженные породы третьей термодинамической земной оболочки (табл. 8), несомненно, более богаты углеродом, чем изверженные граниты. Углубленное изучение содержащих углерод сублимаций и эманаций, могущих выделяться из всех изверженных пород и гнейсов при их накаливании, о которых у нас имеются лишь недостаточные и устаревшие знания, представляло бы большой интерес [556]. Весь этот углерод не принят во внимание Кларком и Вашингтоном.

Также при расчете среднего содержания углерода они не приняли во внимание и углерод осадочных и верхних метаморфических пород. А между тем углистые сланцы, например связанные с месторождением угля, содержат бóльшую массу углерода, чем самые угли. Альгонкские углистые сланцы содержат иногда более 20% углерода [557].

Ювенильные и фреатические газообразные и твердые соединения углерода — карбиды, карбонилы, окись углерода, быть может, цианистые тела — совершенно исключены из этих определений, так же как графит глубоких слоев земной коры. Газообразные соединения углерода проникают все вещество земной коры. Они не учтены как в косной материи, так и в составе живого

вещества [558]. Если эта часть газов может не иметь значения ввиду малого влияния на исчисление массы углерода земной коры даже всего углерода живого вещества, газообразные соединения всей земной коры не могут быть оставлены без внимания.

Таким образом, количество углерода земной коры несомненно больше числа, даваемого Ф. Кларком и Вашингтоном.

Среднее содержание углерода в земной коре, вероятно, близко к 0,4—0,5% ее веса, как я это рассчитывал и раньше [559]. Углерод как будто несомненно меньше распространен, чем титан (больше 0,6%).

Он чрезвычайно неравномерно распространен в земной коре. Мы наблюдаем очень определенную концентрацию углерода в верхних химических оболочках литосферы (в 6 и 7-й химических геосферах), которую мы, к сожалению, не можем представить пока в числах.

Для осадочных пород содержание углерода (находящегося в состоянии CO_2) и углистых веществ приблизительно доходит до 2% [560].

В действительности отклонения в содержании углерода от этого среднего числа очень велики. В странах, богатых известняками, в частях коры, в которых преобладают соединения, содержащие углерод (например, угли, битумы, карбонаты и т. д.), количество углерода может подниматься до 10—12%. В биосфере оно, может быть, бывает даже еще бóльшим, если исключить океаны. В частях коры, состоящих главным образом из песчаников, глин, изверженных пород, из кристаллических сланцев, и в воде океана, даже в верхних геосферах, его количество иногда понижается далеко за пределы среднего. Однако в общем в верхних геосферах литосферы наблюдается определенное увеличение содержания углерода, иногда превышающее в 5—6 раз его среднее количество для всей земной коры.

Это обогащение углеродом имеет тем большее значение, что в геохимических процессах влияние углерода увеличивается не просто пропорционально его массе, а много быстрее.

В геохимической истории углерода следует обратить особое внимание на два важнейших явления: 1) на образование на земной поверхности живого вещества, самым характерным элементом которого является углерод, и 2) на господствующую газообразную форму глубинных минералов углерода. Эти два факта оставляют неизгладимый отпечаток на всей химии земной коры.

2. Устойчивость минералов углерода

Нужно, с другой стороны, принимать во внимание особые *химические* свойства углерода, между которыми наиболее характерным является устойчивость его органических природных соединений в термодинамических земных условиях. Они изменяются в них лишь очень медленно, и часто вовсе не изменяются даже азотистые углеродные соединения, которые мы привыкли считать очень не-

устойчивыми. В нефтях мы всегда наблюдаем азотистые соединения — с хинолиновым строением — чрезвычайно стойкие; также хитины некоторых брахиопод сохраняются в осадочных породах от начала кембрия, многие сотни миллионов лет, без изменения [561].

Белковые тела, как хлорофилл, сохраняются при благоприятных условиях многие сотни тысяч и, вероятно, миллионы лет.

В термодинамических и химических условиях земной коры все природные углеродистые соединения устойчивы, если защитить их от влияния жизни. Соединения, образующие живое вещество — белки, жиры, углеводы,— остаются неприкосновенными и изменяются лишь крайне медленно, не утрачивая своего строения при условии изолированности от явлений жизни. Гниение и брожение в биосфере, изменение живого вещества после смерти суть биохимические явления.

Знаменитые опыты Л. Пастера непреложным образом доказали устойчивость этих органических тел в стерилизованной среде, между тем как в нашей обычной среде они являют характерный пример неустойчивости.

Всюду в природе мы видим многочисленные примеры сохранения или лишь медленного изменения этих продуктов живого вещества, если они остаются вне прикосновения жизни, в безжизненной среде, даже при температуре и давлении биосферы. В торфяниках или в сухих странах вещество организмов сохраняется неизменным. Здесь мало меняются самые сложные молекулы строящих организм соединений.

Углеродистые *минералы* еще более стойки, чем эти непосредственные продукты живых организмов — вещества, строящие их тела.

В живом веществе и в органической химии соединения углерода дают определенные и многочисленные изменения: организмы заключают в себе миллионы различных соединений (вероятно, большой организм — десятки тысяч каждый), а в наших лабораториях синтез создал их сотни тысяч. Эти тела дают в лабораториях разнообразные и легко идущие молекулярные превращения, создают новые соединения, резко различающиеся между собою по своим характерным химическим свойствам.

Совсем иначе обстоит дело с углеродистыми соединениями, существующими вне живого вещества. Они также кажутся очень многочисленными, но мы их лишь с трудом отличаем друг от друга, настолько их свойства близки и мало четки. Это — очень устойчивые тела в «природе» — в биосфере, изменяющиеся химически лишь медленно и с большим трудом. Они не могут быть изучаемы обычными методами химии, созданными в ином порядке идей.

Мы лишь с трудом и путем больших усилий начинаем понимать химию углей, нефтей и гумусовых веществ.

Не следует думать, чтобы эти тела не образовывались в органических синтезах наших лабораторий или в живом веществе. В обычных реакциях органической химии мы имеем те же гумусовые или стойкие смолистые продукты как продукты вторичных

реакций, но мы их не изучаем и не принимаем во внимание при исчислении выхода реакции.

Этого мы не можем делать в биогеохимических или геохимических процессах.

Здесь мы должны изучать в с е вновь образующиеся тела, даже если они чужды главной реакции.

Всюду в живом веществе можно наблюдать образование таких устойчивых и косных углеродистых тел. Они участвуют в построении наиболее устойчивых и прочных частей организмов, они еще чаще и еще гораздо более многочисленны в отбросах и экскрементах живого вещества. Они собираются в его остатках после смерти. Они преобладают в углеродистых минералах. Это и понятно, так как почти все углеродистые минералы образовались биохимическим путем или же происходят из остатков и отбросов организмов. Их количество растет с течением времени, так как организмы постоянно вновь образуют эти косные тела, подвергающиеся лишь очень медленному разложению.

Научное изучение этих продуктов начинает делать успехи медленные, но верные. Очевидно, что эти новые главы органической химии, при развитии которых мы присутствуем, открывающие строение молекул углерода, чрезвычайно стойких и косных, будут не менее богаты, чем старая органическая химия.

Изучение этих соединений не менее важно для химической истории углерода, и мы поймем свойства этого необыкновенного химического элемента, лишь когда примем во внимание все его молекулы — как устойчивые, так и лабильные, как косные, так и активные.

Для углерода следует отметить три различные формы нахождения, все играющие важную роль в его истории. Это:

1) миллионы химически различных соединений углерода живого вещества, устойчивых лишь в биосфере (в пределах тела организма, во время его жизни),

2) тысячи продуктов отбросов и выдыхания живого вещества, мало-помалу превращающихся в минералы углерода и таким образом выходящих из химических равновесий жизни,

3) сотни минералов углерода, образовавшихся в результате земных химических реакций вне живого вещества.

Медленное и непрестанное превращение органических отбросов и живого вещества после смерти в вадозные минералы углерода есть основное явление в геохимической истории как углерода, так и важных для жизни элементов O, H, N, S и P.

3. Рассеяние соединений углерода

В результате этого процесса создается широкое распространение соединений углерода, проникновение углеродом всего вещества биосферы. Остатки организмов в ничтожных следах рассеяны повсюду: в водах, почвах, в осадках, в морских илах, во всех минералах, образующихся в биосфере в результате какого бы то ни было процесса.

Путем геологических процессов вещество биосферы из нее ухо-

дит и проникает в более глубокие оболочки земной коры. Оно несет в них углистые остатки живого вещества; этим объясняется нахождение везде биогенного углерода: нет земной материи, его не заключающей.

Химическая природа этих следов углерода не всегда точно установлена, но все заставляет думать, что это — за исключением карбонатов — различные углистые тела, мало-помалу превращающиеся в стойкое состояние свободного, не связанного элементарного углерода.

Проанализировав этот геологически вечный процесс, можно убедиться, что в аспекте эонов геологического времени исходным для промежуточных органогенных тел будет одно и то же тело — элементарный свободный углерод: мы имеем здесь замкнутый круг.

По-видимому, существуют две различные группы таких устойчивых органогенных рассеянных промежуточных соединений углерода. Одна из них содержит кислородные соединения, *гумусовые вещества*; соединения другой группы приближаются к *углеводородам*. В конце концов обе они превращаются в самородный углерод, но углеводороды в вадозных и фреатических слоях очень устойчивы, сохраняются в течение долгого геологического времени. Химический характер этих следов находится в генетической связи со строением углеродистых соединений, из которых они происходят.

Это рассеяние углерода, несомненно, лишь отчасти напоминает рассеяние других элементов, как, например, иода или брома, так как конечный продукт этого рассеяния — элементарный углерод (в последней стадии — графит) — твердое тело, не существующее в жидком и газообразном состоянии при условиях земной коры.

Ничто здесь не указывает на выделение *атомов* углерода.

Это рассеяние углерода имеет выдающееся значение в его геохимической истории. Два факта объясняют его механизм: свойства живого вещества и существование многочисленных газообразных соединений углерода, часто очень неустойчивых.

Следы углерода, всюду находимые, несомненно, различного происхождения. С одной стороны, это последние остатки организмов, микроскопических и ультрамикроскопических, с другой стороны, конечные продукты — твердые и жидкие — разложения газообразных углеродистых молекул, находящихся в состоянии чрезвычайного рассеяния, например, в земных газах.

Организмы, изменяясь после своей смерти, дают углеродистые газообразные, твердые или жидкие продукты. Это — явление неизменное для всех организмов: крупных и мелких, видимых и невидимых. Однако в остатках зеленых земных растений и больших водорослей заметную роль играют твердые *гумусовые соединения*, тогда как *углеводородные* продукты более многочисленны в остатках животных, бесхлорофильных растений, одноклеточных водорослей, спор и семян. Самые мелкие организмы имеют наибольшее значение в рассеянии углерода.

Существование мельчайших микробов и ультрамикробов ставит с точки зрения строящей их материи глубокие проблемы, часто забываемые. Каждый из них содержит десятки, если не сотни, различных химических элементов; и вместе с тем он резко и вполне отделен от окружающей материи. Это — центры химической деятельности в форме резко ограниченных масс жидкой или твердой материи в состоянии крайнего распыления. Мельчайшие организмы по величине приближаются к большим молекулам.

Живое вещество — одна из самых могущественных сил распыления материи в земной коре. В земной коре нет другой силы, равной ей. Распыленная материя всегда наиболее химически деятельная. Этот факт нам хорошо известен по нашей лабораторной практике.

Чтобы распылить какое-нибудь вещество, нужно сделать усилие — разбить сцепление его частиц. И для крошечных частиц жидких и твердых тел существует граница, которую нельзя переступить без их разложения,— граница, находящаяся в связи с силами химического сродства, сцепления, и поверхностными, волосными силами.

Материя рыхлая — порошкообразная, распыленная — может существовать только на поверхности нашей планеты. С ходом времени она медленно, но неуклонно слеживается, сцепляется. Ее уже нет в верхней метаморфической оболочке: действие давления, химические и коллоидальные процессы спаивают всю пыль в твердые массы. На поверхности земли силами, распыляющими материю, являются разложения газообразных продуктов при одновременном образовании твердых или жидких налетов, взрывы вулканов и диатрем, твердые или коллоидальные продукты жидких брызг, истирание, производимое деятельностью воды и ветра, и наконец *живое вещество*. Живое вещество — самое могущественное из всех агентов распыления, единственное *всюду* непрестанно действующее и в конце концов распыляющее наибольшую массу земной материи.

Оно образует особую «пыль» — микробы, ничтожные по размерам, но имеющие очень сложный химический состав. Они проявляют большую химическую деятельность и обладают совершенно исключительной на нашей планете способностью быстро увеличивать количество тождественных им «пылинок — неделимых».

Способность размножения организмов есть величайшая сила, меняющая структуру биосферы. В ней ярче всего проявляется влияние организмов на миграцию атомов, иными словами, проявляется их геохимическая энергия. Для микробов таким проявлением является быстрый, увеличивающийся в геометрической прогрессии с ходом времени, рост массы живого вещества — мельчайших «пылинок», который ведет к столь же быстрому «распылению» материи в биосфере [562]

Размеры живых организмов достигают иногда пределов дисперсных частиц (мицелл коллоидов). Они, несомненно, достигают

границ порядка величины 10^{-5} см, опускаются до 10^{-6} см, но не могут доходить до пределов атомов и молекул (10^{-7} до 10^{-8} см). Эти мельчайшие живые тельца лежат в микроскопическом разрезе космоса, вне влияния сил тяготения, в области частичных сил.

Жизнь при «распылении» вещества своим размножением достигает физической границы механического распыления, подходит к явлениям создания молекул, т. е. еще более глубокого распыления материи в данной среде уже действием химических сил.

Микробы и другие одноклеточные организмы умирают и распадаются при этом на еще более мелкие частицы только при катастрофах, в исключительных случаях. Обычно они в качестве пищи не выходят из круговорота живого вещества, непрерывно в нем разлагаются, не выходят из тел организмов. Даже при гибели целых биоценозов они не дают обычно рыхлую пыль, а удерживаются в плотных «землистых» массах, которые при этом образуются и быстро, как правило, захватываются жизнью.

Мельчайшая органогенная «углеродистая пыль» создается и при жизни и особенно после смерти других больших организмов в тех случаях, когда эти организмы не являются материалом для жизни других.

Все эти как мелкие, так и крупные остатки богаты углеродом. Часть их дает газообразные продукты, как, например, CO_2 и др. Другая часть превращается в мельчайшую твердую и жидкую углеродистую «пыль». Эта пыль, благодаря могучим волосным силам, пропорциональным ее поверхности, поглощается и задерживается всеми внешними телами — жидкими или твердыми, водными минералами, водами и газами, живым веществом.

Мельчайшая пыль плавает в газах, дает коллоиды (и мути) в воде, проникает и прилипает к твердым телам. В конце концов она находится всюду в веществе биосферы, и ее масса в общем огромна.

Другой источник рассеяния углерода, образования мельчайших углистых частиц — это разложение природных углеродистых газов.

Углеродистые газы в значительной своей массе определенно биогенного происхождения. Живое вещество непрерывно выделяет очень большое число летучих газообразных продуктов, частью продуктов дыхания, метаболизма, «запахов». Особенно эти последние — бесконечно разнообразные тела — дают легкую твердую и жидкую «пыль» и «муть».

Они легко химически изменяются, частью давая твердые или жидкие, косные устойчивые продукты, как, например, продукты окисления терпенов. Газовые продукты, как CH_4 и другие, часто образуются в следах во время гниения и разложения живого вещества после его смерти в среде, бедной кислородом, например под водой, богатой продуктами жизни. Они очень разного происхождения — ювенильного или фреатического, они поднимаются из глубин земной коры обычно путем медленного непрестанного испарения.

Газы эти, рассеянные в окружающей атмосфере, разрушаются, оставляя тонкую муть. Так, например, разрушается метан и дру-

гие углеводороды под влиянием электрических разрядов во время грозы или α-излучений [563]

Твердые осадки этих газовых эманаций, очень рассеянные, дают налеты, неуловимую тончайшую углистую пыль, оседающую на всех окружающих телах; эти остатки мало-помалу переходят в чистый углерод или, в случае присутствия деятельного кислорода,— в угольную кислоту.

Почти несомненно, что аналогичное разложение газообразных соединений углерода, в форме твердой пыли, совершается также в более глубоких геосферах, в стратисфере и в метаморфической геосфере. Здесь для ряда месторождений графита, иногда скопляющегося в мельчайших кристаллах, есть несомненные указания на их выделение разложением углеродистых газообразных тел (Цейлон, Пассау) в данное время более точно неизвестных, иногда отождествляемых с окисью углерода или с металлическими карбонилами [564]. Но пылеобразные продукты в условиях этих оболочек обыкновенно вновь кристаллизуются — растут и быстро собираются в большие массы. Не следует пренебрегать этим рассеянием углерода. Мы знаем, что в геологическом времени мелкие явления дают в конце концов самые грандиозные эффекты.

Такая распыленная материя, с одной стороны, дает тела разнообразного строения, иногда очень сложного, могущие вступать более энергично и быстро в химические реакции, нежели более твердые или жидкие массы одинакового с ними веса. С другой стороны, ничтожные жидкие или полужидкие капли или пленки могут при благоприятных условиях собираться в большие жидкие массы. Мы видим значение этого факта, например, в геологической истории нефтей, природных углеводородов. Но даже оставаясь в состоянии рассеяния, каждая из таких углеродистых частиц превращается с течением времени в CO_2 или в графит, проходя через определенный цикл изменений.

Углерод таких рассеяний, так же как и углерод живого вещества и вадозных минералов, происходит в конечном итоге из соединений ювенильного углерода, углерода глубоких слоев земной коры, в известной части из самородного углерода, углеводородов, углекислоты. Мы опять наблюдаем здесь тот же замкнутый цикл: исходные и конечные продукты идентичны.

В биосферу непрерывно идет ток углеродистых газов — CO_2 и углеводородов — из глубоких геосфер земной коры, происшедших частью, как увидим, из самородного углерода.

4. Первичные соединения углерода

Состояние наших знаний о первичных ювенильных углеродистых минералах довольно печальное. Нам недостает точных фактов, и невозможно изложить геохимию ювенильного углерода чисто эмпирически, не прибегая к более или менее обоснованным гипотезам.

Часть такого углеводорода, по-видимому, связана с мало известными и мало до сих пор понятными процессами, совершающимися в самых больших глубинах земной коры, под гранитной геосферой или у ее нижней границы,— связывается с магмами.

Такое первичное, независимое от биосферы происхождение многократно еще недавно приписывалось крупнейшими исследователями нефтям и битумам, самым большим их скоплениям. Мне кажется, что факты решительно противоречат этому представлению. Но сторонники его еще есть. В конце XIX столетия неорганическое ювенильное происхождение нефтяных скоплений признавалось и энергично поддерживалось такими учеными, как М. Бертело[565], Г. Абих[566], Д. Менделеев[567], Г. Муассан[568]; они придерживались этих взглядов до своей смерти[569], т. е. до конца первого десятилетия нашего столетия.

Несомненно, в условиях высокого давления и магматических масс возможно образование многих нефтяных углеводородов, но все, что мы знаем об условиях залегания, о химическом составе и о физических свойствах нефтей (в которых углеводороды только преобладают, но не целиком их составляют), их больших скоплений, решительно противоречит этому представлению об их генезисе, хотя бы потому, что нефти состоят не только из углеводородов.

Конечно, не исключена возможность и ювенильного происхождения особых форм углеводородов, отличных от нефтей, ныне известных, например в области кристаллических пород, но пока таких сколько-нибудь установленных случаев нет.

Я вернусь к этому вопросу ниже. Здесь же остановлюсь на точно установленных фактах, касающихся первичных — независимых от биосферы — минералов углерода.

Необходимо при этом иметь в виду, что такие первичные ювенильные минералы углерода могут образовываться в разных верхних геосферах вплоть до биосферы в тех случаях, когда туда проникает магма. Как уже указано, в биосфере мы нигде пока с точностью не можем утверждать выхода пород магмосферы — гранитной геосферы,— хотя такой выход вполне допустим, но мы принимаем, что те же процессы идут и в гранитной геосфере, которая местами не должна лежать на суше далеко от земной поверхности. Ювенильные, первичные минералы углерода мы изучаем в биосфере в форме магматических минералов, связанных с изверженными породами, и переносим полученные этим путем представления в гранитную геосферу[570]

Эти первичные соединения отвечают углероду не всей планеты, но ее близким к поверхности геоида частям; они все образуются в пределах земной коры.

Такие первичные выделения углерода разделяются на две резко различные группы: *окисленные тела и тела, лишенные кислорода.* Окисленные тела могут, со своей стороны, быть разделены по кислороду на соединения, богатые и бедные им. К первой группе относятся: карбонаты, карбоносиликаты (как сперрит и дру-

ние), каолиновые силикаты с карбонатной группой в боковой цепи. Все они находятся в генетической связи с угольной кислотой. Угольная кислота при определенных условиях либо дает соли для первичных тел, главным образом кальциевые, либо образует продукты присоединения к алюмосиликатам: таковы, например, кальциевые канкриниты:

$$3Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Ca(HCO_3)_2.$$

Существуют изверженные породы, богатые канкринитами, содержащие до 1,7% CO_2 (=0,74% C) [571]. Изверженные породы с ювенильным кальцитом еще богаче углеродом — трахит из Бильбао содержит 7,69% CO_2 (=2,09% C), фенит из Норвегии (по Бреггеру) — 35,2% CO_2 (=9,6% C) [572].

Ко второй группе, бедных кислородом, относятся CO, CSO, HCHO (муравьиный альдегид), HCOOH (муравьиная кислота). Это обычно тела, образующиеся при высоких температурах при восстановлении угольной кислоты в присутствии воды и сероводорода. Они не очень редки, но встречаются лишь в состоянии следов в ювенильных и фреатических газах. Несомненно, что тиоугольная кислота и производные муравьиной кислоты играют очень важную роль в химических явлениях земной коры [573].

Возможно, что окись углерода в значительной части независима в своем генезисе от углекислоты. Есть указания на возможность нахождения в земной коре карбонильных соединений железа и никеля [574]. Между углеродистыми минералами, лишенными кислорода, наибольшее значение имеют углеводороды — CH_4, C_2H_6 и т. д., металлические карбиды и самородные углероды.

Очевидно, что химические условия образования двух групп углеродистых минералов, окисленных и лишенных кислорода тел, несовместимы друг с другом. Их существование, быть может, является показателем их происхождения из различных глубин магмосферы.

Это логическое заключение казалось наиболее простым и вызвало многочисленные гипотезы. История этих идей показывает, что все эти гипотезы и все с ними связанные представления слишком просты и что природное явление более сложно.

Можно было предположить, что в глубинах, бедных кислородом, образуются углеводороды, и что в магмах, более близких к поверхности, образуется угольный ангидрид. Образование углеводородов объясняли действием воды при высокой температуре на металлические карбиды. Опыты показали, что углеводороды действительно образуются при подобных условиях. В то же самое время по аналогии с метеоритами часто допускают существование металлических карбидов в земных глубинах. Нахождение нефтей считали проявлением их разложения.

Более глубокое изучение этих явлений совершенно разрушило это слишком простое построение и выявило новые проблемы в области ювенильного углерода, его первичных соединений.

Оказалось, что все ювенильные минералы углерода, богатые кислородом, могут быть в конце концов отнесены к CO_2, так как карбонаты разлагаются при температуре магматической геосферы и даже, вероятно, глубоких областей метаморфической геосферы. Алюмосиликаты, содержащие углерод — канкриниты, скаполиты и др.— являются *вторичными* ювенильными и фреатическими продуктами.

Они образуются при действии углекислоты на каолиновые, ранее существовавшие алюмосиликаты, главным образом, вероятно, на полевые шпаты, при высоких температурах. Карбонато-силикаты очень редки и охватывают ничтожное число атомов углерода.

В глубоких фреатических и ювенильных геосферах угольный ангидрид очень стоек и, по-видимому, очень обилен. Но в этих частях земной коры нет условий для его синтеза, за исключением диссоциации ранее образовавшихся карбонатов.

Мы знаем, что в глубоких слоях земной коры нет свободного кислорода. Находимые в приходящих оттуда газах минеральных источников и газовых струй его небольшие количества, вероятно, другого происхождения. Вместе с тем известны многочисленные вадозные и фреатические химические процессы, дающие угольную кислоту, часто связанную с разложением карбонатов. Очень рассеянные углистые, богатые углеродом или состоящие из чистого углерода, тела окисляются в присутствии свободного кислорода, давая CO_2, но этот процесс идет лишь в верхних фреатических и вадозных областях. Эти соединения, достигнув более глубоких слоев, лишенных свободного кислорода, в жидких или вязких магмах, растворяются и вновь выкристаллизовываются в виде графита или алмаза или, быть может, испаряются в форме углеводородов.

Угольная кислота, выделяющаяся в огромных количествах во время вулканических извержений и в потухших вулканических областях, происходит, по крайней мере частью, не путем ювенильного синтеза, но вследствие разложения раньше образовавшихся карбонатов благодаря высокой температуре глубоких слоев земной коры и плавления метаморфических и вадозных пород. Эти породы, среди которых находятся известняки, мало-помалу расплавляются, спускаясь в глубокие слои. Аналогичные явления наблюдаются при захвате пород, содержащих углерод и карбонаты, магмами, поднимающимися в более высокие геосферы.

Угольная кислота вулканов и терм, несомненно, ювенильная в том смысле, что она происходит из ювенильных областей (глубоких слоев коры или магматических очагов). Но ее конечное происхождение в сущности вадозное или фреатическое, как это доказал Р Делькескамп [575] для терм. Угольная кислота устойчива в самых глубоких областях земной коры, но не всегда она является в них продуктом магматических реакций. Можно видеть подтверждение этого явления в том, что массы вулканической угольной кислоты сравнимы по величине с массами угольной кислоты, которые получились бы распадением вадозных или фреатических карбонатов.

Количество угольной кислоты такого «ювенильного» происхождения, достигающей земной поверхности, огромно. И Буссенго в 1833 г. первый отметил важность этого явления для равновесия угольной кислоты в атмосфере [576].

Углекислота часто является господствующей по объему, но не по весу, в составе вулканических газов; иногда наблюдается почти в чистом состоянии. Так Ф. Фуке [577] нашел в газах Санторина 95,37% CO_2. Ш. Сент-Клер Девиль [578] в моффетах на о. Папарии (Липарские острова) — 97,1%. Углекислота преобладает в вулканических газах древних замерших вулканических областей, где ее выделение является последней стадией бывших извержений. В газовых эманациях *действующих* вулканов она часто играет лишь очень второстепенную роль. В третичных — потухших — вулканических областях, например в Европе в Эйфеле, в Оверне, в Рёне, в Фогельсберге, в Сицилии, в Италии, также на Кавказе, газовые испарения угольной кислоты происходят со времени третичной эпохи непрерывно в течение миллионов лет.

Тот же факт известен для других континентов, например в Азии, Северной Америке, Новой Зеландии. Буссенго [579] рассчитал, что количество CO_2 выделяемое Котопахи в течение одного года, более 10^9 м^3, следовательно, больше угольной кислоты, ежегодно выделявшейся процессами жизни и заводами Парижа его времени (70—80 лет назад, $3 \cdot 10^6$ м^3).

Углекислые испарения и струи в области древних третичных вулканов дают ежегодно несравнимо бо́льшие ее количества. Общее количество такой углекислоты в биосфере, вероятно, того же порядка, как количество угольной кислоты гидросферы и атмосферы.

Не меньшее количество ее дают термы, сосредоточенные в числе десятков тысяч в областях биосферы, отражающих орогенические движения.

Газовые струи, азотные и метановые, не связанные с новыми или геологически недавними вулканическими явлениями, всегда ее содержат, но, по-видимому, она никогда не бывает там господствующим компонентом.

К сожалению, вопрос этот требует еще проверки, но, по-видимому, в этих областях никогда не бывает углекислых струй и испарений, где преобладала бы угольная кислота [580].

Такие случаи в каменноугольных и нефтяных месторождениях, при бурении на нефть или в каменноугольных или буроугольных копях,— все наблюдались в современных или в геологически недавних вулканических областях [581].

Существование в этих областях ювенильной углекислоты проявляется и в многочисленных других явлениях. Так, множество жильных месторождений, связанных с геологически древними и геологически новыми тектоническими движениями, на каждом шагу указывают на участие магматической углекислоты при их образовании. Часть той углекислоты сохранилась и до сих пор в мельчайших микроскопических порах жильных минералов и минералах тела жил.

То же явление проявляется и сейчас в древних и новых массивных породах, в частности в гранитных породах. В этой рассеянной форме сосредоточены огромные количества углекислоты.

Обычно особенно кварц гранитных пород содержит углекислоту в виде микроскопических включений в жидком или газообразном состоянии в количестве, например, вполне объясняющем выделение угольной кислоты термами для некоторых областей западной Германии, как это показал Ласпейрес [582]. Он вычислил, что 1 км³ гранита Рейнских провинций содержит в этой форме $9 \cdot 10^{11}$ л газообразной CO_2. Из его расчетов следует, что общее количество угольной кислоты (жидкой) в гранитах больше, чем в атмосфере [583].

Выделение угольной кислоты в вулканических областях, части терм и при разложении гранитов находится в очевидной связи с магматической угольной кислотой. Часть этой углекислоты, несомненно, фреатического или вадозного происхождения, получается при расплаве магмой карбонатов, главным образом известняков ($CaCO_3$) и доломитов ($CaMgC_2O_6$).

Вся ли угольная кислота такого происхождения? По-видимому, это не так.

Изучение вулканических газов доказывает, что ювенильное образование их CO_2 очень вероятно; однако очевидно, что это синтез, очень ограниченный по размерам, могущий объяснить относительно малую часть магматической угольной кислоты.

Исследования А. Готье [584], Т. Чемберлена [585], К. Гюттнера [586], А. Брена [587], А. Дея [588], Е. Шефферда [589], Т. Джаггара [590], Ф. Аллена [591] газов вулканов и горных пород, так же как лабораторные опыты, доказывают, что углекислота может вновь образоваться при условиях, имеющихся налицо при генезисе магматических газов. Эти газы в общем могут быть сравнимы с газами, выделяющимися при нагревании или плавлении изверженных пород в пустоте или в атмосфере, лишенной кислорода и паров воды [592]. Выделяющиеся при этом газы, являясь отчасти продуктами новых химических реакций во время опытов, не заключались раньше в породах, так как часть их образуется во время опыта при взаимодействии воды и соединений железа, входящих в состав породы. Однако, так как расплавление пород, осваивающихся подымающейся лавой, происходит при всяком вулканическом извержении, те же газы должны выделяться и в вулканах.

Следует отметить следующие газы, встречающиеся в большом количестве в вулканических извержениях: H_2O, H_2, CH_4, CO_2, CO, муравьиная кислота и CSO. Кроме того, не нужно забывать, что вода, выделяемая при плавлении и нагревании горных пород, и часть воды магм происходят благодаря распадению соединений — алюмосиликатов и силикатов тех же резорбируемых пород.

Углекислота, выделяющаяся в математических и вулканических газах, может создаваться и разлагаться в ряде разнообразных равновесных реакций, некоторые из которых экспериментально исследованы.

Вот некоторые из более исследованных:

$CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CO + H_2O + 2H_2$ при температуре красного каления
$3CO + 2H_2O \rightleftarrows 2CO_2 + 2H_2 + CO$ между 1200 и 1500°
$4CO + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2O + CO_2 + 3C$ » 900 и 1000°
$4CO + 8H_2 \rightleftarrows 2H_2O + CO_2 + 3CH_4$ » 1200 » 1220° [593]

Также

$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$ » 500 » 1000°
$4CO + 2H_2O \rightarrow 3CO_2 + CH_4$ » 250 » 275° [594]
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ [595]

Мы видим, что CO_2 постоянно разлагается и вновь образуется во время этих реакций, причем тела, давшие ей начало, могут также воссоздаваться при ее разложении.

Возможно, что CO, CH_4 (и другие углеводороды), выделяющиеся в вулканических газах, являются продуктами разложения угольной кислоты, кислород же, который в ней содержится, мог быть захвачен соединениями железа. А. Готье думал, что CO происходит вследствие восстановления CO_2 солями закиси железа (реакция, действительно идущая при этих условиях). К. Гюттнер объяснял происхождение CO действием H_2 на CO_2 — реакция несомненная при этих условиях. Но возможно, что CO является продуктом реакции, также исследованной более подробно А. Готье:

$$4CO + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2O + 3C + CO_2.$$

Это обратимая реакция, в которой участвует свободный водород, находящийся в достаточных количествах в магмах и в изверженных породах. При действии воды и угольной кислоты в глубинах земной коры могут образоваться значительные массы CO, неизбежно превращающиеся на земной поверхности в присутствии свободного кислорода в CO_2, как то показал Т. Джаггар. Как известно, CO в атмосфере находится в ничтожных количествах, так или иначе не накапливается.

Однако произведенное в этом аспекте изучение этих сложных равновесий не дало никаких указаний на ювенильную углекислоту, если только таким указанием не является превращение CO, могущей давать CO_2 под влиянием паров воды при температуре 1200 и 1250° *Первичным ювенильным минералом можно сейчас признать чистый углерод* (*графит*), дающий CO и CO_2 в качестве вторичных ювенильных же продуктов.

Графит, проходя через CO, превращается в CO_2, но количество CO_2, образовавшееся таким путем, не может быть достаточно для объяснения наблюдаемых явлений.

Возможно, что это одна из реакций поглощения кислорода в наиболее глубоких слоях земной коры.

Мы до сих пор оставались в области достоверных фактов. Мы видим, что CO, CO_2, CH_4 могут образовываться в условиях земных глубин за счет других ювенильных тел, присутствие которых несомненно (C, CO_2, H_2O, соединения железа).

Есть, правда, *менее несомненные* факты, указывающие, что условия реакции в действительности более сложны. Высказывались не раз гипотезы о вероятном существовании в глубинах земной коры больших количеств первичных углеродистых тел, ювенильных металлических карбидов и CO, могущих дать начало при определенных условиях большим количествам углеводородов. Думали и продолжают думать, что в природе идут химические реакции, аналогичные изучаемым в наших лабораториях, например:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O^{596},$$
$$Fe_2C + 2H_2O = 2FeO + CH_4.$$

или возможным теоретическим реакциям [5]

$$3Fe_2C + Fe_2O_3 = 3CO + 8Fe,$$
$$2Fe_2C + CO_2 = 2CO + 4Fe + C.$$

Иногда допускают, что первичные металлические карбиды и CO находятся *под* силикатовой оболочкой — в металлическом земном ядре. Усматривали признаки их существования в больших скоплениях углеводородов (нефтей), всюду наблюдаемых в очевидной связи с орогеническими движениями и с тектоническим строением земной коры. Однако эти движения и связанное с ним строение земной коры являются для планеты поверхностными явлениями; в верхних оболочках сосредоточена и вода. Проникновение ее в металлическое ядро, если оно существует, гипотетично, и опоры ему нельзя искать в геологических явлениях, имеющих место на расстоянии тысяч километров от этого ядра — совсем в другой физической среде.

Есть, однако, факты, доказывающие, что металлические карбиды *когениты,* а может быть, и другие, действительно выпадают в некоторых изверженных породах при условиях, не противоречащих образованию углеводородов под влиянием горячей воды. К сожалению, эти нахождения до сих пор ближе изучены только в базальтах острова Диско и других островов западной Гренландии [598].

Карбиды железа, содержащие никель, находятся здесь в явной связи с металлическим железом, и их содержание значительно больше, чем в метеоритах. Углерод этих базальтов без достаточных оснований объясняли особыми явлениями: захватом расплавленным базальтом при его поднятии на земную поверхность нижележащих масс каменного угля.

Однако те же карбиды находят в других месторождениях земного самородного железа [599], и очень возможно, что более тщательное изучение этих минералов выяснит их повсеместное существование в глубинных базальтах (базальтовых покровах).

Но даже и в этом случае образование углеводородов из металлических карбидов не может иметь большого значения в истории больших скоплений нефти. Геология и химия нефти сделали за последние годы большие успехи; явление в общих чертах своих кажется ясным. Мы должны считать нефти фреатическими минералами, образующимися вне верхней части биосферы, но генетически связанными с живым веществом. Организмы, несомненно, являются исходным веществом нефтей, возможно участие анаэробных бактерий и при их синтезе. Нефти не могут содержать сколько-нибудь значительных количеств ювенильных углеводородов.

Раньше чем перейти к генезису нефтей, я хочу сказать еще несколько слов об *ювенильной* окиси углерода [600] Действительно возможно, что эта окись существует без какой-либо генетической связи с CO_2, так как следующая реакция, изученная А. Брэди:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O,$$

которая обратима, как все другие подобные реакции, указывает на возможность образования CO при действии воды на метан.

Окись углерода, несомненно, очень устойчива при высоких температурах и должна собираться, не разлагаясь, в глубоких частях коры.

5. Нефть и ее образование

Химики и геологи, специально занимающиеся нефтью, обычно признают *не* ювенильное происхождение больших масс нефти и твердых продуктов, в ней содержащихся, так же как углеродистых газов, находящихся в очевидной с ними связи.

Необходимо, сверх того, здесь же подчеркнуть, что нефти не могут быть рассматриваемы только как углеводороды.

Углеводороды только преобладают в их составе. Они всегда содержат многие проценты, иногда десятки процентов, соединений, заключающих O, N, S. Объяснение их генезиса не может опираться только на объяснение происхождения углеводородов. Это часто забывают.

Все же нельзя оставлять без внимания эти представления, ибо еще существуют последователи гипотезы о неорганическом генезисе нефти [601]. Углеводороды должны в этом случае образовываться в глубоких частях планеты, расположенных глубоко за пределами земной коры. Нельзя отрицать такой возможности для *углеводородов*. Но при современном состоянии наших знаний и здесь можно делать лишь почти недоступные проверке предположения о физических и химических условиях, царящих в этих неизвестных областях нашей планеты. Однако в таком случае оказывается, что на земной поверхности и в областях, доступных точному научному изучению, нет ни малейших других признаков существования таких гипотетических реакций, кроме самих нефтей.

Отсутствие каких бы то ни было дальнейших следов подобных процессов было бы крайне невероятным, если на самом деле та-

ково должно было бы быть происхождение больших скоплений нефти. Более глубокое изучение химического состава природных нефтей поднимает новые проблемы, приводящие к новым гипотезам, еще менее доступным проверке и еще менее вероятным.

Проще поэтому оставить в стороне эти сложные построения, аналогичные старым эпициклам астрономов, и попытаться понять историю нефти, оставаясь в пределах верхних оболочек земной коры, доступных нашему непосредственному изучению. В таком случае мы должны считать нефти минералами биохимического происхождения, подвергшимися сильному метаморфизму.

Мы возвращаемся в новом и более глубоком понимании к тому представлению о генезисе нефти, битумов и органогенных углеродистых минералов, которое в конце XVIII столетия ярко, красочно и глубоко создал Бюффон [602]. В представлениях о жизни этого великого натуралиста — при всех совершенно ясных нам теперь ошибках и неполноте — остаются некоторые черты глубокого охвата природы, не потерявшие своего значения, как и дальше увидим, до сих пор.

Можно отметить два типа месторождений для больших скоплений нефти: 1) скопление в осадочных породах, 2) проникновение углеводородами битуминозных сланцев. Оба типа могут рассматриваться как части одного и того же явления. Нахождения в сланцах содержат наибольшие массы нефти. Это часто забывается. Нельзя объяснять происхождение нефти, оставляя в стороне битуминозные сланцы. Углеводороды в них связаны с процессами коллоидального характера, входить в рассмотрение которых я здесь не могу.

Нефти являются смесями различных органических соединений, в которых преобладают углеводороды. Их состав в течение долгого времени считался мало разнообразным, так как сотни анализов давали для нефтей разных местностей и очень различного геологического возраста почти одинаковые отношения между C и H [603]:

Содержание C в углеводородах колеблется в пределах	83—86% (иногда до 87%)
Содержание H в углеводородах колеблется в пределах	11—13% (иногда до 14%)

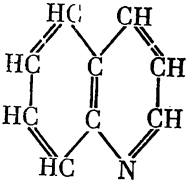
Однако в конце концов убедились, что химическое строение этих углеводородов может быть очень различно. Первая хорошо изученная нефть — пенсильванская — состояла почти исключительно из парафинов C_nH_{2n+2}, от метана (CH_4) до последнего еще жидкого парафина $C_{18}H_{38}$ и даже дальше. Работы Ф. Бейльштейна и А. Курбатова, а вскоре В. В. Марковникова и его учеников показали, что в нефтях Апшеронского полуострова находятся углеводороды неизвестного строения, отличные от предельных и ароматических, которые Марковников назвал *нафтенами*. Их строение теперь выяснено. Это очень устойчивые соединения кольцевого строения с общей формулой C_nH_{2n}. В некоторых нефтях Калифорнии преобладают ароматические углеводороды, как, например,

бензол C_6H_6 и другие [604] Есть нефти, богатые соединениями C_nH_{2n} и C_nH_{2n-r}, близкие к асфальтам. Мы теперь знаем, что нефти состоят из смеси углеводородов, очень различных в зависимости от геологических условий их генезиса, их истории и от состава тех первичных органических тел, из которых они происходят и которые созданы определенными организмами.

Но в каждой нефти наряду с углеводородами существуют другие тела, долго остававшиеся без внимания. Лишь в XX в. американский химик Мабери [605] указал на то, что во всей нефти всегда есть *азот*. Нефти Баку и Калифорнии очень им богаты, но его нашли и в нефтях Пенсильвании, где раньше его найти не могли. Количество азотистых продуктов достигает в некоторых нефтях 10—20% [606]. В нефтях Японии количество азота достигает 1,5%; в нефтях Калифорнии оно колеблется между 1,00—2,75% [607]. Эти азотистые соединения везде тождественны. Они ясно связаны с разложением азотистых тел животных и растений, и они не могут происходить из земных глубин, хотя бы потому, что разрушаются при высокой температуре [608] Человек разрушал и разрушает с расточительностью, свойственной невежеству, эти драгоценные продукты, не заботясь о будущем. Эти азотистые тела — производные метилхинолина. Это открытие имеет огромное значение для понимания генезиса нефтей.

Метилхинолины являются производными хинолина, в молекуле которого соединены ядро бензола и ядро пиридина. Можно рассматривать хинолин как нафталин, в котором одна из групп CH в положении *а* замещена атомом N [609] Для хинолина число однозамещенных производных равно 7.

Хинолину



отвечают семь метилхинолинов, в которых один из водородов хинолина замещен метильным радикалом — CH_3.

Производные хинолина и метилхинолина играют большую роль в строении органических соединений живого вещества. Их можно получить с большой легкостью путем разложения различных органических веществ — животных и растительных. Хинолины составляют основу многих алкалоидов, и эти ядра, очень стойкие, чрезвычайно распространены в окружающем нас земном живом веществе [610] Образование алкалоидов в растениях считают связанным с белками [611].

Невозможно представить генезис этих азотистых тел в нефтях в огромных массах, в количестве многих сотен тысяч тонн, иначе

как в связи с живым веществом. Эти продукты образуются при не слишком высоких температурах, но они достаточно устойчивы при температурах, несколько превышающих 100—150° Они неизбежно должны были бы разрушиться при температурах образования углеводородов в присутствии металлических карбидов: CO_2 или CO.

К тому же их неорганический генезис несовместим с геохимической историей азота. Азот представляет элемент, геохимическая история которого напоминает историю углерода, однако со значительными изменениями, зависящими от газообразной природы самородного азота, собирающегося в огромных массах на земной поверхности, причем огромная часть свободного азота, несомненно, вадозного происхождения [612]

Свободный азот, отвечающий угольной кислоте в геохимической истории углерода, является главным ювенильным минералом для этого элемента. Он устойчив во всех известных оболочках земной коры.

Возможно, что глубины ее содержат *металлические нитриды* [613] Сильвестрит — нитрид железа — образует иногда налеты на лавах Этны [614]; Это вторичный продукт, образованный действием азота воздуха на расплавленные лавы. А. Брен (1905) указывает в лавах нахождение нитридов железа как обычного тела и вероятное нахождение гипотетического нитрида кремния (мариньякита). Эти утверждения заслуживают внимания. Выделение вулканами хлористого и фтористого аммония несомненно. Лишь часть их может быть связана с разрушением азотистых остатков живого вещества, увлеченных лавой [615] Совсем нельзя связать с явлениями жизни выделения аммиака вместе с перегретыми парами воды (до 190°) в районе гейзеров из глубины не ниже 200 м, как, например, в Тоскане в Италии или в Сономе в Калифорнии. Эти газы, магматического происхождения, выделяются одновременно с парами воды [616]

Аммиачные каолиновые алюмосиликаты, по-видимому, находятся в изоморфных подмесях минералов вулканических и массивных пород, и существование первичного азота в этих породах кажется очень вероятным [617]

Быть может, в них также находятся, как думал А. Готье, цианистые и роданистые соединения. Но это всегда простые, часто бинарные соединения. Образование сложных соединений, аналогичных метилхинолиновым телам, никогда до сих пор не наблюдалось вне действия живого вещества. Лишь под его влиянием азот соединяется с углеродом, кислородом, водородом и серой.

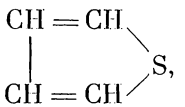
Мы знаем еще другую силу, действующую в том же направлении, дающую более простые соединения азота и проявляющуюся в верхних газовых геосферах Земли. Это электрические разряды и ультрафиолетовые лучи. Под их влиянием образуются более простые соединения, как, например, аммиак и кислородные соединения азота. Однако эта последняя реакция в конце концов неразрывно связана с живым веществом, так как свободный кислород в основной своей массе есть продукт жизни.

Образование содержащихся в нефти производных метилхинолинов вполне соответствует геохимической истории азота, такой, как мы ее сейчас знаем, в том случае, когда производные хинолинов являются неизменившимися в основной своей структуре соединениями, созданными организмами.

Хинолиновое ядро оставалось нетронутым во время метаморфизации посмертных остатков организом и перешло в нефти.

Нахождение хинолинового ядра в нефтях является не только необъяснимым, но и противоречит наиболее установленным фактам геохимии азота, если возникновение производных хинолина связывать с магмами.

К тем же заключениям мы приходим при изучении других элементов нефтей — *серы, кислорода и фосфора.* Их соединения всегда находятся в различных количествах в нефти. Количество *серы* достигает, например, в нефтях Техаса и Луизианы, 2,75% [618], в Чусовском месторождении еще больше — 4,5—5,49% S [619]; часть ее содержится в виде растворенной свободной серы. Находящиеся в нефти соединения серы, среди которых преобладают производные тиофена



по-видимому разнообразны; они недостаточно изучены. Тиофены и их производные по своим свойствам и реакциям чрезвычайно близки к свойствам и реакциям бензола и ароматических соединений. Это очень стойкие соединения, существование которых характерно и для таких органогенных минералов, как каменные угли [620], в биогенной основе которых никто сейчас не сомневается.

В этом частном случае мы опять сталкиваемся с общим явлением. Всюду в природе распространены тела с очень стойкими прочными ядрами кольцевого строения; соединения азота и серы нефтей, каолиновые алюмосиликаты, органические соединения каменного угля.

Происхождение серы нефтей, асфальтов и янтарей часто считают вторичным, думая, что они поглощают серу после своего образования, так как на них в этом направлении легко действует H_2S, в природе столь распространенный [621] Однако это совершенно лишняя гипотеза; она не может быть приложима к каменным углям, содержащим, как мы видели, серу в виде аналогичных циклических соединений.

Количество *кислорода* в нефтях достигает 6%; трехпроцентное его содержание наиболее обычно. Изучение этих окисленных соединений, значительно превосходящих по своему количеству азотистые тела, было долго заброшено. Их долго считали вторичными продуктами, образовавшимися на поверхности Земли уже из готовой нефти под влиянием свободного кислорода атмосферы и вадозных вод. Это объяснение отчасти соответствует действитель-

ности. Едва ли, однако, сейчас можно сомневаться, что нефти содержат и *первичные* окисленные продукты в довольно значительном количестве.

Среди них видную роль — до нескольких процентов — играют так называемые нафтеновые кислоты (В. Марковников), кетоны (М. Тихвинский), жирные кислоты. Это соединения алициклические с прочными кольцами; среди них установлены соединения с пятичленными циклами (Н. Зелинский, А. Чичибабин). Группа этих тел только сейчас начинает серьезно исследоваться [622].

Большой интерес с точки зрения генезиса нефти представляет нахождение кислородных соединений, вращающих плоскость поляризации света. Таковыми являются производные *холестерина* (resp. *фитостерина*), присутствие которых, согласно гипотезе Маркуссона и Энглера [623], объясняет вращательную способность нефтей.

Холестерин — одноосновной алкоголь, строение которого недостаточно известно, играет важную роль в биологических процессах [624]. Он образуется в растениях, собирается в телах высших животных, получающих его лишь отчасти с пищей. В желтке яйца количество его превосходит 2%, еще больше его в мозге человека (2,5%). Он находится в каждой животной ткани и жидкости. Его наблюдают и в почвах. Н. Д. Зелинскому удалось (1927—1928) [625] путем простых реакций, исходя из холестерина, получиуть смесь углеводородов, имевших свойства нефти. Эти опыты оправдывают основу гипотез Маркуссона и Энглера, хотя в нефтях холестерин не найден, но продукты его превращения вероятны. Однако оптически деятельными являются и другие кислородные соединения как некоторые нафтеновые кислоты [626], также углеводороды [627]

Лишь в 1922 г. установили присутствие фосфора в нефтях Калифорнии [628] в гораздо больших количествах (0,01% P), чем в природных водах. Характер соединений, в которые он входит, еще точно неизвестен, но присутствие фосфора важно как новое доказательство биогенного происхождения нефтей.

Оптические свойства нефтей дают новый довод, подтверждающий невозможность для них неорганического генезиса. Этот довод по-видимому неопровержим и ярко указывает на их биогенное происхождение.

Все искусственно полученные углеводороды, не связанные генетически с продуктами жизни, оптически недеятельны. Таковы же те углеводороды, образование которых в тех или иных случаях доказано или возможно в земных процессах, вне биосферы и ее органогенных тел.

Можно сейчас с большой уверенностью утверждать, что все такие тела всегда и неизбежно оптически недеятельны. Известна, как это доказал Л. Пастер [629], лишь одна среда, создающая в природе значительные молекулы соединений углерода в своеобразном их выявлении, которое было названо Л. Пастером *диссимметрией*. Это жизнь и ее проявление в биосфере — живое вещество.

Диссимметрия — левизна-правизна — одно из основных проявлений жизни [630] Симметрия природного явления — одно из самых

основных его свойств. Пастер был в этой области одним из долго непонятых предтечей [631]. Другой знаменитый французский исследователь, Пьер Кюри, пошел было по его следам и углубил понимание диссимметрии и симметрии, но смерть прервала его работы в самом начале. Кюри был не только первоклассным физиком и экспериментатором, натуралистом с большим обобщающим умом,— это был глубокий математик. Он перенес принципы симметрии в область всех физических явлений, из кристаллографии, где она царила, начал создавать учение о симметрии физических явлений. Он выяснил ее первостепенное логическое и эмпирическое значение и связал понятие симметрии с другим основным научным понятием, значение которого нам кажется несомненным,— с понятием о протяженности. Он выявил таким путем тесную связь симметрии с пространством [632], в нашем современном представлении — с пространством-временем.

Широкий охват понятия симметрии Кюри позволил углубить представление о диссимметрии, введенное Пастером как характерное проявление живых организмов в окружающем их мире. Пастер связал с симметрией те проявления правизны и левизны, которые давным давно обращали на себя внимание биологов, и в диссимметрии указал их геометрическое проявление. Правизна-левизна в такой установке связана с энантиоморфными — определенной структуры — проявлениями симметрии кристаллов. Но диссимметрия резко отличается от кристаллографических энантиоморфных явлений тем, что равенство правых и левых проявлений здесь отсутствует. Такая диссимметрия характерна для явлений жизни, и она может, по принципу Кюри, происходить — вызываться только такой причиной, для которой свойственна такая же диссимметрия. Я не могу здесь касаться этого явления, могу лишь обратить внимание на его значение. Я касался этого в другом месте [633].

Но необходимо подчеркнуть здесь значение диссимметрии, которое впервые позволяет научно охватить правизну и левизну, столь важные в явлениях жизни, и связать их с принципом симметрии [634], ибо диссимметрия позволяет бесповоротно решить вопрос о генезисе нефти, о ее связи с явлениями жизни.

Живое вещество состоит из химических молекул, обладающих энантиоморфным строением, в диссимметрическом его проявлении, и оно может являться началом образования новых энантиоморфных тел того же диссимметрического строения.

Умирая, в остатках своего вещества, в соединениях своего тела живые организмы оставляют диссимметрические структуры, которые иначе отсутствуют в земной коре, а вероятно, и на всей нашей планете. Можно сейчас выставить, не встречая ни одного противоречащего случая и с огромной вероятностью реального их отсутствия, положение, что в *земной коре только жизнь и материальные продукты ее разрушения* могут обладать диссимметрией, т. е. возможностью проявлений правизны и левизны, их неравенством.

Для живого вещества это его свойство проявляется и в другом явлении, отличающем его столь же резко от косных тел земной коры, как диссимметрия состава тел, строящих организм. Это — смена поколений в живом организме, размножение, непрерывное создание диссимметричных тел.

Мы знаем, что живое вещество существует миллионы лет без перерыва, что в природных явлениях не существует самопроизвольного его зарождения.

Принцип «Omne vivum e vivo» вполне и целиком входит в рамки обоснованного П. Кюри эмпирического обобщения: диссимметрия может быть вызвана только такой же диссимметрией.

Жизнь отсутствует в земных глубинах, там, где искали генезиса нефтей. Чтобы объяснить в них образование энантиоморфных строений, подобных нефтям, необходимо допустить в этих глубинах существование такой же диссимметричной среды.

Наши современные научные знания не дают на это никаких указаний. Оставаясь на почве точного знания, следует признать, что явление оптической деятельности углеродистого минерала при неравенстве правых и левых ее проявлений неизбежно приводит к живому веществу, к единственной физической среде, в которой диссимметрия существует,— для молекулярных строений, содержащих атомы углерода. Совершенно непонятно, что так долго пренебрегали оптической деятельностью нефтей, и что при создании многочисленных теорий их генезиса ее не принимали во внимание.

Французский физик Био[635] открыл в 1835 г. оптическую деятельность нефти неизвестного происхождения. Этому открытию он не придал значения и упомянул о нефти между прочим среди многих других тел в своей работе, в которой он систематически экспериментально устанавливал присутствие или отсутствие оптического вращения плоскости поляризации в ряде природных и искусственных соединений.

Это важное наблюдение было совершенно забыто.

Правда, образец нефти Био был неизвестного происхождения и, как мы знаем теперь, необычных свойств (левое вращение); к тому же в 1833 г. академик Э. Линц, изучая специально с этой целью бакинскую нефть, пришел к отрицательному заключению.

На вращение нефти обратили внимание уже в XX столетии. Почти одновременно (около 1900 г.), может быть одновременно, Л. А. Чугаев в Москве и П. И. Вальден[636] в Риге, обратили внимание на имевшиеся литературные данные об этом вращении[637], первый — на указания технической литературы о вращении продуктов нефти — вазелиновых масел, что он экспериментально проверил; второй вспомнил о значении открытия Био для выяснения генезиса нефти попутно в нескольких строчках статьи о развитии стереохимии. Но только в 1904 г. эти забытые и полузабытые факты вошли в жизнь. В январе на заседании Общества испытателей природы в Москве в связи с новой теорией залегания нефти, выдвинутой оригинальным и талантливым натуралистом А. П. Ивановым (1865—1933), возник спор о генезисе нефти, выяснивший это явле-

ние. Л. А. Чугаев широко и глубоко охватил вопрос о диссимметрии продуктов жизни в связи с генезисом нефти, а присутствовавший на заседании М. А. Ракузин решил проверить экспериментально это явление и на образцах бакинской, грозненской, североамериканской нефти и продуктов их обработки вскоре доказал *правое* оптическое вращение нефти в изученных им случаях. Очень долгое время все попадавшиеся нефти давали правое вращение, и лишь несколько лет после исследований П. И. Вальдена нашли несколько нефтей, имеющих левое вращение, но гораздо более слабое, чем то, которое было изучено Био[638]. Факт остается прочно установленным: *нефти — тела, обладающие оптически деятельным строением с резким различием правого и левого антиподов. Резко в природе преобладают правые нефти. Такого характера соединения углерода создаются только в биосфере и только живым веществом.* Все минералы углерода, не имеющие биохимического генезиса, оптически инертны.

Сейчас возможно утверждать, что это явление,— свойственное не только нефтям, но *всем остаткам тела организмов.* Разные соединения с ярко выраженной диссимметрией в них всегда могут быть открыты.

Вещество биосферы неоднородно физически; живые организмы и органогенные углеродистые твердые и жидкие минералы образуют диссимметрическую среду, включенную в косное вещество, ее лишенное.

Диссимметрия углей и гумусовых веществ почв вытекает из кристаллографических исследований Л. Руайе[639], не сделавшего, правда, этого вывода.

Руайе точно установил диссимметричность нефти в новом ее проявлении: в присутствии нефти фигуры вытравления на кристаллах, обладающих центром и плоскостями симметрии (на кальците), являются энантиоморфными — правыми в изученных случаях.

То же самое Руайе доказал для гумуса почв и для торфяников.

Огромная область, едва затронутая научной работой, открывается перед нами[640].

Химическое изучение нефтей приводит, таким образом, к заключению о биогенном их происхождении и о том, что ювенильные углеводороды не могут играть в них большой роли. К тому же выводу приводит изучение их биологами и геологами.

Нефти не являются вадозными минералами. Они не образуются в результате выветривания в присутствии кислорода. Это *фреатические* или глубокие вадозные минералы[641], причем температура их образования не очень высока. Но их исходное вещество не может происходить из глубоких областей земной коры, его нужно искать в биосфере — в живом веществе, при особых условиях.

Еще много остается неясного в понимании генезиса нефти, но все же уже многое начинает выясняться, и мы стоим на верном пути.

Мы видели, во-первых, что нефти — это не только углеводороды; они заключают, помимо углеводородов, другие, сложные органи-

ческие соединения, несущие в своем строении ясный отпечаток своего биогенного происхождения. К сожалению, до сих пор нет совершенно анализов, рационально поставленных, состава нефтей: какое количество углеводородов находится в нефтях? Это число, по-видимому, меняющееся. Можно пока его только прикидывать. Среднее число, вероятно, заключается где-то между 75—95%?

Нефти, во-вторых, образуются в биосфере [642]. Они являются продуктами метаморфизма разложившихся и разлагающихся (биохимически) остатков растений и животных.

Сам метаморфизм, весьма вероятно, является биохимическим (может быть, радиохимическим); обычные размеры биосферы (нижняя граница) должны быть раздвинуты.

Но где начинается генезис нефтей на земной поверхности, в своем начале, которое должно выявляться в виде определенных биоценозов или скоплений детритного материала, остатков мертвых организмов?

Их долгое время не знали, делали лишь более или менее вероятные предположения, которым сами авторы часто не придавали большого значения. Можно найти в истории естествознания много таких теорий, часто приближавшихся к современным утверждениям науки, например высказанные в 1850—1860 гг. известными геологами — американцем И. С. Ньюбери [643] и русско-немецким исследователем Г. Абихом [644].

Лишь в нашем веке сумели открыть среди сложности природы те ежедневные явления, долго казавшиеся незначительными, которые в действительности порождают грандиозное явление генезиса нефтей.

Понадобилась для понимания их тяжелая и углубленная работа. Образовались новые науки: болотоведение, экология растений, лимнология; изучение торфов и илов приняло новое направление. Созданы новые большие отрасли знания — химии углей и нефтей, минералогия углерода и каустобиолитов — со своими методами работы и проблемами [645].

Выявилось положение нефтей среди других органогенных углеродистых соединений и необходимость одновременного их изучения как результата геохимической работы жизни.

Только теперь, с выявлением геохимии и ее во многом своеобразной отрасли — биогеохимии,— значение этого хода научной мысли получает рациональное основание [646].

Для выяснения генезиса нефти необходимо изучить органогенные продукты гибели определенных организмов и биохимические процессы их изменения другими определенными организмами как в биосфере, так и при переходе этих явлений биосферы в следующую земную оболочку — стратисферу.

Образование нефтей — одно из проявлений огромной важности процесса передачи энергии Солнца через живое вещество в глубокие слои планеты.

Можно сейчас выделить здесь несколько разных химических процессов такой передачи, одним из которых является генезис

нефти. Во-первых, это будет создание рассеянного органогенного вещества, во-вторых, создание соединений с преобладанием углеводородов (нефти), богатых углеводородами (битумы) или бедных углеводородами (угли) и почти чистого углерода (графиты) [647].

Надо различать два случая накопления исходного для образования нефти вещества в биосфере: с одной стороны, в тех случаях, когда отмершие организмы собираются в местах, где жили организмы, а с другой стороны, в местах, куда *сносились* остатки их жизни.

Случаи первого рода установлены для пресных и солоноватых озерных бассейнов или таких участков рек, где скопляются остатки отмерших организмов (дельты) или где речные образования обладают очень медленным течением. Но такие скопления могут временами образовываться при специальных условиях и в морях, повидимому опресненных. Так, для нефтей Северного Кавказа и Керченского полуострова возможно образование их в связи с таким своеобразным явлением, как мощное развитие донной и иловой воды за счет основной морской воды, которое до сих пор идет в Черном море в связи с выделением сероводорода [648] и которое имело место, по А. Д. Архангельскому, в чокракское и караганское время (миоцен), и в олигоцене в майкопской свите в солоноватом бассейне, здесь существовавшем [649]. Аналогичные условия образования нефти из диатомовых планктонов, которое принимается для калифорнийской нефти и указывается как возможное для Бакинского района [650]. Это явления, которые могут быть связаны с цветением моря, например с тем, что сейчас наблюдается в Адриатическом мелком и малосоленом море — mare sporco.

Прямые определения минеральных масел в морском и в океаническом иле, как надо было думать и раньше, дали отрицательные результаты [651].

Сейчас можно отметить только в общих чертах, где начинается нефтеобразование в биосфере. Но путь дальнейшей работы ясен. Это могло быть выяснено только после того, как происходящие вокруг нас — кажущиеся мелкими и неважными — процессы разложения и гниения организмов стали сами по себе предметом тщательного научного изучения и когда в основных чертах была выяснена отчасти этим путем картина образования природных ископаемых углей. Если мы возьмем процесс в целом, то нефти и угли являются разными членами единого природного процесса, во-первых, разрушения отмерших организмов под водой — вне доступа свободного кислорода, и, во-вторых, образования больших концентраций таких разрушений.

Основное значение имело медленно создавшееся убеждение, что получаемые в результате такого разложения углеродистые минералы должны были бы быть различны не только в зависимости от внешних условий разложения, но и от химического состава тех организмов, которые дали им начало.

В этом отношении огромное влияние имели работы конца XIX и начала XX вв. французского палеофитолога Б. Рено, работа ко-

торого не была понята современниками, и его ученика Ш. Бертрана [652]. Они выяснили образование богхедов, битуминозных углей и доказали отличие их от других углей как в отношении организмов — одноклеточных водорослей и мелких животных, которые им дают начало, так и в отношении их химического состава и строения. Они ясно видели связь этого процесса с образованием углеводородов.

Другой, немецкий палеофитолог Г. Потонье [653], обратившись к наблюдению современной природы и современных процессов разрушения отмерших организмов под водой, выявил их разнообразие, их зависимость от вида организмов. Одновременно он указал, что в отложениях ила пресных вод накапливаются продукты — сапропели и сапропелиты, которые резко отличны от природных углей, образованы в значительной мере животными организмами и планктонами, богаты углеводородами. Каменные угли, связанные с древесной растительностью, не могут образоваться в результате их изменения.

Необходимо иметь в виду, что эти замершие массы жизни, раньше чем в них начнутся процессы метаморфизма, еще в биосфере переполнены жизнью — бактериальной, может быть, грибной. По Ваксману, в них больше 30% по весу живых бактерий.

Г. Потонье и другие исследователи создали классификацию природных продуктов распадения остатков организмов, *каустобиолитов*, как их называют. Оставляя все частности, не имеющие значения для нашей цели, можно отметить три резко отличных типа такого изменения: 1) продукты разложения одноклеточных водорослей и микроскопически мелких животных — получаются богатые углеводородами битуминозные сланцы, богхеды и т. д.; 2) продукты разложения болотной зеленой моховой и травянистой растительности — получаются торфы; 3) продукты распадения лесной, болотной растительности — создаются каменные угли.

Несомненно, во всех этих случаях может идти речь только о преобладающем процессе. Изучение современных процессов — водовместилищ и измененных остатков — дает возможность восстанавливать картину былого во всех, нередко мелких, подробностях.

В общем выясняется, что все эти органогенные углеродистые тела, когда идет вопрос об их скоплениях, выделяются в определенных участках земной коры,— в тех, где есть концентрация жизни,— в *береговой концентрации жизни* [654], на границе моря и суши прежде всего и во много меньшей по мощности степени в озерных — пресных, может быть солоноватых, отложениях.

Значение береговых концентраций обусловливает как возможность их образования в отдельных случаях в морской среде, так и связь их с орогеническими процессами, которыми определяется характер береговых очертаний.

Эта концентрация живого определяется главным процессом теригенного распада суши, ее размыва реками и метеорными водами, морским прибоем, и сноса огромного количества питательного вещества для живых организмов в удобно усвояемой ими форме.

Эти места, в тех случаях, когда размыв суши дает много питательных веществ и есть удобные условия для подводного сохранения и гниения органических веществ, и являются местом биосферного зарождения как нефти, так и других углеродистых органогенных минералов.

Процессы распадения, дающие торф, смолистые угли, нефти или каменные угли, идут в водной бескислородной или бедной кислородом среде. Они начинаются в биосфере или близких к ней участках (верхняя стратисфера) [655].

Начинает выясняться, что процесс образования этих минералов — биохимический; огромную роль в создании природных углистых соединений играет анаэробная жизнь — бактерии, которые проникают в земную кору глубже, чем мы до сих пор думали; они доходят до областей, лежащих далеко за кислородной поверхностью, за корой выветривания, в области ровной неизменной температуры, превышающей среднюю температуру воздуха. Эти забытые наблюдения Ф. Штапфа (1879) [656] нашли в последнее время (ноябрь 1926 г.) неожиданное подтверждение благодаря открытию Е. Бастин и Н. Ушинского [657] живых бактерий в нефтеносных пластовых водах на глубине больше километра в Северной Америке и на Апшеронском полуострове у Каспийского моря, близ Баку.

Область биосферы необходимо раздвинуть далеко вглубь, далеко за кислородную поверхность [658]. Надо принимать во внимание анаэробную жизнь, может быть, гораздо более широко развитую в глубинных пластовых водах, чем это мы сейчас думаем.

Еще другое явление заставляет, мне кажется, приходить к тому же заключению — к распространению микрофлоры в глубину в латентном состоянии [659].

Остатки организмов, которые превратятся в конце концов в нефть, перемещаясь в глубину на километр и глубже, благодаря геологическим смещениям еще долго могут находиться в области жизни и подвергаться биохимическим изменениям.

Их остатки попадают в эти глубины обычно в результате геологических смещений, например, когда стоячие воды, скопившие разлагающееся живое вещество, покрываются осадками и этим путем или под влиянием движений земной коры переходят в более глубокие ее области — за пределы коры выветривания. Разрезы торфяников и сапропелей совершенно ясно показывают, что химическое изменение идет уже в низших глубоких их слоях, которые уплотняются и переходят в торфы или сапропелиты (битуминозные сланцы), содержат химически измененные продукты жизни.

Образование конечных продуктов происходит в геологически ничтожное время при существовании благоприятных условий. Признаки такого быстрого образования — нахождение раковин, тела которых превратились в нефть, или валунов каменного угля в промежуточных прослойках тех же каменноугольных залежей — представляли сперва затруднения для исследователей. Они стано-

вятся непонятными, если признать биохимическое происхождение всех этих тел, участие в процессах их образования анаэробных бактерий [660].

Мы сейчас находимся лишь в начале микробиологического изучения образования каустобиолитов; в ближайшее время, очевидно, наши знания уточнятся и станут более ясными и четкими. Но уже сейчас неизбежность признания участия анаэробов ставит ясные границы той области, в которой может идти процесс нефтеобразования.

Он не может выходить за пределы существования жизни [661]. Температура едва ли много превышает 60—70° и, вероятно, она была еще ниже. Более высокая температура должна вообще приводить к образованию газообразных продуктов и к исчезновению в данном месте углеродистых соединений. Едва ли таким образом, принимая во внимание термический градиент земной коры, образование нефти могло происходить глубже 1,5 км, вероятнее всего, оно происходило в пределах сотни, немногих сотен метров. Огромное значение должно было иметь давление в пределах десятков атмосфер.

Биохимическое разложение остатков организмов должно идти и, как мы знаем, идет для разных организмов очень различно. Организмы, разбросанные среди других, им чуждых, организмов, дают при разложении свои — для данного вида и для данного его химического состава — характерные продукты. Получение различных каустобиолитов связано со значительным преобладанием организмов определенного химического состава. *Нефть, каменный уголь, торф, битуминозный сланец зарождаются в своих соединениях еще в организмах.* Мы видим здесь проявление чрезвычайно часто забываемого явления — большого химического разнообразия состава живых организмов [662].

Для образования нефтей и других каустобиолитов должно быть выполнено *основное условие*: образование на земной поверхности больших скоплений организмов определенного химического состава и создание определенных условий, благоприятных для их подводного разложения.

Все, что мы знаем сейчас об отложениях каустобиолитов, указывает, что их образование шло в огромном большинстве случаев там, где жили те организмы, из которых образовались нефть или каменный уголь. Переместились в огромном большинстве случаев не сами *организмы*, *но места* их обитания.

Это верно и для жидких продуктов, таких, как нефть. Большинство значительных месторождений нефти отвечает местам ее зарождения и создания. Так называемая «миграция» нефти благодаря ее легкой подвижности является в общем вторичным, генетически не основным явлением [662а]. Она может играть роль для их перемещения — создания вместилищ нефтей после их образования, их разностей, но не для создания самих нефтей.

Этому не противоречит и то, что нефть тесно связана в своем нахождении с дислокациями земной коры и сосредоточивается

в областях, тектонически нарушенных. В таких же областях главным образом сосредоточиваются и залежи каменных углей. Это связано не с подвижностью нефти, а с нахождением в этих областях благоприятных условий (благоприятный режим поверхностных и пластовых вод) для создания каустобиолитов и для сохранения остатков организмов.

В таких областях, подверженных тектоническим движениям (например, в связи с геосинклинальными перемещениями или по краям этих областей), появляются благоприятные условия для создания пресноводных и соленых бассейнов у границ морских бассейнов и их опускания, благодаря чему достигается сгущение жизни и образование мощных пластов каустобиолитов.

Но в этих же условиях создаются в ближайшее же (геологически) время условия для дальнейших перемещений и разделений создавшейся смеси твердых, жидких и газообразных тел «первичной» нефти. Иногда эти условия разделений начинают вызывать отвечающие им перемещения вскоре же после образования нефти. Так создаются концентрации жидких, богатых углеводородами тел, подобно тому, как это наблюдается и для других жидкостей земной коры — для водных растворов.

Эти процессы зависят от условий среды, от геологического строения, от тектонических движений, от свойств нефти и т. п. Они приводят к образованию нефтяных месторождений.

Я не буду здесь касаться этого важного отдела геологии, в котором много еще неясного, но в котором ясно, что он может быть и, очевидно, будет научно закономерно охвачен [663].

Для моей цели важно только отметить, что все эти явления имеют место после образования нефти, этого определенного каустобиолита, генезис которого теснейшим образом связан с живым веществом. Ясно видна уже здесь та огромная геологическая сила, какую это вещество представляет.

Но, как мы увидим, мощность ее влияния идет гораздо дальше, ибо лишь часть вещества организмов собирается в виде каустобиолитов. Это только та часть, которая выходит из жизненного круговорота, какая-нибудь стотысячная или миллионная часть химических элементов, проходящих через живое вещество. Вся остальная масса элементов удерживается живым веществом в круговороте, в поле своего действия.

Эта ничтожная часть представляется, однако, нам в окружающей нас природе в огромных массах нефтей или каменных углей, в сотнях миллионов тонн углерода. Она может создавать эти массы только в *исключительных* геологических условиях, в таких, *которые позволяют ей геологически быстро выходить из поля действия живого вещества*, т. е. из биосферы, в частности из коры выветривания. Такие условия существуют только в областях больших тектонических нарушений. Получаются ли при этом нефть или уголь,— определяется прежде всего характером того скопления живого вещества (организмов), которое образовалось в биосфере

на суше, и которое выведено затем геологическими причинами из верхней области биосферы.

Нефти и угли могут образоваться только в определенных типах сгущений жизни биосферы [664], только в одном их типе: в *пресноводных* (*реже солоноватых и соленых*) *сгущениях суши.*

Химический характер — состав — организмов сгущений определяет генезис того или другого из этих минеральных образований.

В результате этого процесса образуются не только *физически* различные продукты: твердые каменные угли и жидкие нефти, но и *химически* разные их смеси.

Сейчас химия *каменных углей* делает быстрые успехи [665], и перед нашими глазами открывается картина, резко отличная от той, которая только что была указана для химии нефти. Углеводороды играют в ней малозаметную роль, на первое место выступают более сложные гумусовые кислородно-водородные производные углерода.

Для этих гумусовых составных частей только в последние годы начинает выясняться химическая структура. Шрадер и Фишер выдвинули значение в ней группы *лигнинов*, главной составной части древесины. сохраняющейся в углях при его образовании в общем незыблемым.

Лигнинов много; это тела, формулы которых точно и определенно не могут быть даны, но основная структура которых может считаться в первом приближении установленной.

Состав лигнинов выражается (Фукс, Стадников) числами:

$$C—62—69\%,\ H—4{,}5—6{,}6\%,\ O—25—32\%.$$

Характерным для них является основное ядро ароматического характера; в нем преобладает конифериновый комплекс. Химическая функция лигнина неясная: тело очень стойкое, инертное. В нем всегда находятся метаксильные группы (CH_3O) (до 13,03%), объясняющие образование древесного спирта при перегонке дерева. Повидимому, число метаксильных групп в каменном угле карбона меньше, чем в олигоценовом (Ф. Розендаль) [666].

Количество лигниновых ядер в каменных углях меняется, как оно меняется и в растениях.

За исключением водорослей (и неизученных микроскопических растений?) лигнин находится во всех растениях [667] В торфяных мхах его содержание колеблется между 9—13%, в древесине 20—30%. Это, очевидно, одно из самых распространенных по массе в биосфере тел, создаваемых жизнью.

В углях количество его производных тоже колеблется, очевидно, прежде всего в зависимости от состава организмов, давших ему начало. Им бедны антрациты, битуминозные угли, очень богаты коксующиеся угли [668].

В процессе метаморфизма с ходом времени производные лигнина в углях конденсируются, обогащаются углеродом.

Важно его преобладание над производными клетчатки в углеродистых минералах, происшедших из растительного живого вещества.

Здесь в масштабе земной коры проявляется тот же процесс, который характерен для созданного метаболизмом тела организмов. И там и здесь наблюдается создание соединений с устойчивым *кольцеобразным* ядром в строении молекул [669].

Если бы наши знания химии организмов, разных их видов, были хотя бы столь же значительны, как знание химии нефтей и каменных углей, мы бы, несомненно, в ней могли бы различать типы организмов, столь же резко химически отличающихся друг от друга, как нефти или каменные угли.

К сожалению, только в настоящее время направляется внимание на эти области биологии [670].

Развитие наших представлений о генезисе каустобиолитов еще не закончено, и указанные здесь основные черты его далеко не общепризнаны. Но изучение истории мысли в этой области приводит к тем же выводам, как и непосредственное изучение фактов, что позволяет с большей уверенностью ожидать подтверждения правильности здесь изложенных толкований.

Решительный толчок научной мысли дали работы Б. Рено и Ш. Бертрана [671], которые доказали различное биогенное происхождение различных природных углей. Влияние этих исследований на последующие обширные работы многочисленных исследователей, занимавшихся этими для всей цивилизации столь важными веществами, было очень велико.

Работа поколениями шла разрозненно; в отдельных каменноугольных бассейнах детально выяснялась их частная история; обобщений не делалось; с современной природой явление обычно не сравнивалось.

Если биогенное происхождение нефтей впервые в общей концепции было охвачено мыслью Бюффона к середине XVIII в., а вошло в жизнь лишь в конце XIX в.— для углей уже в XVI в. В. Кордус (1544) и Б. Клейн (1952) ясно понимали их происхождение — древесное. К концу XVIII в. это стало общим местом; через Геттона (1785) и связанный с ним синтез истории Земли оно вошло в сознание геологов [672]. Палеофитологи в начале XIX в.— Штернберг, Броньяр и другие — положили точные основы нашему современному пониманию.

Это современное понимание не основывается, однако, только на данных палеофитологии. Его корни находятся и в химическом и в геологическом исследовании углей.

По-видимому, современные идеи впервые в более или менее ясной форме сложились в работах бельгийских геологов к середине XIX в. Их выразил бельгийский горный инженер А. Бриар, все время работавший в копях бассейна своей страны [673], развивая идеи А. Буги (1855). Но его работа не обратила на себя внимания и поэтому не могла оказать влияние на науку.

Лишь значительно позже американские ученые Л. Ортон [674] и С. Ньюбери [675] подошли к представлениям, мало отличающимся от наших современных.

Среди этих геологов и палеофитологов много было крупных исследователей. Я не могу их всех перечислять, но упомяну лишь о работах Г. Фильоля [676], Гранд Эри [677] и М. Д. Залесского [678] Все они ярко осветились основным открытием Б. Рено и Ш. Бертрана.

Образование каменных углей [679] имеет связь с болотами, с большими скоплениями растений, свойственными странам с сырым климатом, в устьях и дельтах больших рек, в равнинах их бассейнов, на берегах континентов и островов, в низинах областей приливов и отливов. Это все большие сгущения жизни, где масса органической материи, находящейся в состоянии медленного разложения, огромна. Возможно, что это самые большие сгущения жизни, нам вообще известные на суше [680].

Болотная, травяная и моховая растительность не может дать начала нефтям и каменным углям. Для лигнитов [681] и каменного угля исходными являются болотистые леса субтропических низменностей или болотистых равнин бассейнов современных рек различных климатических областей. Быть может, при благоприятных геологических условиях болотистые таксодиевые леса Флориды могли бы через долгие тысячелетия дать пласты каменного угля. Даже теперешнее богатство лесов в Америке отчасти связано с этими таксодиевыми лесами, дающими на гектар массы древесины, неведомые для лесов наших широт [682]. Возможными источниками залежей каменного угля могли бы явиться (если бы этому не препятствовал человек) и другие болотистые леса, типа Дисмальского болота в штатах Виргинии и Северной Каролине [683] или прибрежий озер, подобных Верхнему Кламату в Орегоне [684]. Другое физико-географическое явление должно быть принято во внимание — скопление жизни в бассейнах великих рек, находящихся в девственном состоянии. Амазонка, Ориноко, Замбези, также Обь и Иртыш с их притоками являют собой такие примеры с лесами их берегов, с большими заливными долинами и болотами. Эти реки, с их водой, богатой растворенными органическими веществами и растительными остатками, с тихим движением их вод, с озерами, через которые они медленно протекают, с их устьями и дельтами, дают нам представление о первичном зарождении каменноугольного бассейна. «Васьюганское море» Оби простирается на несколько тысяч квадратных километров [685]. Есть еще большие области низко лежащих прибрежных полос как на суше, так и на островах, области разливов в тропических и подтропических зонах, покрытые огромными болотистыми лесами.

Сейчас в Индии и в области островов Голландской Индии мы имеем примеры таких явлений [686]. Каменноугольные слои серии Coal Measures Англии, которые составляют ее основное богатство, являются метаморфизованными остатками таких лесов дельт больших рек [687].

И каменные угли и лигниты, как и нефти и смолистые сланцы, являются продуктами изменений, идущих вне зеленой поверхности — в анаэробной среде. Повидимому, здесь прежде всего действуют водные растворы. На это указывают наблюдения Тэйлора,

обратившего внимание на различие покрывающих месторождения углей пород. Когда их покрывают слои, дающие кислую среду, образуются торфы, когда среда богата Ca, Al, Si,— лигниты, а когда богата Na, Al, Si (щелочная среда),— каменные угли. Это первое крупное обобщение, подвергающееся сейчас проверке [688]

Иначе идет образование богхедов, битуминозных сланцев, нефтей. Оно тоже начинается в озерах и в других стоячих водоемах, в неглубоких пресных или солоноватых, богатых живым веществом, прибрежных, богатых жизнью частях моря. *Это живое вещество* очень отлично от того, которое господствует в водовместилищах, где происходит зарождение торфов или каменных углей. Это организмы планктона, одноклеточные водоросли, мелкие животные, споры. Они собираются благодаря взрывам размножения, подобным «цветениям» наших озер и прудов, цветениям морей, когда под влиянием «волн жизни» и чрезвычайной геохимической энергии этих организмов поверхность водовместилищ в течение короткого времени покрывается мириадами организмов, десятками, сотнями тысяч тонн одноклеточных, обыкновенно одного вида водорослей и других протофитов. Известны десятки видов различных организмов, дающих в наше время при различных условиях такие «цветения» водных поверхностей.

Богатый растительный планктон этих стоячих вод вызывает невероятный расцвет животной водной жизни. Такие «волны жизни» исчезают так же быстро, как и появляются. Организмы умирают, не будучи употребленными в пищу другими, их остатки собираются на дне — их вещество выходит в значительной части из цикла жизни. Это сапропели, богатые маслянистыми и азотистыми телами, неразрывно связанные с нефтями. И в настоящее время сапропели собираются в тысячах озер северного полушария, связанных в своем генезисе с историей последнего ледникового покрова, в тысячах озер Западной Сибири, всюду, где условия жизни благоприятствуют расцвету этих организмов [689]

В черных реках тропиков иногда с почти стоячими водами, часто бывают условия, очень благоприятствующие медленному разложению умерших организмов, ибо эти воды, богатые растворимыми органическими веществами, бедны аэробными микробами (подобно торфу). Органическое вещество их лишь медленно превращается в газообразные продукты, но они накапливают остатки жизни, принесенные со стороны [690]. Иногда остатки животных не играют здесь большой роли; воды содержат споры, принесенные ветром, грибы, являющиеся концентраторами азота.

Эти два различных процесса разложения живого вещества не всегда отделены друг от друга. Наоборот, они почти всегда идут одновременно. Если преобладают организмы, богатые производными лигнина, мы имеем условия, благоприятные для образования каменного угля, если же преобладают организмы сапропелей, то условия благоприятны для образования битумов и нефтей [691]. Их скопления образуются в тех случаях, когда процессы идут в большом масштабе. Но нельзя оставить без внимания их выделения,

сами по себе ничтожные, которые всюду непрерывно происходят вокруг нас, так как в земной коре существуют различные механизмы, позволяющие ничтожным рассеянным массам этих продуктов собираться и давать более значительные нахождения.

Это главным образом процессы, идущие вне биосферы, в стратисфере, когда органогенные остатки жизни выходят из пределов земной поверхности.

Это процесс медленного, вначале биохимического, метаморфизма, дающий в геологическое время в конце концов чистый углерод и окись углерода. Но раньше чем перейти к этому конечному состоянию, каменные угли и битумы имеют очень длинную историю, существуют миллионы лет, находясь всегда в состоянии медленных превращений. Геологи, изучавшие большие месторождения нефти, мало-помалу пришли к аналогичным взглядам. Два больших научных учреждения — Геологическая съемка США (Geological Survey) в Вашингтоне и Геологический комитет в нашей стране — после работы, длившейся десятки лет, и углубленного независимого изучения самых больших нахождений нефти пришли к началу XX в. к почти одинаковым заключениям относительно их генезиса. *Нефти, несомненно, являются осадочными, фреатическими, водными* (в значительной части пресноводного генезиса, но обычно связанного с жизнью моря) *минералами*; они находятся в определенных геологических формациях песчаников, песков, известняков или глин. Их большие скопления — миллионы тонн — известны, начиная с силура до плиоцена. Во всех их месторождениях находят либо породы, богатые остатками организмов, сапропелевые породы, либо какие-либо другие указания относительно прошлого существования больших «сгущений жизни», давших им начало. В условиях своего современного залегания нефти нередко перенесены геологическими процессами далеко от мест этих, когда-то былых, сгущений.

Таким образом, если самый механизм процесса недостаточно известен и если образование нефтяных нахождений со многих точек зрения еще спорно, главный факт все же установлен: *нефти происходят из определенных живых организмов, из живого вещества — определенного химического состава*, определяющего химическую структуру нефтей. *Это фреатические тела, генезис которых имеет свое начало на земной поверхности. Нефти — не ювенильные минералы*[692].

6. Первичный геохимический круговорот углерода

Самый стойкий минерал углерода в земной коре, несомненно, самородный углерод. Однако возможно, что в еще более глубоких оболочках, как, например, в базальтовой, этот самородный углерод становится неустойчивым и частично переходит в металлические карбиды и, может быть, в окись углерода.

Образование самородного ювенильного углерода показывает, что для этого элемента способность химической деятельности по-

нижается в термодинамических оболочках с увеличением давления и с повышением температуры.

Способность эта становится более интенсивной по мере приближения к земной поверхности. Поэтому количество его соединений увеличивается в верхних оболочках и достигает максимума в биосфере, где под влиянием живого вещества или энергии солнечного луча образуются миллионы его соединений. Их превращение в самородный углерод, в графит — медленное, геологически длительное — является самым характерным фактом первичного геохимического круговорота углерода.

Биосфера представляет оболочку жизни — область существования живого вещества. Весь ее углерод им захвачен. Все углеродистые соединения, находящиеся и образующиеся в ней, с ним каким-нибудь образом связаны. Все фреатические углеродистые минералы, попадающие в нее в результате геологических процессов, происходят в своей основе из живого вещества, представляют метаморфизованные продукты вадозных минералов, когда-то связанных с жизнью.

CO_2 — единственный ювенильный и фреатический минерал углерода, проникающий в большом количестве в биосферу.

Чисто ювенильное происхождение угольной кислоты может быть установлено лишь для части ее массы. Преобладающая ее часть даже в глубинах происходит из карбонатов. Карбонаты же всегда или почти всегда вадозные или фреатические минералы. Они лишь изредка, при особых условиях, выделяются из изверженных пород.

Важно отметить, что на земной поверхности существует большое количество химических процессов, связанных с синтезом угольной кислоты. Эти процессы находятся в очевидной связи с живым веществом, так как они все образуются под влиянием свободного кислорода.

Свободный кислород окисляет углеродистую, даже графитовую, пыль [693], большие количества угольной кислоты образуются в среде самого живого вещества под влиянием процессов дыхания [694].

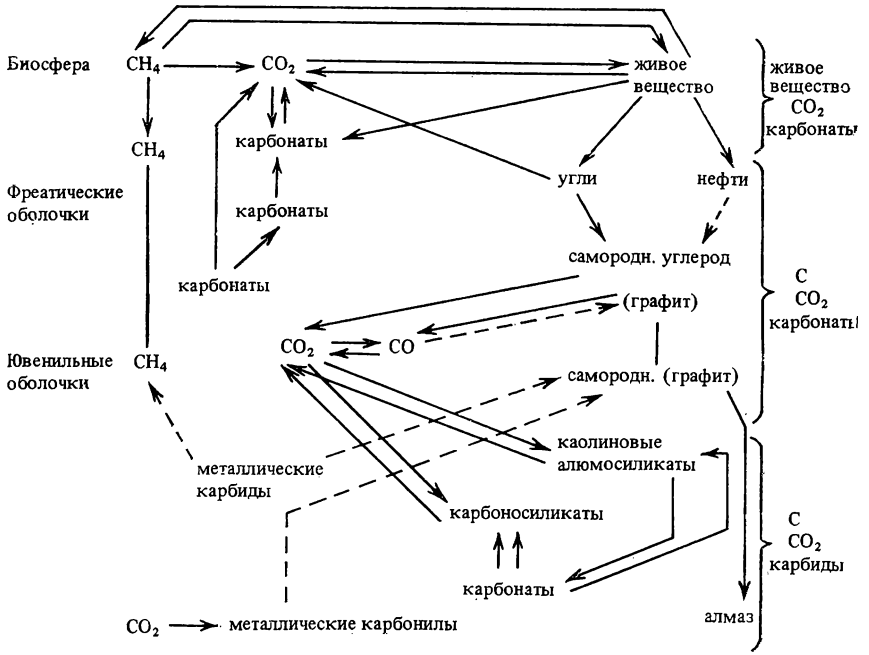
Углеводороды (главным образом метан), которые, несомненно, приходят из глубоких слоев земной коры, только отчасти ювенильного происхождения. Большая часть их массы образуется в вадозных областях: таковы газы болот (биохимический продукт). Другая создается в стратисфере, например газы, выделяющиеся в каменноугольных копях.

Но такое объяснение едва ли приложимо целиком к газовым струям углеводородов, огромная масса которых непрерывно сейчас выделяется бурением и в меньшем количестве извека выделяется в природных условиях.

Часть их в значительной мере генетически связана с нефтяными месторождениями. Это газовая фаза нефтей. Другая должна быть увязана с рассеянным органическим веществом осадочных пород, т. е. в значительной мере имеет сложное происхождение, выражаемое схемой:

Морская жизнь→морской ил→осадочные породы→газы

Таблица 11



Переход в газы должен происходить в процессах биохимического и безжизненного изменения в бескислородной среде.

Но все же часть метана может быть связана с магматическими очагами и является составной частью глубоких подземных атмосфер состава H_2O—CH_4 [695].

Генезис этих атмосфер должен быть сложный, и пары воды и углеводороды могут быть разного происхождения.

Первичный цикл углерода может быть в конце концов приблизительно представлен схемой табл. 11.

7. Земные газы и живое вещество

Самый важный факт в истории углерода — это образование живым веществом газообразных продуктов, главным образом CO_2. Метан и окись углерода, им образуемые, очень редки в биосфере, так как они доходят до нее лишь в виде следов и превращаются в CO_2.

Тесная генетическая связь между земными газами и живым веществом не ограничивается только созданием углекислоты. *Почти все вещество организмов создается из газов. Еще ярче эта связь выражена в факте, что все земные газы* (*исключая вулканические*

эманации) так или иначе связаны организмами с процессами жизни.

И вместе с тем те же газы:
O_2, CO_2, H_2O, NH_3, H_2S, SO_2, SO_3, H_2, CH_4, CO, CHOH, CSO, NO_2 выделяются назад в атмосферу после смерти организмов, при их разрушении или в процессах жизни.

Самое важное явление в химической истории живого вещества — это его газообразный генезис и превращение его в газы после смерти. Несомненно, что больше 97—98% по весу всех атомов живого вещества извлекается из газов биосферы и, должно быть, меньшее количество, но в конце концов того же порядка, выделяется в виде газов после смерти организмов.

Несколько числовых данных позволят лучше оценить это явление.

Огромная масса земного вещества приводится жизнью в течение года в движение; эта масса гораздо больше и значительнее, чем мы обыкновенно себе представляем. Вся масса земной коры, до 16 км, весит приблизительно $2 \cdot 10^{19}$ т; масса живого вещества не больше 0,1%; она отвечает приблизительно массе 10^{14}—10^{15} т. Гораздо больше девяти десятых этой массы происходит из газов Земли. Организмы совершают огромную работу, вызывая этот биллионы лет длящийся круговорот газов. Работа эта еще больше, если принять во внимание, что организмы для поддержания своего существования в течение года передвигают массы газов, которые в несколько раз превышают вес атмосферы, т. е. $6 \cdot 10^{13}$ т.

В замечательном синтезе химической статики живого вещества, данном Ж. Б. Дюма и Ж. Буссенго 90 лет назад, они правильно охарактеризовали мир организмов как «придаток к атмосфере». Они имели право это сказать ввиду того, что между живым веществом и земной атмосферой происходят непрерывные обмены и массы их соизмеримы.

«Подводя итоги изложенному нами»,— говорит Дюма, заканчивая свои лекции [696],— «мы видим, что первичная атмосфера Земли подразделилась на три большие части: одна из них образует современный атмосферный воздух, вторая представлена растениями, третья — животными»... «Таким образом, все, что воздух дает растениям, растения уступают животным, животные же возвращают воздуху; вечный круг, в котором жизнь трепещет и выявляется, но где материя только меняет свое место. Косная материя воздуха, постепенно организуемая в растениях, без изменения начинает, наконец, функционировать в животных, является орудием мысли; затем, побежденная этим усилием и как бы разбитая, она возвращается в виде косной материи в великое вместилище, из которого изошла»...

Если мы в XX в. должны видоизменить некоторые мысли, здесь изложенные, основное положение остается незыблемым. Живое вещество неразрывно связано с атмосферой; оно превращает атмосферные газы в коллоидальные тела, жидкие и твердые. Живое вещество — не только придаток атмосферы, но для нашей Земли

оно имеет гораздо большее значение, ибо атмосфера нашей планеты, взятая в массе, а не в объеме, вероятно, меньше живого вещества, из нее по большей части происходящего.

Более углубленное изучение явления показывает, сверх того, что влияние живого вещества на миграцию атомов в земной коре, действующая на миграцию его геохимическая энергия может проявляться только в теснейшей связи с атмосферой [697].

И, наконец, эмпирический анализ биогеохимических процессов, освобождаясь от миража космогоний, приводит к заключению, что *сама атмосфера Земли в ее главных газах — кислороде, азоте и углекислоте — есть создание жизни* [698].

8. Живое вещество и геохимическая история углерода

Значение живого вещества в биосфере далеко заходит за пределы геохимической истории углерода.

Если углерод необходим для создания живого вещества, то последнее не становится благодаря этому углеродистым телом. Его функции в земной коре гораздо более сложны, и его свойства не являются только суммой свойств его составляющих органических соединений.

Очень распространенная несколько лет назад идея о том, что явления жизни можно объяснить существованием сложных углеродистых соединений — *живых белков*, бесповоротно опровергнута совокупностью эмпирических фактов геохимии, ибо ни белки, ни другие углеродистые соединения, ни протоплазма — их закономерная смесь — не могут дать представления о живом веществе. *Живое вещество — это совокупность всех организмов.* Его действия являются результатом всего его вещества целиком. Сказать, что проявления организмов в первую очередь сосредоточиваются в белках, а не в карбонатах, или в свободном атмосферном кислороде, ими производимом,— это одинаково противоречит действительности.

По существу живое вещество охватывает своим влиянием всю химию земной коры и направляет в ней, *почти для всех элементов*, их геохимическую историю. Очевидно, что в геохимической истории углерода перед нами открываются лишь некоторые проблемы, не дающие полного представления об огромном значении живой природы в истории нашей планеты.

Но геохимия углерода не может быть освоена вне явлений жизни. Я остановлюсь здесь вкратце на четырех явлениях жизни, имеющих огромное геохимическое значение:

1) на распространении живого вещества на земной поверхности, 2) на его массе и химическом составе, 3) на его отношении к угольной кислоте и 4) на роли живого вещества в истории химических элементов.

9. Распространение живого вещества в биосфере и геохимическое значение размножения организмов

Распространение живого вещества на земной поверхности — одно из самых удивительных и исключительных его свойств,— является как бы отблеском его газообразного происхождения. Мы не видим ничего подобного этому явлению в косной материи, исключая газообразное ее состояние. Эта аналогия логически правильна, она связана, по-видимому, с тем, что в обоих случаях мы изучаем статистические явления; законы газов и размножение организмов имеют много общего.

Мы представляем себе распространение газообразных масс, их упругость, как результат беспорядочных самопроизвольных движений их молекул, могущих быть остановленными внешней силой, превосходящей совокупную силу движения множества этих телец. Если бы этой внешней силы не существовало, через некоторое время газы наполнили бы все данное пространство.

То же самое явление наблюдается в живой природе, в совокупностях организмов. Если бы не существовало непреоборимых препятствий, живое вещество наполнило бы через известное время самопроизвольным движением своих «молекул» — неделимых — все данное пространство. А при существовании препятствий живое вещество производит давление, аналогичное давлению газов.

Есть характерная особенность в этом давлении, связанная с особым состоянием неделимых, строящих живое вещество, лишь отчасти аналогичных молекулам газов. Давление живого вещества выражается не только *в их движении*, но и в свойстве их поколений изменяться, отсутствующем в косной материи,— в *приспособляемости организмов*.

В продолжение геологического времени живое вещество медленно приспособляется,— делает усилия и часто с успехом преодолевает препятствия своему распространению, само соответственно изменяясь.

Существует другое, очень определенное и столь же важное различие между массами газов и массами живых веществ. Количество молекул для данной массы газа неизменно, тогда как количество организмов для живого вещества изменчиво, и «давление» живого вещества может оставаться неизменным в данном пространстве, несмотря на увеличение *внешнего* давления (внешних препятствий). Это «давление» организмов есть функция воспроизведения — размножения, характерного свойства живого вещества, которое для нас, как это хорошо выразил Д. Гальдан [699], «не проблема, а аксиома». Масса живого вещества в данном объеме может расти до известного предела и соответственно растет и его «давление». Мы имеем здесь некоторую аналогию созданию, рождению газообразных тел при радиоактивном распаде элементов.

К сожалению, эта область знания, значение которой, очевидное с давних пор, не возбуждает никаких сомнений, находится в своем научном изучении в начальной стадии развития.

Несмотря на это, целые поколения ученых оставили здесь следы своих мыслей. Изучая историю развития научных идей, мы находим выражения глубоких и разнообразных представлений, относящихся к распространению жизни везде, к захвату ею всей поверхности планеты. Обычно эти мысли еще не облечены в конкретную научную форму, но находятся в состоянии смутных интимных чувств. Они, несомненно, составляют основу понимания природы — «чувства» природы — уже для нескольких поколений натуралистов. Человек лишь постепенно понял мировое распространение жизни на земной поверхности. Только в конце XVIII в.,— когда великие исследования лика Земли, возобновленные с такой энергией в эпоху Возрождения, привели к нашему современному представлению о мире,— поняли, что жизнь находится всюду на Земле. Всюдность жизни есть эмпирическое обобщение, не подлежащее никакому другому доказательству. Объяснения ей мы дать не можем, так как всякое объяснение неизбежно приводит к утверждению, что она является неизбежным проявлением основных свойств живого организма — его размножения. Всюдность можно свести к энергетике организма, но это не меняет сути дела [700].

В действительности сознание такого свойства живых организмов представляет реальную, хотя и не высказываемую основу всех наших биологических концепций.

В конце XVII в. смогли впервые наблюдать до тех пор человеческому глазу невидимую жизнь — жизнь микроскопических существ. Это открытие А. Ван-Левенгука (1632—1723) произвело тогда в науке глубочайшее впечатление. Оно дало новый импульс идее о повсюдности жизни [701].

Но лишь XIX в. позволил нам глубже постигнуть ее всеобщность. Открытие жизни в морских глубинах дало понятие об ее количестве. Изучение микробов удивительным образом углубило старые представления микроскопистов и еще более старые интуиции эмпириков — врачей и геологов.

Я думаю, что не смогу дать лучше почувствовать идею о распространении и о всеобщности жизни, как приведя подлинные слова трех великих натуралистов XIX в., высказанные еще задолго до открытия мира микробов и жизни в глубинах океана. Они выразили независимо друг от друга и почти одновременно, с большой глубиной, мысль о повсюдности жизни, эту столь плодотворную идею о живой природе, как об основной реальности космоса. Эти три великих натуралиста излагали свои мысли вне стен лабораторий и институтов, среди тишины природы, вдали от людей.

Первый из них, немецкий ученый Александр фон Гумбольдт, писал в новом (1826) издании своих «Картин природы», после открытия Эренбергом повсюдности микроскопической (не микробной) жизни: «Когда человек вопрошает природу со свойственным ему острым любопытством или в своем воображении измеряет широкие пространства органического творения, самое могучее и глубокое из всех испытываемых им волнений — это чувство, про-

буждаемое в нем полнотой жизни, повсеместно развитой...» [702]. «Всюду, куда наблюдатель ни бросит свой взгляд, он видит жизнь или зародыш, готовый ее воспринять» [703].

Другой ученый, русский и немец, наш академик, великий натуралист и мыслитель К. М. фон Бэр, человек лаборатории и микроскопа, в 1838 г. впервые увидевший девственную полярную природу Новой Земли, писал: «На какой бы точке поверхности планеты мы ни обитали и куда бы ни бросили взоры, мы видим распространение органической жизни всюду, куда человек может проникнуть. И если до сих пор не удавалось достигнуть полюсов, наблюдения, сделанные в высоких широтах, до каких только возможно было дойти, позволяют нам с уверенностью утверждать, что и на полюсах мы не найдем пределов жизни, отделяющих ее от царства вечной смерти» [704].

И почти в то же время, в 1833 г., третий ученый, Ч. Дарвин, отметил в своем дневнике в Южной Америке на берегу соленого озера близ Эль-Кармена: «Да, несомненно можно утверждать, что все страны света доступны для жизни. Озера с пресной водой, подземные озера, скрытые в недрах вулканических гор, источники горячих минеральных вод, глубины океана, верхние области атмосферы, поверхность самих вечных снегов,— всюду мы находим организованные существа» [705].

Мы выражаем эту повсюдность, распространенность жизни именем, данным Е. Зюссом верхней земной оболочке: «биосфера», сфера жизни [706].

Распространенность жизни является следствием двух, прямо не связанных явлений: 1) движения отдельных «неделимых» элементов живого вещества — организмов; это автономное движение, врожденное свойство организма, и 2) глубочайшей тайны жизни: размножения организмов, увеличения и обновления массы живого вещества.

Не углубляясь в этот вопрос (что я делаю в другом месте), я хочу только отметить некоторые геохимические последствия размножения и движения, совершаемого этим путем организмами в биосфере.

Вся земная поверхность, благодаря размножению организмов, покрыта тонким подвижным слоем живого вещества. В химическом отношении этот слой живого вещества состоит из закономерной смеси бесчисленного количества тел, составленной из автономных неделимых, между которыми существует энергичный химический обмен. В этом живом веществе преобладают два газа — кислород и угольная кислота — и вода, белки, углеводы, жиры. Во многих случаях в нем находятся большие количества входящих в неделимые, проникнутых органическим веществом опалов, карбонатов, фосфорнокислого кальция. Часто, но не всегда, преобладают органические соединения; количество воды колеблется между 60 и 90%. Это живое вещество образует обыкновенно тонкий слой; оно наполняет все водовместилища и встречается во всей толще океана. Океаны являются самыми богатыми скопле-

ниями живого вещества; последнее распределено в нем очень неравномерно, но, однако, находится всюду. Практически можно считать слой живого вещества непрерывной земной оболочкой [707].

Очень характерно, что это вещество распылено до степени, превосходящей все земные механические и химические распыления. Я уже указывал на значение этого явления для рассеяния углерода и для химической активности мельчайших пылинок вещества, остающихся после смерти микроскопических организмов.

Но это крайнее распыление является лишь следствием стремления живого вещества к повсюдности, ибо размножение живого вещества, увеличение его массы пропорционально его поверхности. Это увеличение массы является отчасти результатом газового обмена, отчасти обмена жидкостей, реже твердых веществ. *Этот обмен всегда совершается через поверхность тела организма.* Увеличение поверхности организма всегда соответствует усилению обмена его вещества с окружающей его средой, увеличению быстроты «более или менее быстрых вихрей» жизни. Все строение живого вещества определяется силой его размножения, им же объясняются мельчайшие размеры микробов и ультрамикробов, сложное клеточное строение организмов [708].

Поверхность маленьких тел какой-либо массы материи всегда гораздо больше поверхности той же массы, образующей одно большое тело тождественной формы. Распадение живого вещества на все более мелкие организмы может быть до некоторой степени рассматриваемо как механизм, который, увеличивая площадь живого вещества, усиливает его обмен и благоприятствует его распространению по всей земной поверхности.

Как раз наиболее мелкие организмы распространяются с удивительной быстротой. Воспроизведение организмов неизбежно связано с образованием определенных сложных соединений, строящих тело организма. Синтез этих соединений совершается с быстротой, неведомой нашим лабораториям и заводам.

Быстрое размножение организмов, особенно микроскопических, возбудило уже внимание ученых XVIII в. и даже XVII в. Уже К. Линней интересовался этими вопросами. Он и другие установили, что одна особь *Musca carnaria* — мясной мухи — со своим потомством могла бы в немного дней уничтожить до костей трупы лошади или льва. Эти исчисления и связанные с ними идеи Линнея [709] не получили должного внимания вплоть до нашего времени [710].

Размножение (воспроизведение) живых существ, интересующее биологов с физиологической точки зрения, есть по существу явление геохимическое, так как оно имеет огромное влияние на количество живого вещества, существующего в биосфере, и управляет всем жизненным циклом химических элементов. Оно имеет в земной коре еще большее значение, так как живое вещество представляет очаг «активной» энергии. Оно в конце концов приводит в ней в движение не менее значительные массы материи, чем другие процессы окружающей нас природы, как, например,

осадки водных бассейнов, отложения рек или ветра, ледниковых покровов. Это основное биогеохимическое проявление биосферы [711].

Рост геохимии задержан отсутствием биологических фактов, научно установленных, относящихся к этому явлению.

Обычно в биологии эти факты собираются, между прочим, как простые примеры быстроты или интенсивности воспроизведения; во многих случаях ими пользуются лишь для иллюстрации мысли о значении размножения организмов, говорят о нем как о великом природном явлении, обычно нашим умом не сознаваемом.

В геохимии нельзя ограничиваться таким подходом к этому явлению.

Оно имеет слишком большое значение в миграции атомов в земной коре, роль его слишком велика в геохимических процессах. Не имея возможности останавливаться здесь на этом явлении, я приведу лишь несколько конкретных примеров, уясняющих ту силу, какую размножение представляет в земных пределах.

В начале XIX в. К. Эренберг [712] дал картину поразительной силы воспроизведения диатомовых, тех кремнеземных организмов, ежегодно закономерно на огромных просторах нацело составляющих морской планктон, огромное значение которых в истории кремния было уже указано. Эренберг доказал, что одна диатомея, разделяясь на части, может, если не встретит к тому препятствий, в восемь дней дать массу материи, равную объему нашей планеты, а в течение следующего часа может удвоить эту массу.

Мелкая обычная инфузория (туфелька — *Paramaecium*) может в течение пяти лет дать массу протоплазмы, объем которой был бы в 104 раза больше объема Земли [713].

Мир микробов, неведомых К. Эренбергу, являет еще более разительные примеры. Одна единственная бактерия в благоприятной ее росту питательной среде может в один день дать количество неделимых, превышающее 10^{25}, т. е. септиллионы особей; остается микроскопический след от ее первичной материи, вокруг которого образуются или концентрируются в течение этих часов массы того же химического вещества, составленные из сложнейших органических соединений.

Согласно Ф. Кону [714], бактерия может в течение четырех с половиной суток дать потомство в 10^{36} индивидуумов, которое способно было бы заполнить океан и вес которых, очевидно, превысит вес последнего, так как удельный вес бактерии, живущей в соленой воде, сколько можно судить, немного больше удельного веса морской воды. Это значит, что в трое суток живая пылинка сложнейшего химического состава весом в несколько триллионных или сотнебилльонных грамма (10^{-11} до 10^{-10}) дает массу все растущего вещества того же сложнейшего состава весом больше $1{,}4 \cdot 10^{17}$ т, т. е. в несколько тысяч раз превосходящим вес всех организмов, находящихся в каждый данный момент в биосфере.

Это еще не крайний предел быстроты создания вещества геохимической энергией живых организмов, невероятного вихря миграций элементов, которые они могут вызвать. Амплитуда воз-

можных колебаний очень велика. Если бактерия холеры может покрыть сплошным покровом поверхность планеты в одни с четвертью суток, то наиболее медленно размножащийся организм суши — индийский слон — сделает это в 3000—3500 лет; скорость передачи геохимической энергии жизни для бактерии холеры равна приблизительно 33 000 см/сек — близка к скорости звуковых волн в воздухе; для слона она будет около 10^{-2} см/сек [715]. В безмерности геологического дления земной жизни геохимический эффект обеих морфологических форм — слона и бактерии — окажется, однако, в конце концов, по существу одним и тем же. Самый медленно размножающийся организм в биосфере будет являться огромной меняющей окружающую среду силой, как и самый быстрый.

Эти числа дают понятие о потенциальной возможности изменения геохимических процессов, заложенных в организмах. Она проявляется в окружающей природе реально в меньшей степени, не достигая предела; но, однако, порядок явлений от этого резко не меняется.

Но временами мы видим ее проявление в полном размахе. Можно сказать, мы наблюдаем эти явления ежедневно кругом нас, не сознавая их величия. Это «волны жизни», согласно прекрасному старинному образу, недавно вновь внесенному в науку В. Гедсоном [716]. Это внезапные взрывы жизни. Иногда в течение нескольких дней, нескольких часов мы видим, как образуются мириады живых существ, водорослей, насекомых, пауков, мелких позвоночных и других животных. Через очень короткое время при условиях, благоприятных для жизни, живое вещество приготовляет на наших глазах огромное количество белков, жиров, углеводов. Так, в Адриатическом море наблюдается иногда явление, которое итальянцы называют «mare sporco», огромное внезапное размножение диатомей, дающее в результате скопления диатомей, бедных кремнеземом. Эти диатомеи воспроизводятся с такой быстротой, что равновесие кремния, растворенного в морской воде, не имеет времени восстановиться. Образуются их скопления, покрывающие поверхность моря слоем в несколько метров мощности; через несколько дней такого размножения они оседают на дно в виде студнеобразных масс, быстро поедаемых или разлагающихся. Нарушенное равновесие природы быстро вновь восстанавливается [717]. Эти же явления можно наблюдать в еще большем масштабе в планктоне океана и в его береговых «сгущениях жизни». Планктон покрывает здесь просторы, не осуществимые в море или на суше. Эти явления проявляются вместе с тем на нашей планете непрерывно. Если они замирают в одном месте, то они разворачиваются вновь в каком-нибудь другом [718].

Те же явления наблюдаются на каждом шагу и на суше; таково, например, «цветение» озер, рек, болот, прудов. Растения, подобные ряскам (Lemna), водоросли и одноклеточные животные и другие организмы внезапно покрывают поверхность воды более или менее непрерывным покровом; они возобновляются периоди-

чески, быстро создавая огромные количества органических соединений, но равновесие вновь быстро восстанавливается, и они бесследно разрушаются вновь, входя в жизненный цикл. В случае, когда разрушение не идет до конца, они могут, как мы видели, давать начало залежам углей или нефтей.

Само явление вполне отвечает тем огромным потенциальным силам, числовое выражение которых я давал раньше.

Роль в экономии природы этих явлений огромна [719] Эти взрывы жизни имеют только определенное бытие — они краткосрочны. Вскоре равновесие восстанавливается, живая природа принимает обычный облик.

Нет мгновения, когда бы это явление не проявилось во многих местах нашей планеты. Это поистине «волны жизни», всегда существующие и ярко выявляющие механическую черту явления. Его существование, очевидно, связано с самим строением живого вещества.

И все же оно почти не привлекает внимания ученых нашего века. К нему не раз обращалась научная мысль, когда в науке царили идеи о гармонии и об экономии природы. Мне кажется, что наш великий натуралист К. Е. фон Бэр в последний раз, 60 лет назад, подходил к этому явлению во всей его широте, как к великому отзвуку планеты [720].

10. Количество углерода в живом веществе

Геохимический эффект размножения может быть количественно выявлен образованием живого вещества, его массой на определенной площади биосферы.

Это количество определяется зелеными *растениями*, которые одни обладают способностью захватывать лучистую энергию Солнца.

Количество растительной массы на определенном пространстве ограничено. Можно составить себе представление о порядке его величины, изучая урожаи наших культур. Так, например, максимальный урожай хлебов в Англии может давать больше 30 т сухой органической материи на гектар и на жатву. Но это исключительный пример [721]. В *общем* «при лучших условиях и лучших культурах», согласно Дюкло [722], урожай не превышает 15 т на гектар.

В тропических странах это количество, несомненно, гораздо значительнее. Для плантаций бананов уже давно достигнут урожай до 50 т сухого органического вещества на гектар, не считая веса ветвей и листьев этих Musaceae [723].

Но, по-видимому, мы и здесь еще далеки от достижения предельного плодородия почвы. Маниок — *Manihot utilisissima Pohe* из семейства Euphorbiaceae дает нам еще большие количества продуктов, до 250 т свежих клубеньков на гектар, не считая воздушных частей растения [724]. Скопления мхов и лишаев сырых тундр арктических и подарктических стран, так же как северные сырые

луга, дают, по-видимому, не меньшие количества живого вещества, вероятно, бóльшие, чем урожаи наших стран [725].

Леса наших широт дают на гектар ежегодный прирост древесины и листвы до 7,5 т [726]. В тропических лесах масса живого вещества на гектар должна быть еще больше.

Эти числа соответствуют массам углерода, равняющимся от 6—7 до 50—60 т на гектар. Как бы эти числа ни казались нам высоки, они для полного учета, несомненно, дают лишь минимальные пределы.

Они никогда не отвечают всему собираемому живым веществом углероду на гектар; они являют лишь полезную человеку часть.

Человек никогда не интересуется всем живым веществом почвы. Так, для злаков не принимают во внимание их корней; следовало бы в последнем случае удвоить общую органическую массу. Никогда не принимают во внимание мир микробов и животных почв и подпочв. Оставляемое им без внимания количество жизни наверное не меньше органического вещества, которым человек пользуется для своих нужд; оно по крайней мере того же порядка, вероятно, гораздо большего [727].

Сборы с полей нашего климата не соответствуют органическим массам, образующимся в тропических и субтропических странах, в наших торфяных болотах, в болотистых лесах тропиков, в сырых прериях субарктических стран. К тому же значительная часть углерода концентрируется всюду в *животном царстве*, особенно в царстве членистоногих.

Уже давно стало очевидным, что живое вещество, содержащее по крайней мере 60% легко выделяемой воды, концентрируется в областях земли пропорционально ее количеству.

Максимальный расцвет жизни проявляется в водах гидросферы. Существуют два источника образования исходной массы живого вещества: во-первых, планктон поверхности моря, по большей части микроскопический, зоопланктон и фитопланктон, и, во-вторых, растительность водорослей, зостер и других водяных растений в бентосе и в некоторых частях океанической поверхности — в прибрежных и в саргассовых сгущениях жизни. На зеленом растительном субстрате зиждется вся жизнь моря. В океане преобладают богатые азотом животные организмы. Они резко господствуют не только по разнообразию форм, но, по-видимому, и по их количеству, по весу.

Весь углерод морской жизни в конце концов получается из зеленого живого вещества, почти исключительно из растений [728]. В силу интенсивного своего метаболизма, быстроты размножения и взаимного поедания морские животные до конца используют один и тот же органический запас углерода, извлекаемый растениями из воздуха.

В гидросфере жизнь существует в жидком слое, средняя мощность которого равна 3,8 км, между тем как на суше этот слой не превышает нескольких метров. Отсюда следует (принимая во внимание, что океан занимает поверхность, в 2,4 раза большую,

чем суша), что большая часть массы животного и растительного углерода сконцентрирована в океане. Несомненно, что он там не распределен равномерно. Явление, наблюдаемое и на суше — концентрация живых организмов в определенных ее слоях (в почве и около нее),— еще ярче проявляется в океане и в других водных вместилищах жизни.

Наряду с областями высокой концентрации жизни, в которых интенсивно идут геохимические процессы, можно здесь различить и такие бедные жизнью области, где ее влияние замирает. Мы можем выделить в океанических водах две *пленки жизни*: *планктонную* — в 50—60 м мощностью [729] на поверхности и вблизи поверхности и *донную*, мощность которой иногда значительно больше. Мы должны отличать в океанах еще два других вида «сгущения жизни»: *саргассовое* сгущение на поверхности глубоких вод и на границе суши и моря — у берегов или над мелями — и тому подобные *прибрежные концентрации жизни*.

Такое распределение жизни представляет неизменную картину гидросферы (и водных вместилищ суши), существовавшую во все геологические периоды. Это — геологически вечные формы структуры земной коры, распределения на пей геохимической энергии жизни и вызванной ею своеобразной миграции элементов [730].

Количественное определение планктона, начатое В. Генсеном [731] более 40 лет назад, обнаруживает в нем все большие и большие количества организованных существ, по мере улучшения методов исследования.

Более новые определения Е. Аллена [732] указывают для планктона Атлантического океана более 464 600 мельчайших организмов на литр, не считая бактерий и наннопланктона.

Определение одного фитопланктона, не считая микропланктона и животного планктона, который превосходит его богатством жизни, ежегодно дает для северного Атлантического океана наших широт от 10 до 15 т сухой органической материи на гектар [733]. Согласно Петерсену, органическое вещество в виде плавающих растений (например, Zostera) и их обломков соответствует по весу $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$% массы морской воды в этих наиболее богатых жизнью ее концентрациях [734].

Чтобы сравнить ее с производительностью почвы, можно выразить общее количество живого вещества гидросферы, исчислив его на гектар. Оказывается, что количество видимой жизни в гидросфере немного больше количества ее в богатых жизнью участках суши.

Наибольшие урожаи суши и наибольшие урожаи водных вместилищ дают на гектар близкие количества сухого органического вещества, хотя мы в обоих случаях имеем резко разные по мощности слои планеты.

Толща вещества, отвечающая гектару моря, достигает в среднем нескольких километров. Мощность соответствующего слоя жизни на суше в пределе, например в лесах, может иногда достигнуть сотни и больше метров. Обычно она исчисляется немногими

десятками метров, метрами или достигает метра. То, что урожаи зеленых растений суши и зеленых растений и животных моря дают близкие цифры, если их отнести на гектар, вероятно, связано с тем, что живое вещество в конце концов является созданием лучистой энергии Солнца, т. е. зависит от поверхности им освещенной площади, одинаковой и для суши и для моря [735].

Вопрос этот имеет огромный теоретический интерес и теснейшим образом связан со всем геохимическим режимом планеты. Современное состояние науки позволяет нам лишь вскользь его затронуть.

Остановимся на некоторых его проявлениях.

Для животных морского дна, бентоса, морей Дании П. Бойсен-Иенсен [736] определил ежегодный урожай живого вещества. Урожай колеблется в разные годы от 42,1 до 77,1 г углерода на 1 м^2. Это соответствует приблизительно 206,3—377,8 кг углерода на гектар. К тому же Бойсен-Иенсен принимал в расчет лишь бентос и оставлял без внимания планктон, микробы, движущихся животных. Бентос, который он изучал, жил за счет Zostera и ее остатков. Zostera давала 12 т сухой органической материи в год на гектар [737]. Животный мир питается ее остатками и ее живым веществом, не успевающим достигнуть зрелого возраста. Создается равновесие — животные, в значительной мере плавающие рыбы, поедают зостеру, которая своим ростом быстро покрывает потерю от поедания.

К сожалению, мы не можем дать точных чисел всего количества живого вещества в биосфере и углерода, в нем заключающегося. Мы можем приблизительно *указать* порядок отвечающих ему величин. Но такое несовершенное приближение предпочтительнее полного неведения.

Очевидно, что количество углерода, связанное с жизнью, ограничено и что количество его в общем по сравнению со всей массой углерода, находящегося в коре, невелико. Как мы видели, масса эта близка к $1 \cdot 10^{17}$ т, считая весь углерод земной коры до 15—20 км равным 0,5%. Это число не максимальное и, мне кажется, при более точном подсчете газов, рассеянного органического вещества и углерода массивных пород должно быть увеличено. Возможно, что оно заходит за предел 0,5—0,6%.

Вся масса живого вещества едва ли много превышает 0,1% земной коры, т. е. $2 \cdot 10^{16}$ т; она, наверное, меньше, ибо, предполагая 100 т сухого органического вещества, отвечающего живым организмам на гектар, мы получим $5{,}1 \cdot 10^{12}$ т на всю биосферу. Едва ли все живое вещество, принимая во внимание всех животных, микробов почв и грязей, сильно изменит порядок этой цифры. Вероятно, она отвечает величине $n \cdot 10^{13}$ т живого вещества, тогда как числа порядка 10^{14} будут отвечать предельным возможным его величинам. Для углерода живого вещества среднее его количество не может превысить 7% [738], вероятно же значительно меньше, имея в виду водные организмы [739]. Отсюда следует, что количество углерода, захваченного живым веществом, не может превышать $n \cdot 10^{13}$—10^{14} т, но, вероятно, меньше этой цифры. Оно, следова-

тельно, соответствует нескольким тысячным долям общей массы земного углерода.

Но в действительности его значение несравненно больше. Живое вещество представляет динамическое равновесие атомов, их масса находится в энергичном движении — в миграции; часть атомов углерода выделяется из организма и немедленно же заменяется другими его атомами.

Тысячные доли не дают представления о значении углерода живого вещества. Значение его атомов в природе гораздо большее. В течение короткого времени, например одного года, живое вещество приводит в движение массы углерода, вероятно, того же порядка, как вся масса земного углерода.

Факт, отмеченный нами в истории кремния и кислорода, повторяется и здесь. Это, конечно, не значит, чтобы действительно все атомы углерода реально проходили через живое вещество. Часть атомов непрерывно находится в живом веществе, немедленно возвращаясь в него, если почему бы то ни было она его оставляет. Лишь небольшая их часть надолго, иногда на миллионы лет (например, в нефтях, углях, известняках и т. д.), уходит из живого вещества.

Некоторые исследователи другим путем получают меньшие цифры для всего количества живого вещества, постоянно находящегося на нашей планете [740]. Однако разница не так велика. Более вероятные из наименьших определений дают для земного вещества суши $n \cdot 10^{11}$, быть может, $n \cdot 10^{10}$ т [741].

11. Постоянство массы живого вещества

Точное определение массы углерода в живом веществе и массы живого вещества имеет большое значение и по другим соображениям, кроме его влияния на геохимические процессы.

Очевидно, всякое значительное изменение массы или состава этого живого вещества должно получить яркое отражение в истории химических элементов, в составе косной материи, среды жизни организмов.

Но происходит ли и может ли такое изменение происходить?

Изучая историю развития Земли, мы наталкиваемся на факт огромной важности, последствия которого обыкновенно не замечаются: факт *постоянного химического облика* земной коры в течение всего геологического времени. Совершенно несомненно, что минералы, образующиеся в течение геологического времени, всегда одинаковы. Всюду и всегда, не только со времени кембрийской эры, но и со времени архейских эр, образуются те же минералы; нет никакого изменения. Не только нет изменения в самих минералах, но и их парагенезис остается тот же, и их взаимные количества во все времена кажутся тождественными.

Отсюда необходимо заключить, что геохимические явления не изменились заметным образом со времени архейских эр.

Из этого также следует, что средние количества и состав живого вещества оставались приблизительно одинаковыми в течение всего этого непостижимого по длительности времени. Иначе ввиду значения организмов в геохимической истории всех химических элементов ни минералы, ни их соединения не могли бы оставаться все время тождественными.

Таким образом, количество живого вещества, по-видимому, является планетной константой со времени архейской эпохи, т. е. за все дление геологического времени.

В тех сложных динамических равновесиях, какие мы видим в биосфере, говоря о *постоянстве* явления, очевидно, отнюдь нельзя считать, что данное явление не меняется в своем числовом значении. Можно только утверждать, что *пределы колебаний* не меняются. Мы привыкли к такой форме постоянства в составе воздуха или в солевом составе океана. Их постоянство, т. е. неизменность пределов колебаний, указывает, что биосфера находится в *очень устойчивом равновесии.*

Мы привыкли к устойчивости состава воздуха, солевого состава океана в пределах исторического времени, но эта устойчивость должна указывать нам, что мы имеем дело с таким явлением, изменение которого не может происходить без разрушения очень глубоких черт природы.

Сейчас можно ставить только как подлежащую проверке очень вероятную гипотезу, что все эти постоянные пределы колебаний *геологически вечны*, т. е. неизменны в геологическом времени, составляют основные черты структуры биосферы, т. е. планеты [742]. Противоречий этой гипотезе я сейчас в известных мне фактах не вижу.

Интересно отметить, что здесь мы возвращаемся в геохимии в новой форме к старым идеям, почти забытым в биологии, однако имеющим в ее прошлом очень интересную историю. Эти старые биологические идеи должны будут возродиться, ибо очевидно, что указанное постоянство массы живого вещества имеет значение не только с точки зрения геохимии, но в неменьшей степени и с точки зрения биологии.

Бюффон [743] первый ясно поставил в биологии вопрос о количестве «жизни», как тогда выражались, существующей на нашей планете. Он думал, что количество это неизменно, что живые вещества образуются из частиц, органических «молекул», отличных по своей природе от частиц косной материи. Эти органические «молекулы», согласно его мнению, бессмертны и неизменны. После смерти организма они вступают в другие организмы и, таким образом, находятся в движении от начала вечности. Эти смелые представления сходны с очень древними представлениями индусской мысли. Едва ли можно предполагать их непосредственное заимствование Бюффоном, так как работа его началась раньше ознакомления с ними европейского Запада. Генезис этих представлений Бюффона сложен и недостаточно выяснен. Это, несомненно, очень древние идеи, возродившиеся в новой форме [744] Их можно

ясно проследить до XVII в., но мы находим их следы в философской и научной атмосфере эпохи Возрождения. Их реальные корни, однако, надо искать в древних философских и религиозных представлениях Азии.

Из построений Бюффона логически следует, что количество органического вещества, т. е. вещества всех тел организмов на нашей Земле, в биосфере, соответствующее массе вечных органических «молекул», постоянно.

Эти идеи Бюффона никогда не были забыты; они, однако, являли собой течение научной мысли, оставшееся в стороне от основного ее движения.

Мы наблюдаем их возрождение в новых формах у натуралистов и философов XIX в.[745]: у Л. Окена, Е. Снядецкого, П. Флуранса, К. М. фон Бэра, Л. Агассица, В. Прейера, Э. фон Гартмана, А. Брандта и др. Немецкий физиолог В. Прейер[746] старался в конце века даже углубить эту идею и ввести ее в науку; ему это не удалось. В общем предполагали, что количество живого вещества, т. е. жизни — как бы запас жизни — остается неизменным в течение геологического времени.

К. М. фон Бэр, однако, допускал возможность его увеличения с течением времени[747].

Эти полузабытые теории получают в нашу эпоху новый интерес. Количественное изучение явлений жизни приобрело сейчас настолько большое значение, что благодаря ему в значительной степени изменяются недавно еще не подвергавшиеся сомнению идеи, созданные в эпоху господства работы чисто качественной — морфологической. Эти старинные идеи нашли в нашу эпоху благоприятную почву. Их время пришло.

Постоянство количества живого вещества на Земле — постоянство предела его колебаний — есть эмпирический факт и необходимое следствие из всей совокупности геохимических фактов.

12. Химическое строение живого вещества

Эти явления имеют еще другое следствие. *Не только количество, но и средний химический состав живого вещества должен быть неизменным не только в историческое, но и в геологическое время.*

С геохимической точки зрения *это* постоянство еще более несомненно, чем постоянство *количества* живого вещества, ибо каждое химическое изменение живого вещества должно было бы проявиться в образовании новых минералов или в увеличении и уменьшении их количества.

Между тем во всей геологической истории минералы всегда остаются теми же самыми. И если количество их меняется, то это изменение колеблется около среднего числа. Часто эти изменения связаны с живым веществом. Так, например, периоды усиленного образования каменного угля повторялись несколько раз в течение геологического времени. Тот же факт известен для минералов, совершенно не зависимых от жизни; так, например, появление не-

скольких ледяных периодов в течение геологического времени отвечало увеличению количества льда. Нам известно также несколько повторных проникновений в биосферу и стратисферу самородного золота или окиси олова (касситерита) и т. д.

Эти периодические изменения в количестве отдельных минералов, очевидно, зависят от каких-то причин иного рода, чем те, которые определяют изменения в явлениях жизни.

Мы должны усматривать в них периодические колебания физико-географических соотношений, которые связаны с явлениями, разыгрывающимися в глубинах *земной коры*, едва ли *планеты*, или с колебаниями в движении магматических очагов, которые, со своей стороны, связаны с орогеническими явлениями и с ходом радиоактивных процессов.

Такие периодические колебания и химического состава живого вещества и его количества весьма вероятны, так как общие причины, сейчас указанные, должны отражаться и на них.

Но эти колебания сейчас нами не отмечаются прежде всего потому, что не сознается еще постоянство среднего состава и среднего количества живого вещества, которое должно им предшествовать в нашем научном понимании.

В связи с этим должна быть прежде всего отмечена и учтена неизменность всех форм земной косной материи, всех самых разнообразных природных химических соединений — минералов, связанных своим генезисом с живым веществом. Это явление, наблюдаемое в течение всего геологического времени, т. е. геологически вечное. Эта неизменность может иметь место лишь при постоянстве химического состава живого вещества и его очень определенного химического строения, остающегося в среднем без изменения в течение всего геологического времени. В этой области выводы геохимии находятся на первый взгляд в противоречии с данными биологических наук и в частности палеонтологии.

Наиболее ярким эмпирическим обобщением, господствующим над всеми нашими представлениями о земном мире, является непрестанное и правильное изменение *морфологической* структуры живого вещества — эволюция видов [748]. Идея эволюции органического мира представляет одно из величайших достижений человеческой мысли прошлого века. Очевидно, что морфологическое изменение должно быть тесно связано с изменением химическим, ибо форма организма, так же как форма всякого физического тела, обусловливается прежде всего его внутренним химическим строением. Эти два факта — морфологическая эволюция живого мира в течение геологического времени, связанная при каждом изменении с химическим изменением, и неизменность его среднего химического состава в тех же пределах — есть твердо установленные эмпирические положения. Их кажущееся противоречие требует объяснения. Можно как вероятную гипотезу допустить, что *химическое изменение*, необходимо сопутствующее каждому *морфологическому изменению, образованию вида, расы и т. д., совершается в химически неизменных рамках разнородного живого*

вещества. Общий его состав оставался в течение геологического времени всегда одинаковым. Отдельные химические изменения компенсируются другими, идущими в противоположную сторону в меняющихся в своем составе других *однородных* живых веществах, существующих одновременно. Если это объяснение соответствует действительности, приходится допустить, что в строении живого вещества, взятого в целом, существуют характерные черты, не изменяющиеся при эволюции видов. Я не могу здесь углубляться в анализ этих очень важных и имеющих большой научный интерес вопросов. Я ограничусь замечанием, что выводы, вытекающие из неизменности среднего состава живого вещества в течение геологического времени, могут и должны лишь *кажущимся* образом противоречить морфологической (и химической) эволюции организованных существ.

Химический состав живого вещества нам известен лишь в самых общих чертах и в очень недостаточной мере [749].

Еще недавно не было ни одного полного анализа какого-либо живого организма, сравнимого по своей точности и достоверности с современными химическими анализами минералов или горных пород. Сейчас небольшое количество таких анализов произведено и частично опубликовано в Биогеохимической лаборатории нашей Академии Наук. Работа систематически идет, но медленно [750]. Только тогда, когда она войдет в жизнь, выйдет за пределы этого по существу небольшого учреждения, вызовет сознание ее необходимости в широких кругах биологов,— положение изменится. Пока же геохимик должен работать в двух научных областях, которые ему одинаково необходимы,— в области косной материи и в области живого вещества,— с научными фактами неодинаковой точности. Ему приходится выводить в биогеохимических проблемах научные следствия из большого количества неполных и недостаточных данных. Существуют тысячи неполных или неравноценных анализов частей организмов или их общей массы, высушенных при различных температурах, доходящих до 125° Главная масса организма, содержащаяся в нем вода, нам известна менее точно, чем другие компоненты. Летучие части, так же как газообразные тела, образующиеся во время операции сушки до 100°, всегда утрачиваются и не принимаются во внимание. Они не отражаются в получаемых числах. Имеются сотни, может быть, тысячи анализов золы животных и растений, в которых отношение количества золы к среднему весу живого организма не указано. Вообще средний вес живого организма очень мало изучен, между тем как это число совершенно необходимо для всех геохимических выводов. Газовая составная часть организмов совершенно количественно не учтена, хотя вполне ясно ее огромное значение и то, что она количественно меняет средние числа состава живого вещества.

Подавляющая часть анализов была сделана ввиду специальных задач, интересовавших биологов, или для разрешения практических вопросов, интересовавших зоотехников, врачей, земледельцев. Нам приходится разыскивать отдельные геохимические данные

Таблица 12

Среднее содержание химических элементов в живом веществе

Декады	Весовые %	
I	$>10^{1}$	O, H
II	10^{0}—10^{1}	C, N, Ca
III	10^{-1}—10^{0}	S, P, Si, K
IV	10^{-2}—10^{-1}	Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn
V	10^{-3}—10^{-2}	Cu, Br, J (?), Mn, B
VI	10^{-4}—10^{-3}	As, F, Pb (?), Ti, V, Cr, Ni, Sr, Li
VII	10^{-5}—10^{-4}	Ag, Co, Ba, Rb (?), Sn, Mo
VIII	10^{-6}—10^{-5}	Au?
IX	10^{-7}—10^{-6}	Hg
XIII	10^{-12}—10^{-11}	Ra

среди этой случайной массы фактов, собранных в течение более 100 лет в результате огромной научной работы.

Несомненно, за последние годы наблюдается ясный перелом. Быстро и все быстрее увеличивается число точных количественных данных для отдельных элементов. Положение резко начинает в этом отношении меняться по сравнению с недавним временем, например, с 1927 г., когда эта книга впервые появилась на русском языке. Очевидно, через немного лет мы получим достаточные данные для количественного выявления, в первом приближении, элементарного химического состава живого вещества.

В ближайшие годы это можно будет сделать для главных классов организмов — для большинства химических элементов.

Но пока точное количественное представление об элементарном составе живого вещества дано быть не может. Раньше, чем оно может быть сделано с той точностью, какую можно иметь для химического состава минералов, горных пород, литосферы, необходимо получить количественные данные для возможно большего числа отдельных видов, семейств, биоценозов.

Но все же можно уже сейчас дать как первое приближение *порядок* распространенности в живом веществе некоторых химических элементов из входящих в его состав и можно подойти к некоторым более крупным эмпирическим обобщениям, как это сделано недавно А. Виноградовым (1933) [751], указавшим зависимость химического состава в связи с периодической системой элементов. Полученная кривая резко отличается от такой же кривой для чисел Кларка — для состава литосферы.

Едва ли порядок большинства элементов изменится при более точном подсчете. Взаимное распределение элементов в пределах декады, однако, менее точно.

В табл. 12 я даю результат подобного определения, располагая элементы в убывающем порядке по декадам.

Впервые таблица была мною дана в 1922 г.[752] Если сравнить табл. 12 с этой таблицей, можно учесть рост наших знаний за 12 лет.

Каждый ряд в таблице содержит химические элементы, количество которых достигает одинаковых десятков процентов среднего состава (декады) [2].

Аналогичные подсчеты можно дать в декадах для отдельных больших классов семейств, отрядов организмов, конечно для относительно немногих. Можно, например, дать их для насекомых, высших хлорофилльных растений, водорослей и т. п.; нельзя, однако, дать, например, для рыб.

Но даже в такой общей форме она могла бы помочь количественно учесть влияние живого вещества на ту среду, в которой они живут, если бы в тех же, хотя бы недостаточных пределах, мы смогли бы учесть состав среды жизни — биосферы. Но средний химический состав среды жизни — биосферы — неизвестен.

Мы точно знаем лишь состав литосферы, совершенно отличающийся от состава биосферы. Последняя должна быть обогащена углеродом, азотом, кальцием, калием и т. п., хотя бы потому, что вся охвачена живым веществом и органогенными минералами. В осадочных породах, не говоря о почвах и об илах, процент углерода достигает нередко для некарбонатных пород 1—2% С. В карбонатных его содержание превышает 12%.

Состав литосферы в среднем соответствует составу изверженных кислых пород, а не составу среды, в которой идут жизненные процессы.

Хотя мы и не можем определить среднего состава *биосферы*, но очевидно, что он гораздо *ближе* к среднему составу живого вещества, чем состав литосферы. Это изменение создано жизнью.

Чего нельзя сделать для всех организмов, можно сделать для большей их части. Для морских организмов это сравнение может быть сделано с известной точностью.

Средний состав гидросферы при современном состоянии наших знаний может быть представлен в декадах следующим образом (табл. 13) [2]:

Таблица 13

Средний состав гидросферы

Декада	Весовые %		Декада	Весовые %	
I	10^{1}	O, H	VII	10^{-5}	P, F, J, B, Ar, Cu, Ag, U
II	10^{0}	Cl, Na	VIII	10^{-6}	Li, Th (?), As
III	10^{-1}	Mg	IX	10^{-7}	Zn
IV	10^{-2}	S, Ca, K	XII	10^{-10}	Au
V	10^{-3}	C, Br, N	XIV	10^{-12}	Ra
VI	10^{-4}	Si, Rb (?), Fe			

Сравнение табл. 12 и 13 дает нам уже ценные указания о химической работе живого вещества.

Вода в океане химически является очень определенным телом, сильным раствором, неизменным в основном в течение геологического времени. Но эта неизменность должна относиться только к среднему составу его солевой массы.

В областях концентрации жизни состав морской воды меняется, более или менее сильно, под влиянием геохимической энергии жизни [753].

Жизнь, как мы знаем [754], распределяется в морях и океанах неравномерно — рассеянная в одних частях, сгущенная в других.

В своих сгущениях, огромных по массе (на определенных площадях океана, постоянно или временно), живое вещество может составлять несколько процентов общей массы воды. А так как его состав явно очень отличен от состава морской воды, то эти участки гидросферы, взятые в целом, химически резко отличаются от остальной его массы.

Элементарный состав морского живого вещества является функцией состава соленой воды. Это, однако, очень сложная функция, как и вообще все связанные с жизнью геохимические явления.

Это положение вносит поправки и заставляет пересмотреть в биогеохимическом аспекте представления, в которых недостаточно учитывалась функциональная зависимость явлений жизни от среды жизни — от биосферы.

К числу таких представлений, вредно упрощающих химические взаимоотношения между живой и косной средой, относятся очень распространенные представления о сходстве состава внутренних жидкостей наземных млекопитающих с составом морской воды. Аналогию между составом этих двух жидкостей, весьма к тому же отдаленную и неполную, пытались объяснить как следствие того, что предки млекопитающих суши были морскими организмами [755].

Так пытались объяснить, в частности, состав крови. В солевой части состава растворов находили аналогию с составом морской воды.

С биогеохимической точки зрения это мало вероятно, так как организм суши строит свой состав в зависимости от среды суши, а не может сохранять чуждый ему состав моря. Сейчас и биологи пришли к заключению, что состав крови меняется при переходе организмов моря на сушу (В. Даукин) [756]

Однако и прямое наблюдение показывает, что состав морской воды недостаточен для объяснения состава жидкостей организма.

Не учитывая биогеохимического характера явления и органической связи состава организмов суши со средой, крупные ученые XIX в. допускали гипотезу, что древний океан имел другой состав, чем современный. Однако эта новая гипотеза противоречит установленным геологическим и геохимическим фактам. Некоторое сходство в составе обеих жидкостей при большем их различии требует иного объяснения, входить в которое я здесь не могу.

Живое вещество, взятое в целом (табл. 12), имеет совершенно иной состав, чем состав соленой океанической массы [757]. Живое вещество, рассеянное в морской воде, находится с ней в постоянном, очень энергичном химическом обмене: оно постоянно ей уступает свои атомы и извлекает из нее новые. Мы знаем, что при этом происходит закономерное обогащение живых организмов отдельными элементами. Этот факт вытекает уже из сравнения табл. 12 и 13. Они извлекают определенные атомы из солевой массы воды океана.

Но раньше чем делать это сравнение, нужно учесть, что живое вещество заимствует лишь часть своего состава из соленой морской воды. Оно извлекает углерод и азот непосредственно из газов атмосферы или из газов, растворенных в воде. Оно представляет собой аппарат, увеличивающий содержание углерода и азота в море: вносит туда эти атомы.

Из сравнения табл. 12 и 13 явствует, что живое вещество обогащает океан следующими элементами (т. е. повышает их декаду) (табл. 14):

Таблица 14

Концентрация отдельных элементов живым веществом по сравнению с водой океана

F, B, K, S	$n \cdot 10^1$ раз
Fe, Br, Sr, As, Ag	$n \cdot 10^2$ »
Si, P	$n \cdot 10^3$ »
Cu, Ca, J	$n \cdot 10^4$ »
Zn, Mn	$n \cdot 10^5$ »
Na, Cl, Mg оно концентрирует (но не повышает декаду)	

Разнородное живое вещество океана, жизнь моря, взятая в целом, может быть рассматриваема как специальный механизм, совершенно изменяющий химию моря. Вся химия океана им охватывается. Оно обусловливает осаждение морских илов и вадозных минералов, образующихся на морском дне; в конце концов с ним связаны происходящие из них минералы осадочных пород.

Влияние жизни простирается глубже, в стратисферу и в метаморфическую геосферу. Вадозные минералы претерпевают дальнейшее изменение, и тем энергетическим фактором, который вызывает это изменение, является геохимическая энергия жизни. Вадозные минералы в этих процессах метаморфизма переходят во фреатические. Такой биогенный процесс, как мы видели, ярко выражен в истории нефтей.

Влияние океанического живого вещества на химию океана и особенно морей, если учесть эти послежизненные энергетические проявления, еще гораздо глубже, чем те процессы, которые дает

живое вещество суши. Миграция атомов (табл. 13—14) дает слишком общее и недостаточное представление о биогеохимической роли морских организмов. Не учтено послежизненное их действие.

13. Организмы-концентраторы химических элементов

Отдельные виды животных и растений — однородные живые вещества — часто резко отличаются по химическому составу как друг от друга, так и от среднего состава живой природы.

Местные скопления однородных живых веществ — определенные биоценозы, состав которых наиболее отличен от среднего состава живого вещества, имеют огромное значение не только в общей картине геологических явлений, но особенно в геохимической истории отдельных химических элементов.

С этой точки зрения можно различать однородные живые вещества (виды, расы и т. п.) по различной концентрации ими химических элементов.

Ясно выделяются предельные обогащения химическими элементами: первый случай — химический элемент содержится в организме в количествах, превосходящих 10% веса живого организма (соответственно концентрации, попадающей в первую декаду табл. 12), и второй случай — его количество находится между 1 и 10% этого веса (соответственно II декаде табл. 12).

С этой точки зрения состояние наших современных знаний может быть представлено следующими двумя рядами химических элементов [753].

1. Химические элементы, находящиеся в количестве превышающем 10% веса живого организма:

во всех организмах — O, H;

в некоторых только видах организмов — C, Ca, Al, Fe, Si, Mg, Ba, S, Sr, P(?), Mn?, K?.

2. Химические элементы, количество которых находится в пределах 1—10% по весу живого организма:

во всех организмах — O, H;

только в некоторых организмах — C, N, Ca, Si, Al, Fe, Mn, Mg, K, Na, S, Cl, Zn, P, Br, J и, вероятно, Cu, V

Таким образом, нам известны по крайней мере от 17 до 19 химических элементов, концентрирующихся в живом веществе. Эта концентрация приобретает еще большее значение в силу факта, что эти организмы, концентраторы специальных химических элементов, не являются какими-нибудь редкими телами в природе. Наоборот, организмы-концентраторы встречаются в больших количествах, дают значительные массы вещества и тем самым играют видную роль в экономии биосферы.

Мы уже указывали этот факт для ферробактерий и марганцевых бактерий в геохимии марганца, для водорослей и губок в истории иода, для диатомей и радиолярий в геохимии кремния. Все растения и животные суши концентрируют азот и углерод, многие также кальций.

Живое вещество через посредство специальных организмов — концентраторов химических элементов регулирует химию этих элементов в земной коре. При этом речь идет не о случайном явлении; живое вещество определенного состава играет основную роль в химическом механизме земной коры.

Химия организованных существ так мало изучена, что в этой области можно всегда ожидать новых открытий; так, например, лишь недавно были открыты организмы: стронциевые, бариевые, фосфорные или богатые Mg или Zn.

Из того факта, что минералогический состав земной коры тесно связан с живым веществом и остается неизменным в течение всего геологического времени, следует, что различные организмы-концентраторы одинаковых химических элементов должны были существовать в течение всего геологического времени. При эволюции, при выявлении новых видов или родов эта геохимическая функция жизни должна была сохраняться без изменения.

Огромное сопротивление окружающей среды, организованность биосферы ставит здесь непреходимые рамки эволюционному процессу, его «направляет».

При вымирании вида-концентратора он должен был заменяться другим, исполняющим те же биогеохимические финкции, например кремниевый организм другим кремниевым же.

Влиияние живого вещества очень велико не только в истории тех элементов, для которых нам известны организмы-концентраторы, но и во многих других случаях геохимических процессов. Следует упомянуть, например, о тех элементах, в геохимии которых важную роль играет *свободный кислород* — продукт жизни.

Для большинства элементов их геохимии обусловливается живым веществом. Это влияние до настоящего времени с несомненностью доказано для всех циклических и для большего числа рассеянных элементов, всего для 48 элементов. Оно вероятно и для элементов редких земель.

Таким образом, все бытие земной коры, по крайней мере 99% по весу массы ее вещества, в своих существенных с геохимической точки зрения чертах обусловлено жизнью.

14. Угольная кислота как господствующий источник углерода в живом веществе

Все живое вещество в конечном итоге в значительной части своей массы происходит из угольной кислоты атмосферы или угольной кислоты, растворенной в воде, так как это единственные источники, из которых оно извлекает ему углерод.

Все другие источники углерода, которыми живое вещество может располагать в земной коре, и даже большая часть самой угольной кислоты генетически связаны с живым веществом же.

Правда, вулканические эманации, газы грязевых вулканов и многих минеральных источников и газы, связанные с тектоническими движениями, содержат два других газа — CH_4 и CO,

происхождение которых может быть иногда независимо от жизни, но количество их сравнительно незначительно.

Хотя существуют микроорганизмы, могущие жить на их счет и пользоваться ими для образования углеродных тел, они играют совершенно ничтожную роль по сравнению с большей массой живого вещества, углерод которого происходит из угольной кислоты.

Очевидность этого факта нам выяснилась в начале прошлого века [758]. Важность атмосферы для питания зеленого растения и для образования его тела была признана, начиная с конца XVIII в., после работ над газами атмосферы Лавуазье, Пристлея, Кавендиша, Сенебье, Ингенхоуза. По-видимому, Игенхоуз первый точно понял роль газообразной угольной кислоты [759].

Мы знаем теперь, что биогенное значение атмосферы было предвидено учеными — предшественниками современных идей — гораздо раньше появления больших работ конца XVIII в. над газами. Уже в XVII в. предугадывали существование органов питания в листьях. В 1723 г. С. Гельс [760], основываясь на этих указаниях, видел в газообразном теле вещество, потребное для жизни растений. В 1776 г. Д. Макбридж [761] указал на угольную кислоту как на такое тело. Но ни он, ни Блэк, который исследовал роль угольной кислоты в природе и изучал ее свойства, не догадывались о ее составе, о присутствии в ней углерода. Этот факт был установлен только Лавуазье, который, таким образом, создал совершенно новые представления об истории углерода в биосфере.

Однако лишь с появлением в конце XVIII — начале XIX в. (1797—1804) больших работ женевца Т. де Соссюра значение угольной кислоты атмосферы как источника углерода для живого вещества было окончательно установлено.

Однако де Соссюр испытывал сомнения: он не понимал всего значения своего открытия. Он видел в угольной кислоте воздуха лишь *главный* источник углерода организмов.

Значение угольной кислоты воздуха как единственного источника углерода живого вещества было настоящим образом понято лишь 20—30 лет спустя [762].

Но мысль об основном значении углекислоты воздуха для создания тела организмов проникла в науку много раньше, в начале XIX столетия, в ложных, как мы видим теперь, теоретических построениях нашего академика Г. Парота [763] и французского ботаника А. де Бронъяра [764]. Основание их ложных теорий было верное [765].

Лишь после 80—100-летней научной работы, после исследований Буссенго в 1830—1840 гг. [766], было окончательно установлено исключительное значение угольной кислоты в образовании живого вещества. С тех пор в это представление внесены лишь незначительные исправления: открыты, например, микробы, могущие обходиться без CO_2, использующие углерод метана и CO_2, выяснены более сложные жизненные реакции водных организмов [767].

Распайль [768] в 1833 г. доказал способность водных организмов использовать угольную кислоту бикарбонатов и, кроме того,

растворенную угольную кислоту. Весьма вероятно, что растения суши также используют угольную кислоту почвенных растворов.

Общее количество углекислоты — в воздухе и воде — доступное растениям суши, превосходит 10^{14} т и, вероятно, достигает 10^{15} т.

Угольная кислота, так же как *вода*,— тело, имеющее исключительную важность в земной коре. «Вода и угольная кислота — вещества, помещенные на поверхности нашей планеты слепыми силами космической эволюции, служат с максимальным эффектом тому, чтобы сделать устойчивым, длительным и сложным как самый *живой* организм, так и мир, его окружающий». Эти слова Л. Гендерсона [769] дают ясное понятие об одном из наиболее характерных фактов химического строения нашей планеты. Угольная кислота, так же как вода,— тело единственное по своим свойствам среди всех других, и она так же приспособлена к жизни, как жизнь приспособлена к воде [770] Без угольной кислоты не было бы жизни. Угольная кислота вводится в живое вещество главным образом зелеными хлорофилльными растениями. В окружающей нас природе существует чрезвычайно тесная и сложная зависимость между живым веществом и угольной кислотой. Весь организм приспособлен во всем своем строении к извлечению угольной кислоты и к ее переработке.

Способность извлечения из газообразной среды углекислоты и ее переработки в углеродистые соединения зависит от множества условий и очень различна для разных организмов. Она меняется в тесной связи с экологическими условиями обитания организмов, различна для растений солнечных, любящих свет, и теневых, для разных *классов и групп* растений, может быть, в связи с разным характером их хлорофилла. Она меняется под влиянием интенсивности освещения, температуры, количества углекислоты в окружающей среде.

В общем, по-видимому, несомненно, что зеленые организмы, взятые в целом, способны извлекать и перерабатывать количества углекислоты, значительно превышающие ее среднее содержание в тропосфере. В некоторых случаях можно говорить о важности углекислого удобрения. Увеличение органического вещества при таком «удобрении» не идет строго пропорционально увеличению количества углекислоты в воздухе [771].

Несомненно, количества углекислоты порядка $1 \cdot 10^{-1}\%$ по весу и даже больше в общем благоприятны для жизни, тогда как среднее ее количество в тропосфере близко к $3 \cdot 10^{-2}\%$, т. е. легко используются зелеными организмами количества углекислоты, в пять раз, а может быть, и в десять раз большие, чем существующие. Нигде мы не видим в земной коре количеств углекислоты, заглушающих зеленую жизнь, и в то же время мы наблюдаем бесчисленные приспособления зеленых организмов к жизни с малыми ее количествами. Потенциальная сила живого вещества — извлекать и перерабатывать углекислоту в нужные для жизни вещества — значительно превышает реальную возможность ее претворения, существующую в биосфере.

Сейчас на суше, в полях и в лесах, открывается картина природы, указывающая на еще более тесную связь углекислоты с жизнью. Организмы — зеленая растительность суши — используют для строения своего тела, следовательно, для создания живого вещества биосферы, главным образом углекислоту *биохимического* происхождения, углекислоту, созданную самой жизнью.

Уже де Соссюр в конце XVIII и в начале прошлого века ясно сознавал значение для жизни зеленых наземных организмов, выдвигая, наряду с углекислотой воздуха, углекислоту, выделяемую почвой. Сейчас работами последних лет это значение выявляется в таком масштабе, который не представлялся возможным прежним исследователям. По-видимому, правильно заключение Люндегорда [772], основанное на своих и чужих опытах, о том, что зеленая растительность перерабатывает и поглощает главным образом углекислоту, происходящую от *дыхания почвы*, и что углекислота тропосферы только регулирует ассимиляцию углекислоты зеленой растительности, служа резервуаром, откуда она ее черпает в случае недостачи. «Дыхание почвы» есть биохимический процесс, связанный с выделением углекислоты бактериями, почвенной микрофауной и грибами. Интенсивное размножение этих организмов тесно связано с интенсивным газовым обменом, с дыханием (т. е. с выделением CO_2) мириадов мельчайших организмов, обитающих в тонком слое почвы, главным образом в пределах от 5 до 15 см глубины [773]. Этот небольшой слой в 10 см имеет решающее значение в истории жизни на суше.

Совершенно иную картину, однако, представляет жизнь гидросферы. В гидросфере сосредоточена главная масса зеленой жизни. По-видимому, эта жизнь всецело зависит от тропосферы,— для нее углекислота воздуха является главным источником, а не только регулятором поглощения и ассимиляции углекислоты.

Нельзя, однако, забывать, что режим углекислоты в океане еще во многом неясен и что в наши современные о нем представления неизбежно будут внесены большие и многочисленные поправки. Тщательное изучение морских водоемов указывает на более высокое содержание углекислоты в более глубоких горизонтах, близких ко дну. Это явление должно вызываться, вероятно, большею частью жизнедеятельностью бактерий (например, в Черном море). Поэтому не исключена возможность того, что зеленые организмы в океане, кроме углекислоты из воздуха, черпают ее также и из глубин.

15. Динамическое равновесие угольной кислоты в атмосфере

Количество угольной кислоты в тропосфере подвержено непрерывным колебаниям, бóльшим, чем количества других составляющих ее газов. Колебания эти, однако, не достигают того огромного размаха, какой наблюдается для паров воды. Все же эти колебания углекислоты в области, доступной растительности суши, могут

доходить до очень больших величин, обычно десятков процентов, временами больше 100% [774].

Эти колебания гораздо меньше в слоях атмосферы, удаленной от почвы, и в ней они менее устойчивы. Для этих слоев можно говорить о постоянстве ее среднего содержания с бóльшим правом, чем мы это делаем для паров воды. Постоянно присутствующая в тропосфере масса углекислоты близка к $2{,}2 \cdot 10^{12}$ т. Гораздо большее ее количество ($1{,}84 \cdot 10^{14}$ т) находится в морской воде, частью в газовом растворе, частью связанной с бикарбонатами [775]. Масса воды в океане, как это доказал Шлезинг [776], есть мощный регулятор угольной кислоты в биосфере. Вода океана возвращает ее в воздух, когда упругость паров угольной кислоты воздуха уменьшается, и поглощает ее обратно, когда эта упругость увеличивается. Т. Шлезинг открыл в 1878 г. этот важный факт в химии земной коры, подтвержденный позднейшими независимыми исследованиями [777] Этот факт, несомненно, имеет большое геологическое значение, так как отношение между площадями океана и суши очень изменчиво в течение геологического времени. Все его геологическое значение еще далеко не выяснено [778].

Океан всегда содержит угольную кислоту в количествах, потребных для жизни и благоприятных ей. Морская вода слегка щелочная; в ней нехватает очень немного ионов водорода для того, чтобы сделать ее нейтральной. Но этот недостаток H^+ имеет огромное влияние на жизнь организмов, и чем глубже изучается ионное состояние воды, тем ярче выступает ее значение.

Прав Л. Гендерсон [779], что регуляция этой ионизации — количества ионов водорода в воде — совершается с такой точностью, которая недоступна современным средствам наших лабораторий и напоминает точность хода небесных светил; это утверждение не является преувеличенным.

Океан — наиболее могущественный регулятор, но режим угольной кислоты атмосферы одновременно находится под влиянием двух других явлений земной коры — водных поверхностей суши и живого вещества. Правда, масса этого последнего по сравнению с океаном невелика: она немного превышает 10^{-2}% массы Всемирного океана. Но его влиянием нельзя пренебрегать, так как угольная кислота входит в жизненный цикл, и в то время как поверхность океана, выделяющая углекислоту, ни в коем случае не может определяться его массою и в течение года остается неизменною,— поверхность быстро размножающихся мельчайших организмов дает в течение года место таким выделениям углекислоты, которые могут не только сравниться или стать величиной одного порядка с поверхностью океана, но, может быть, ее превысить.

Биогенный процесс выделения углекислоты не имеет того предела, который для океана устанавливается упругостью пара углекислоты в биосфере.

Однако существование этих регуляторов сказывается и для жизни: они меняют, может быть и понижают, существующие для организма оптимальные условия в среде жизни и уменьшают то

количество живой массы, которое могло бы быть в их отсутствие создано размножением.

В земной коре существует сила, равнозначная с геохимической энергией жизни, и эта сила уравновешивает ее влияние, связывая угольную кислоту воздуха. Всемирный океан и площади пресной воды являются такой силой. Ее проявление выражается в упругости паров угольной кислоты в земных водных растворах, в образовании бикарбонатов в этих водах. Эта сила не позволяет живому веществу извлекать из воздуха или из воды все то количество угольной кислоты, какое оно могло бы извлечь и которое оно потребляет, когда ему представляют газообразную угольную кислоту в избытке. Подобно всякому явлению равновесия масса живого вещества (так же как и его размножение, являющее функцией угольной кислоты, поглощенной живым веществом) ограничивается другим явлением природы, не менее могущественным, чем она сама.

Явление, здесь наблюдаемое, очень сложно, и мы не можем еще учесть его во всем его масштабе. По-видимому, для зеленой растительности суши регуляция ее количества может сказываться только тем влиянием, какое океан оказывает на углекислоту тропосферы: главная часть углекислоты устанавливается дыханием почвы, создается самим же живым — не зеленым веществом и от тропосферы не зависит.

Выходя на сушу в форме зеленого вещества, жизнь выходит из того сдерживающего ее количества напряжения, какое оказывает на нее Всемирный океан.

Однако сам океан не представляет простой водный раствор: он переполнен жизнью. Должно существовать сложное равновесие, нам еще неизвестное, между количеством живого вещества моря, богатого животными, химическими свойствами бикарбонатов, массой углекислоты морской воды, биохимическим «дыханием» почвы и массой зеленой растительности суши.

Таким образом, углекислота находится в состоянии сложного динамического равновесия в тропосфере.

Подводя итоги, мы видим, что угольная кислота освобождается в атмосфере: 1) путем вулканических выделений, горячих минеральных источников, природных газов, при выветривании изверженных пород, в которые она включена (ювенильная или фреатическая угольная кислота); 2) из растворов в морях и пресных водах (озера и реки) в связи с упругостью угольной кислоты воздуха (вадозная, частью биогенная углекислота) [780]; 3) через дыхание животных и растений во время их жизни, через химические и биохимические процессы, связанные с их разложением после смерти путем гниения, через почвы (всегда только биогенная углекислота). И наконец четырехсложной, по-видимому, является углекислота, которая выделяется в каменноугольных месторождениях — весьма часто в Западной Европе [781]. Часть ее, должно быть, биогенная, но часть, должно быть, связана с газовыми выделениями подземных атмосфер [782].

Биогенными являются выделения углекислоты человеком в ходе его технической работы: в печах заводов, при обжигании извести, в брожениях и многом другом. Очень интересен и характерен факт в истории углерода, что количество угольной кислоты, этим путем выделяемое человечеством, увеличивается с ходом цивилизации. Оно уже достигло такого порядка, что должно быть принимаемо во внимание в геохимической истории биосферы. Так, количество угольной кислоты, выделяемое потреблением каменного угля, достигло в 1904 г., согласно вычислениям А. Крога[783], $7 \cdot 10^8$ т, а в 1919 г., согласно Ф. Кларку[784], поднялось до $1 \cdot 10^9$ т. Это уже составляет 0,05% всей существующей в атмосфере массы угольной кислоты. Такое увеличение получает значение важного геохимического явления.

Цивилизованный человек нарушает этим путем установившееся земное равновесие. В цивилизации Homo sapiens создалась новая геологическая сила, значение которой в геохимической истории всех химических элементов все растет. Мы увидим, что это лишь отдельный факт великого общего, исторического нового природного явления.

Мы можем здесь лишь упомянуть еще об одном источнике угольной кислоты — угольной кислоте космической, значение которой нам сейчас совсем неясно[785]. Углерод — элемент, играющий большую роль в планетном пространстве, как нам показывают метеориты и кометы. Несомненно, что сгорание угольных метеоритов и падающих звезд является источником непрерывно к нам проникающей космической угольной кислоты.

Всякую минуту устанавливается динамическое равновесие. Угольная кислота, тем или иным путем проникающая в атмосферу, не остается там; она уходит в соседние области. Главная ее часть дает на земной поверхности — в биосфере — растворимые карбонаты, захватывающие металлические окиси, щелочные и щелочноземельные, которые были связаны с кремнеземом. Как мы видели, силикаты и алюмосиликаты разлагаются на земной поверхности, давая коллоидальную кремнекислоту, кремневый ангидрид и каолиновые глины. Количества такой угольной кислоты, замещающей кремневый и алюмокремневые ангидриды, очень велики. Часть этой кислоты в виде карбонатов или бикарбонатов — в ионах CO_3'' и HCO_3' — захватывается природными водами и постоянно уносится реками в океан: это — масса, отвечающая приблизительно $1 \cdot 10^9$ т CO_2 в год[786]. Вся же углекислота, связываемая выветриванием силикатов и алюмосиликатов (ими поглощаемая), не меньше $5 \cdot 10^9$ т, вероятно больше $1 \cdot 10^{10}$ т в год[787].

Наименьшая масса поглощается живым веществом и находится в теле живых организмов. Весь углерод живых организмов происходит в конечном итоге из угольной кислоты атмосферы. В какой-нибудь момент он, несомненно, существовал в виде газообразной CO_2. Принимая данные об углероде ныне существующего живого вещества, можно думать, что общее количество угольной кислоты, потребовавшейся для его получения, отвечает приблизи-

тельно порядку $1-2 \cdot 10^{13}$ т — количество, гораздо более значительное, чем угольной кислоты атмосферы ($2{,}2-2{,}4 \cdot 10^{12}$ т) [788].

Обычно его считают меньшим. Так Аррениус [789] полагает, что количество угольной кислоты, ежегодно собираемое живым веществом, не превосходит $^1/_{50}$ всей массы угольной кислоты атмосферы.

Аррениус основывается на данных Ю. Либиха [790]. Либих оценивал средний урожай почв в Центральной Европе в 2,5 т сухого органического вещества в год на гектар. Принимая же это число за среднее для всей земной поверхности, Аррениус получает $1{,}3 \cdot 10^{10}$ т CO_2.

Уже указано, что эти числа не соответствуют действительности [791].

Я критикую здесь не числа, данные шведским ученым, но лишь его оценку порядка явления. Этот порядок иной, чем он думал.

Количество угольной кислоты, задерживаемое в каждую данную минуту в живом веществе, не меньше, но, напротив, по крайней мере в десятки раз больше количества ее в земной атмосфере.

Живое вещество постоянно теряет свой углерод, выделяет его большею частью при жизненных процессах в виде биогенной угольной кислоты. Очевидно, что для сохранения равновесия своего состава оно должно извлекать ежегодно из атмосферы гораздо большие массы углерода, чем те, которые в нем содержатся в каждую данную минуту. Если это соответствует действительности, то отсюда следует, что вся угольная кислота тропосферы должна много раз пройти через живое вещество в течение одного года. Угольная кислота проникает в живое вещество с помощью особого механизма — бесчисленных рассеянных в зеленых растениях хлорофилльных пластид. Этот аппарат дает способность разлагать молекулу угольного ангидрида и переводить углерод в углеводы или другие органогенные соединения [792]. Самая большая масса углекислоты захватывается не зеленой растительностью суши, которую мы видим вокруг нас, но планктоном океана, т. е. невидимыми одноклеточными водорослями, его переполняющими.

И в океане и на суше такие биогенные поглощения, выделение и синтез углекислоты происходят в биосфере, главным образом в особых областях ее, где сосредоточены организмы,— *в пленках и сгущениях жизни* — неизменных, геологически вечных, несмотря на резкое изменение составляющих их форм жизни.

Существует, наконец, еще третий источник, поглощающий и выделяющий угольную кислоту воздуха. Это — океан и поверхность других вод, на огромную роль которых было уже указано.

Неизбежно, таким образом, что поверхностные водные массы должны управлять количеством угольной кислоты воздуха. Равновесие должно непрестанно устанавливаться. Нарушение равновесия, если бы оно было, должно было бы сейчас же отразиться на всей химии океана.

Но химия моря нам представляется неизменной. В течение геологического времени мы видим всегда те же реакции, те же

минералы, что и ныне. И так же присутствуют всегда в океане те же «сгущения жизни» [793].

Постоянство химического состава и свойств морских осадков указывает, что за все геологическое время не было больших и внезапных изменений в количестве угольной кислоты атмосферы. Могли быть — и несомненно были — лишь ее колебания. Средняя этого количества всегда оставалась близкой к современной. Динамическое равновесие угольной кислоты должно было всегда существовать в течение геологического времени. Мы в геологическом прошлом не видим никаких указаний на изменения ее в определенном направлении — ни на ее уменьшение, ни на ее увеличение [794].

Колебания в содержании CO_2 в течение геологического времени теоретически представляются неизбежными, однако ясные геологические указания отсутствуют. Аррениус [795] их видел в повторном появлении ледниковых периодов в течение геологического времени, объясняемом им изменением термической прозрачности атмосферы, вследствие различного количественного содержания ею угольной кислоты. Однако причины появления ледниковых периодов гораздо более сложны, и колебания в содержании угольной кислоты явно не могут их объяснить [796].

Допуская существование вековых или даже геологически длительных колебаний, можно предположить, что количество угольной кислоты в атмосфере не остается *вполне* устойчивым и в настоящее время. Аррениус [797], заканчивая свои исследования, выражает мнение, что ее количество в настоящую эпоху постоянно увеличивается. Он указал на новый факт в ее истории, отсутствовавший в прошлые геологические эпохи,— деятельность цивилизованного человека. Мы уже видели значение этой деятельности в выделениях угольной кислоты. Но итог человеческой деятельности еще не подведен, и ясно, что влияние человека простирается не только на выделение, но и на поглощение угольной кислоты, связанное, например, с изменением человеком количества зеленого живого вещества в биосфере. Это изменение, по-видимому, идет в противоположную сторону в аспекте создания углекислоты. Культурные площади несравнимы в целом с теми природными сгущениями жизни, на месте которых они созданы.

Увеличение массы зеленого живого вещества в результате культурной работы человека неизбежно должно поглощать создаваемую технической деятельностью человека углекислоту [798].

Может быть, и здесь бессознательно, «стихийно» для человека выдерживается в среднем динамическое равновесие, столь характерное для явлений в биосфере.

16. Жизненный цикл

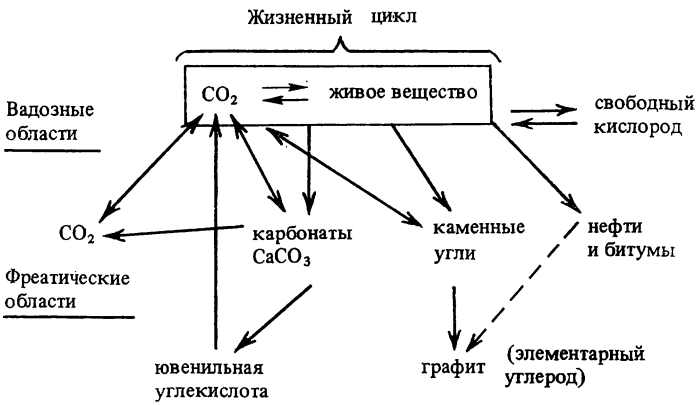
Я буду называть равновесие между угольной кислотой и живым веществом *жизненным циклом*. Он имеет громадное значение в геохимии углерода.

Наиболее выдающейся чертой жизненного цикла является его неполная обратимость, так как он возвращает окружающей среде лишь часть поглощенной жизнью угольной кислоты. Часть ее атомов всегда задерживается в жизненном цикле, другая выделяется в виде углеродных биогенных минералов. Этот последний углерод покидает геохимический цикл и возвращается в него иногда лишь через геологически долгое время.

Главными группами таких биогенных углеродных минералов являются карбонаты извести, каменные угли, нефти и битумы. Все остальные происходят из них или образуют незначительные по сравнению с ними массы.

История угольной кислоты — жизненный цикл — может быть, таким образом, представлена нижеследующей схемой (табл. 15).

Таблица 15



Количества углерода, потерянные для жизненного цикла в виде карбонатов, каменного угля, нефти, соответствуют лишь незначительной части общего органического углерода. *Живое вещество удерживает углерод в жизненном цикле.* Это наиболее характерная черта геохимии этого элемента.

Большая часть угольной кислоты, поглощенная организмами, всегда задерживается живым веществом. Даже когда угольная кислота выделяется одними из этих организмов, она мгновенно захватывается другими (дыхание почвы — стр. 201).

Этот факт был установлен великим натуралистом К. М. фон Бэром в 1838 г. как *закон бережливости природы по отношению к живому веществу.* К. М. фон Бэр[799] заметил, что переход органического углерода в углерод неорганический, т. е. создание вадозных углеродистых минералов, совершается с чрезвычайной медленностью. Углерод выходит из жизненного цикла:

$$CO_2 \rightleftarrows \text{живое вещество},$$

лишь с большим трудом и в малом количестве.

Но все же он частью покидает цикл, и цикл, таким образом, становится *необратимым*. Это факт, имеющий огромное значение в истории Земли.

17. Неполная обратимость жизненного цикла

Интересно, что важность этого явления и его закономерность были отмечены еще раньше в очень замечательных и ныне забытых работах Е. Снядецкого, выдающегося польского ученого-врача. Снядецкий [800] думал, что этот углерод вновь возвращается в жизненный цикл благодаря различным геохимическим процессам, например через вулканы; это соответствует действительности, если рассматривать вулканические явления широко, принимать во внимание магмы фреатических оболочек, сжигающие органические вещества и разлагающие карбонаты.

Нет сомнения, что такое исчезновение углерода из жизненного цикла — не случайный факт.

Карбонаты извести, каменные угли, битумы и нефти, в состав которых они входят, произошли в конце концов из живого вещества. В организмах можно всегда найти определенные стойкие химические соединения, обыкновенно в минимальных количествах, образующиеся еще при жизни,— соединения, которые после смерти и разложения организма дают начало углеродистым вадозным и фреатическим минералам. Лишь небольшая часть углеродистых соединений переходит в минералы, т. е. надолго или на короткое время выходит из жизненного цикла. Сложный механизм этого превращения стал лишь в последние годы выясняться во всей своей всеобщности.

Эта подготовительная стадия была давно известна для известняков. Они образовались в значительной мере из раковин или скелетных частей организма, состав которых соответствует тесному прорастанию углекислого кальция и особых устойчивых азотистых органических соединений. Даже если углекислый кальций известняков образуется не этим путем, его синтез в природе в большинстве случаев биогенный; он отлагается в теплых водах океанов, морей и соленых озер одноклеточными водорослями в виде оолитов [801] или выделяется огромными массами под влиянием бактерий, например *Bacillus calcis* Dr. и низших грибов (*Actinomycetes*). Этот огромной важности бактериальный процесс [802] был установлен в 1903 г. Г. А. Надсоном [803] для соленых озер и для морей. Он был забыт и только в 1914 г. установлен вновь для океана и морей молодым, так рано оторванным от науки смертью, ученым Дрью. Это явление оказывается по мере углубления в его изучение все более значительным, начинает выявляться как часть еще более сложного биогенного процесса.

Взятый в целом, биогенный процесс создания известковых отложений не ограничивается выделением известковых (богатых органическим веществом) покровов организмов и их механическим скоплением после смерти водных организмов или биогенным вод-

ным выделением кальциевого карбоната в твердом виде микробами. Одновременно деятельностью сверлящих водорослей разрушается и вновь осаждается — цементируется — рыхлая механически скопленная масса известковых остатков,— процесс, значение которого в миграции кальция представляется мне очень важным, едва начинает перед нами открываться [804]. Также еще не осознан, еще вызывает сомнения и другой, чрезвычайно вероятный и заслуживающий внимания процесс — осаждение в морях углекислого кальция под влиянием продуктов разложения тела организмов (бактериальный?) [805].

Как бы то ни было, бактерии и другие микробы создают значительную часть известняков.

Вероятно, их роль в этом процессе пассивна, так как осаждение иона Ca из окружающей среды происходит под действием выделяющегося при их жизненных процессах CO_2.

Первостепенное значение микробной жизни выясняется сейчас и по отношению к каменному углю. Я указывал уже на геологические условия его образования и на связь его с определенными организмами (стр. 175) [806].

Как указано, господствующая часть — гумусовая масса — каменного угля генетически связана с лигнином, образующимся еще в живом организме и имеющим определенное химическое строение [807].

В создании гумусовой массы угля огромную роль играют микроорганизмы, различным образом относящиеся к углеродистым соединениям, строящим тело растения, уничтожающим — превращающим в CO_2 и H_2O — одни, не трогающим другие. Сперва (1917) Р. Розе и Лиске указали роль грибов в этом процессе, потом Ф. Фишер и Шрадер — роль бактерий (1921).

Исходным продуктом массы каменного угля является не целлюлоза, как долго думали, но тела ароматического строения — лигнины, количество которых увеличивается во время превращения растений в торф и лигнит, так как процесс их разрушения микробами идет различным образом. Аэробные бактерии и грибы разрушают и лигнин и целлюлозу, анаэробные не разлагают или почти не разлагают лигнины (С. Ваксман, 1927) [808].

То же явление наблюдается и для нефтей: их азотистые и кислородные соединения — метилхинолины — и, должно быть, производные холестерина изготовляются *живыми* организмами еще во время жизни; они временно теряются затем для жизненного цикла. История *углеводородов*, их составляющих, нам пока еще темна, но их основа создается живым веществом.

Лигнины в углях и метилхинолины в нефтях представляют лишь ничтожные по весу части живого организма, но они в конце концов в виде своих производных собираются в огромных количествах в вадозных или фреатических минералах углерода.

К тому же они сохраняются только при особых условиях, обычно они не выходят из жизненного цикла. Организмы имеют множество приспособлений для их разрушения, для направления их

химических элементов в жизненный цикл. Углекислый кальций, так же как и лигнин, разрушается особыми многочисленными организмами, которым они нужны для жизни.

Таким образом, бо́льшая часть атомов углерода живого вещества всегда обращается обратно или в живое вещество или в угольную кислоту; ничтожная часть этой массы сосредоточивается в вадозных минералах — в углекислом кальции, в органических веществах — гумусовых или смолистых. Эти новые продукты всюду рассеиваются, проникают, как мы видели, всю земную материю.

Лишь в особых случаях они дают скопления и концентрации углерода, месторождения каменных углей, смолистых сланцев, асфальтов, нефтей, известняков.

В общем, живое вещество на суше — высшие растения, животные — не дает сколько-нибудь значительных скоплений углеродных вадозных минералов. Гумусы почв и гуано тропических стран представляют самые большие скопления, образовавшиеся в результате наземного разложения остатков и отбросов живого вещества.

Если эти вадозные минералы и их смеси претерпевают дальнейшие изменения в более глубоких слоях земной коры,— количество углеродных фреатических минералов, в них образующихся, всегда ничтожно по массе.

Углерод выводится из жизненного цикла на суше главным образом в форме пыли, праха — выявляется в рассеяниях. Этот прах только в глубоких фреатических или ювенильных областях может давать скопления новых углеродистых минералов, так как в этих областях раздробленное вещество неустойчиво, идет его перекристаллизация и агломеризация и, наконец, его сгорание в CO_2.

Большие скопления углерода, теряющиеся для жизненного цикла, образуются при определенных условиях не на суше, но в водной среде.

При этом в водных бассейнах суши осаждаются продукты, из которых образуются каменные угли, битумы, нефти. Изредка они связаны с окраинами морей. В морях же образуются иным, биогенным же путем главным образом отложения карбонатов.

В течение геологического времени моря и суши сменяются — там, где была суша, создается море, и обратно. Там, где углерод биогенно мигрировал в форме углекислого кальция, он начинает отлагаться в форме органических минералов, и обратно.

Лишь просторы океанов находятся вне области этих явлений. В них нет скоплений органогенных соединений углерода.

Мы видим, таким образом, что скопления углеродистых минералов являются частью огромного физико-географического процесса, связанного с геологическим временем и с жизненным циклом живой природы.

18. Геологический цикл углекислого кальция

Очевидно, что большая часть углерода, могущего выйти из цикла:

$$CO_2 \rightleftarrows \text{живое вещество},$$

удаляется из него в виде углекислого кальция, так как самая большая масса живого вещества сосредоточена в морях, неразрывно связанных с Всемирным океаном.

Между вадозными углеродистыми минералами преобладают карбонаты. Количество их определяется еще тем, что среди карбонатов преобладает карбонат *кальция*; их образование связано с историей этого элемента, количество которого в земной коре в несколько раз превышает количество углерода. Если количество углерода в земной коре соответствует:

$$1{,}3 \cdot 10^{17}\ \text{т},$$

то количество кальция приблизительно равняется:

$$1{,}1 \cdot 10^{18}\ \text{т}.$$

Эти общие числа для всей земной коры представляют лишь предельные величины для непосредственной среды жизни — для биосферы.

Ибо сейчас нельзя численно учесть в биосфере отношение Ca : C (по весу). Можно лишь утверждать, что величина, равная 7,8 для земной коры, в биосфере резко снижается и едва ли достигает одной трети, едва ли превышает 3,0.

В биосфере создаются все условия для биогенного создания углеродистых соединений кальция, так как в живом веществе концентрируются оба эти элемента.

Углеродные вадозные минералы находятся в биосфере всюду и иногда, как, например, известняки или каменные угли, в огромных количествах.

Получается даже иллюзия о большем, чем есть в действительности, их значении в геохимической истории кальция и углерода, так как требуется усилие, чтобы не забыть, что они лишь малые остатки массы когда-то существовавшего живого вещества, их создавшего. Количество углерода, каждый год выходящего из жизненного цикла, невелико, но в течение геологического времени его набираются огромные массы.

В табл. 16 расположены в убывающем порядке количества CO_2, отвечающие углероду в подавляющей части биогенного происхождения, находящемуся в биосфере и в стратисфере.

Эти числа выявляют огромную массу угольной кислоты, которая перешла из живых организмов в известняки в течение геологического времени и не была обратно включена в геохимическую миграцию в течение того же времени. Очевидно, мы имеем дело лишь с малой частью углекислоты, которая находи-

Таблица 16

1. CO_2 известняков	$3{,}1 \cdot 10^{16}$ т[809]
2 CO_2, отвечающая всему углероду живого вещества	$5 \cdot 10^{13}$—$5 \cdot 10^{14}$ т[810]
3. CO_2 океана	$1{,}0 \cdot 10^{14}$ т
4. CO_2, отвечающая всем каменным углям, согласно исчислениям Международного геологического конгресса	$2{,}2 \cdot 10^{13}$ т[811]
5. CO_2 атмосферы	$2{,}2 \cdot 10^{12}$ т

лась в зонах протекших времен в виде $CaCO_3$. Тем более эти числа могут дать понятие о порядке явления. Несомненно, по-видимому, что *количество CO_2, освободившееся из жизненного цикла в виде углекислого кальция, сохранившегося как таковой, во много сот раз больше всего количества угольной кислоты, находящейся в данный момент* в атмосфере, в океане, в живом веществе, и угольной кислоты, соответствующей углероду пластов каменного угля, технически доступных (с учетом содержания углерода).

Требует еще проверки,— но, по-видимому, углекислота этого происхождения останется неизменно большей по массе, если даже мы прибавим к указанным ее источникам годовой баланс углекислоты, выделяющейся в биосферу в газовых струях, в минеральных источниках, в вулканических извержениях. И в то же время все указывает, что масса органогенных, в конце концов, известняков и других органогенных концентраций углекислого кальция биосферы и стратисферы и верхней метаморфической геосферы *меньше* массы угольной кислоты, отвечающей *рассеянным* углеродистым соединениям, битумам, углеводородам, гумусовым веществам, карбонатам, элементарному углероду различных форм. Все земное вещество проникнуто этим углеродом, и нельзя найти вадозных или фреатических пород, в которых он отсутствовал бы. Его может быть меньше в ювенильных породах, но все же несомненно больше, чем мы это сейчас учитываем.

Несколько чисел могут дать понятие о порядке этих количеств. Так, реки ежегодно изливают в океан органические вещества в количествах, превышающих $2 \cdot 10^8$ т[812]. Количества этих веществ, растворенных в морской воде, соответствуют по меньшей мере массам в $5 \cdot 10^{12}$ т и, вероятно, еще гораздо более значительным[813]. Но воды представляют не больше 7% массы земной коры (до 16 км мощностью), и те же следы в гораздо больших количествах находятся и образуются повсюду. Огромные количества их рассеяны в осадочных породах, за исключением известняков и доломитов. Согласно Ф. Кларку[814], в таком состоянии находится не менее $7 \cdot 10^{15}$ т углерода. Однако Ф. Кларком были приняты во внимание лишь сланцевые и глинистые породы и оставлены в стороне песчаники; но мы знаем, что нет осадочного кварца, в котором бы отсутствовали органические вещества. Указанное выше

число $7 \cdot 10^{15}$ т углерода следует увеличить по меньшей мере до нескольких единиц — 10^{16} т органических и других углеродсодержащих веществ [815].

Это рассеяние углерода сопутствует каждому химическому явлению, каждому жизненному процессу. Я упоминал о большом количестве угольной кислоты, ежегодно выделяемой человеком в атмосферу при сжигании различных горючих веществ. Это количество до войны, несомненно, превышало $1 \cdot 10^9$ т CO_2. Согласно опытам, правда давним, А. Смита [816] в 1871 г., рассеивалось в виде тонкодисперсных битумов и сажи по крайней мере $1 \cdot 10^7$ т в год. Очевидно, это число сейчас должно быть увеличено во многие сотни раз, учитывая и рост нашей технической цивилизации и то, что Смит брал лишь часть культурных стран того времени.

Таким образом, можно считать доказанным два факта: 1) что большая часть массы углерода, освобождающаяся из жизненного цикла, находится в состоянии тонкого распыления и рассеяния в каждом земном веществе, и 2) что наибольшая часть этого углерода находится там в виде карбонатов, главным образом в виде углекислого кальция.

Это образование карбонатов — в этой форме и в форме известняков — имеет большое значение в геохимической истории кальция. Я не могу здесь входить в эту историю. Скажу лишь несколько слов о громадном биогенном значении этого явления. Мы почти не встречаем неорганических известняков, химически чистых осадков $CaCO_3$. Внимательное изучение земных реакций все яснее доказывает, что это по большей части осадки биохимические. В настоящее время мы не знаем ни одной вадозной химической реакции, дающей значительные скопления карбонатов кальция, которая была бы независима от жизни. Несомненно, есть случаи, когда карбонат кальция образован чисто химическими реакциями, но он тогда рассеян, образует небольшие распыленные концентрации, которые почти всегда немедленно вновь поглощаются организмами.

Мы видели, что кальций — наиболее распространенный в организмах металл. Он принадлежит в них ко II декаде, его количество в живом веществе в среднем должно превышать 1% по весу; порядок его в живом веществе тот же, что углерода и азота. Организм его всюду выискивает: если он находит его среди доступных ему рассеяний кальция, он его немедленно поглощает, например из пыли, всегда содержащей углекислый кальций. В силу этого углекислый кальций в рассеянном состоянии немедленно вступает в живое вещество, в жизненный цикл. Организм совершает огромную работу, чтобы его добыть. Так, например, согласно расчетам К. Бишофа [817], одна устрица для построения своей раковины должна провести через свое тело количество воды, превышающее от $2{,}7 \cdot 10^4$ до $6{,}6 \cdot 10^4$ раза ее вес. Эта работа совершается теперь так же, как совершалась в течение всего геологического времени, главным образом в океане, бесчисленным количеством организмов.

В воде океана углекислый кальций не существует как таковой. Кальций вносится в нее в виде карбонатов и бикарбонатов реками, большею частью разложенным на ионы; в морской воде его количество уменьшается чрезвычайно быстро под влиянием жизни, и невероятно, чтобы он мог существовать там в форме карбонатов.

Углекислый кальций образуется в море в твердом состоянии почти исключительно в живом веществе или биохимическим путем. Часто указывали на образование углекислого кальция в поверхностных частях моря, но становится все более очевидным, что это также биохимический процесс, связанный с жизнью микробов.

В организмах углекислый кальций кристаллизуется в тканях в очевидной связи с физиологическими функциями. Он всегда тесно смешан с азотистыми органическими материями.

При отсутствии или бедности жизни, в природных условиях, при быстром испарении и концентрации соленой воды кальций выделяется главным образом в виде сульфатов.

Биогенное же выделение кальция в морской воде, в океане, дает только карбонаты. В морской воде, наполненной жизнью, осаждение карбонатов происходит биохимическим путем; сульфаты начинают образовываться лишь в концентрированных водах, уже лишенных жизни [818].

Это явление не зависит от геологического времени, оно существует, по крайней мере, с кембрийского периода.

Но далеко неясно сейчас, можно ли идти дальше и утверждать, что так было в течение всей геологической истории.

Мы стоим сейчас перед одной из огромных задач геологии — о внезапном появлении высоко развитой жизни с начала кембрия, примерно миллиард лет назад [13].

По нашим современным представлениям надо предполагать, что сотни миллионов лет протекли, прежде чем выработались эти формы живого вещества. А между тем нет их остатков в предшествующих слоях.

Сейчас нельзя уже это объяснить недостаточной геологической изученностью, ибо в общем геологическое исследование охватило весь земной шар. Можно даже внести поправку и присоединить к кембрию, вероятно, и альгонкскую эру, куда спускаются некоторые кальциевые организмы, схожие с кембриевыми. Мы спустимся еще ниже, на несколько сотен миллионов лет, перейдем за $1{,}1-1{,}2 \cdot 10^9$ лет. Но все-таки факт останется. Ниже кембрия (вероятно, верхнего альгонка) кальциевых организмов, т. е. имеющих кальциевый скелет, нет.

Приходится, следовательно, допустить или 1) что примерно в эту эпоху произошел резкий перелом в истории кальция в земной коре и появились впервые организмы с кальциевым скелетом, или 2) что это явление кажущееся и есть следствие того, что в явлениях метаморфизма происходит — с ходом времени — накопление неизбежных процессов растворения и весь кальцие-

вый скелет *всех* организмов не сохраняется[819]. Однако это представление мало вероятно, так как общая метаморфизация многих кембрийских отложений очень мала и не соответствует этому предположению.

Точно так же нельзя допустить, чтобы кальциевая функция живого вещества[820] до альгонка отсутствовала в той или иной форме[821], ибо никакого изменения в характере выветривания отложений кембрийского периода не наблюдается, и в толще докембрийских отложений наблюдаются мощные известковые слои, ничем не отличающиеся от обычных органогенных известняков и пород, из них метаморфически происшедших (например, гренвилльская серия в Канаде). Нет никаких оснований, учитывая совершенно исключительное значение кальция в явлениях жизни, придавать этим известнякам особое происхождение.

Следовательно, если не будет каких-нибудь неожиданностей, надо допустить, что *кальциевая геохимическая функция изменила более или менее резко свою морфологическую структуру в биосфере самое позднее в верхнеальгонкское, если не в доальгонкское время.*

Нет надобности в представлениях, допускающих геологически быстрое морфологическое изменение чрезвычайно сложного верхнеальгонкского живого мира — массового создания содержащих скелет организмов или резкое изменение состава океана — геохимическую катастрофу,— если нет для этого никаких других указаний, кроме отсутствия остатков кальциевых организмов в древних пластах. Ибо нет отрицательных данных для одного из тех основных проявлений кальциевой биогеохимической функции, которая и сейчас имеет место в самой коре, в форме *бактериального процесса* — создания карбоната кальция. Он мог идти все время и тогда[821].

Можно, имея это в виду, утверждать, что в океане в общем того же состава, как теперь, неизменно существовали в течение всего геологического времени бесчисленные виды организмов — концентраторов кальция, *кальциевых и богатых кальцием организмов*. Первые содержат более 10% кальция в своей живой массе. Кальций в них находится в большем количестве, чем углерод, и его процентное содержание того же порядка, как содержание кислорода и водорода. Эти организмы, начиная с альгонка — моллюски, брахиоподы, иглокожие, кораллы и гидроиды, черви, водоросли, криноидеи, корненожки, бактерии и т. д.— оставляют в своих отбросах после смерти огромные количества кальция и углерода в виде карбонатов. Часть этих карбонатов вновь растворяется и в жизненном цикле немедленно вступает в живое вещество, другая часть поглощается другими организмами и не покидает больше жизненного цикла. Но очень заметная часть раковин и скелетных частей или жизненных отложений карбоната (бактерии и их продукты) остается более или менее нетронутой и образует скопления кальция и углерода. Когда благодаря геологическим явлениям, например отложениям новых осадков,

она изолируется от влияния живого вещества, она дает известняки путем дальнейшего диагенеза.

Теперь очевидно, что бо́льшая часть отложений углекислого кальция не образуется этими более молодыми *большими* организмами, привлекающими наше внимание, среди великого богатства жизни океана. Самая большая часть образуется организмами, *невидимыми* глазу, существующими с археозоя. Долго принимали во внимание лишь фораминифер. Их значение в образовании известняков было доказано почти сто лет назад Эренбергом[822], введшим вновь в науку старый принцип Линнея[823]: «omne calx e vermibus» — вся известь происходит из червей, т. е. беспозвоночных животных, согласно нашей современной терминологии. Лет 20 назад было открыто, что еще гораздо большее значение имеют существа, несравненно более мелкие: одноклеточные водоросли планктона — кокколитофориды, коккосферы, рабдосферы. Они водятся в огромных количествах и размножаются с невероятной быстротой.

Рост хлорофиллных кальциевых организмов связан с быстротой их хлорофиллного синтеза, и этим вызвано значение их и zooxantella, живущих в полипах, для построек кораллов[824].

В XX в. открыли еще новые организмы, еще меньшие кальциевые бактерии, по-видимому представляющие еще более могущественный механизм для образования углекислого кальция.

Возможно определить количество или, вернее, порядок количества углекислого кальция, осаждаемого жизнью на дне океана. Оно огромно. Можно сказать, что вся масса кальция, ежегодно вливаемая реками в океан в виде карбонатов и бикарбонатов, отлагается в нем в *тот же срок* в виде биогенного углекислого кальция.

Числа Ф. Кларка это ясно показывают (табл. 17).

Таблица 17

Количество кальция, ежегодно вливаемого реками в океан в растворенном состоянии, связанного с ионами CO_3^{--} и HCO_3^-	$4{,}56 \cdot 10^8$ т[825]
Количество кальция, ежегодно осаждаемого в океане в виде известняков	$6{,}6 \cdot 10^8$ т[826]

Таким образом, вторичный геохимический цикл углерода на земной поверхности является жизненным циклом, не вполне обратимым. Часть углерода постоянно из него уходит. Количество этого выходящего углерода, как бы ни казалось оно нам великим, представляет лишь ничтожную долю всего углерода жизненного цикла:

$$CO_2 \rightleftarrows \text{живое вещество}.$$

Главная часть этого углерода отлагается, как мы видели, в виде $CaCO_3$. Таким способом ежегодно отлагается в океане $2{,}2 \cdot 10^8$ т

углерода. С первого взгляда кажется, что это бóльшая часть того углерода, который в каждый данный момент находится в живом веществе. Но масса углерода, прошедшего в океаны в течение одного года через живое вещество, без сомнения больше, чем его масса, заключающаяся в живом веществе в данный момент. Мы знаем, что она огромна, но еще не можем сейчас выразить ее числом.

Мы должны сравнивать углерод углекислого кальция *со всей* массой углерода, связанного с жизненным циклом, а не с углеродом живого вещества. Очевидно, что он в таком случае будет отвечать незначительной части такого углерода, долям процента всего углерода жизненного цикла. Но эти небольшие доли процента, собранные в течение геологических веков, дают огромную массу вещества, и процесс их образования имеет первостепенную важность в химии земной коры.

По-видимому, масса эта ограничена и не растет беспредельно в течение геологического времени. Благодаря этому углерод ее вновь входит в газообразную угольную кислоту и возвращается в жизненный цикл.

Можно предположить (и уже старые натуралисты, как Е. Снядецкий, это думали), что весь углерод жизненного цикла в конце концов возвращается в него через достаточно продолжительное время из земных глубин, т. е. из фреатической области.

Мы не можем этого, однако, сейчас доказать. И мы даже должны допустить, что если он и возвращается в жизненный цикл, то это происходит за счет энергии, независимой от солнечного излучения, питающего жизненный цикл.

Лишь небольшая доля *рассеянного* углерода мало-помалу под влиянием озона и, вероятно, кислорода превращается на земной поверхности в угольную кислоту и таким образом вновь увлекается в жизненный цикл [827]. Большая часть такого углерода превращается в CO_2 лишь в глубине, в метаморфических и в ювенильных областях под влиянием тепла глубоких слоев земной коры. Пока углерод так далеко не проникает, он остается вне жизненного цикла. Рассеянный углерод может оставаться неопределенное время в таком состоянии.

Но, оставаясь иногда в течение геологических эонов в форме связанного углерода, карбоната кальция, углей, нефтей, битумов, вне жизненного цикла, по выходе из него углерод своим выходом создает и поддерживает в механизме биосферы явление огромного первостепенного значения, *так как только этим путем создается возможность для существования в биосфере соответственных масс свободного кислорода.*

В процессе жизни живое вещество, разлагая угольную кислоту и воду, выделяет кислород [828], собирающийся в свободном состоянии [829]. Это — кислород атмосферы и водных растворов.

Весь кислород атмосферы и водных растворов имеет такое происхождение.

Если бы углерод не выбывал из жизненного цикла в виде

углеводородов, углей, битумов, графитов или в виде карбонатов кальция,— свободного кислорода не существовало бы вовсе, не было бы также, следовательно, тысяч важнейших химических реакций биосферы, с ним связанных (стр. 50), ибо свободный кислород земной коры чрезвычайно активен; он одарен свободной химической энергией в степени, несравнимой с другими химическими элементами.

Должно, следовательно, существовать простое числовое соотношение, еще нам неизвестное, между количеством свободного кислорода нашей планеты, ее биосферы, и массой каменных углей, битумов и нефтей, карбонатов, в ней существующих.

Таким образом, изучение необратимости жизненного цикла приводит нас к еще более глубоким проблемам. Оно приводит нас в научную область, находящуюся в процессе образования и касающуюся великих задач жизни и энергетики. Эта наука есть область будущего — будущая *энергетика нашей планеты.*

Приблизительно 90 лет назад немецкий врач *Р. Майер* [830] первый понял, что зеленые растения в силу факта своего существования изменяют энергетику земной коры. Они превращают лучистую энергию Солнца в новую форму и захватывают ее в благоприятной для химических процессов, развивающихся на нашей планете, форме. Эти идеи Р. Майера остались непонятыми даже долго спустя после проникновения в научную мысль его же идей о единстве и сохранении энергии. Р. Майер несколько раз возвращался к этим представлениям после первого их опубликования [831], он из них вывел заключение (с тех пор само собой разумеющееся), что каменные угли содержат энергию потенциальную, энергию солнечных лучей, принадлежащую прошлым геологическим эпохам, и что человек, употребляя эти горючие ископаемые, вновь пускает эту ископаемую энергию в ход.

Живое вещество в форме зеленого растительного мира накопляет солнечную энергию; собранная этим путем сила может быть сохранена миллионы лет в виде каменного угля, вадозного по началу генезиса минерала углерода.

Мы теперь должны обобщить идею Р. Майера. *Солнечная энергия*, через посредство живого вещества, *пребывает в потенциальном состоянии не только в каменном угле, происходящем прямо из зеленых растений, но во всех вадозных минералах углерода, в углекислом кальции и в других биогенных минералах, в большинстве вадозных минералов, думаю, в существенной мере во всех* [832].

Несомненно, что все химические соединения, связанные с жизнью, являются собирателями солнечной энергии. Если даже энергия проявляется в них в виде молекулярной или химической энергии, ее существование стало возможным только благодаря лучистой энергии Солнца, захваченной живым организмом, превратившим ее в химическую энергию.

Мы здесь касаемся явлений жизни самых глубоких из всех, какие были до сих пор изучаемы наукой. Нельзя обходить их

молчанием, чтобы понять все философское и научное значение затронутых идей и сделать научной работой и философским анализом те выводы, которые пока в них скрыты.

19. Принцип Реди

С этой точки зрения два общих явления в ходе жизни на земной поверхности сразу захватывают наше внимание.

Во-первых, существование резкой границы между живым и косным веществом. Во-вторых, совершенно особый характер энергии, связанной с проявлением жизни. Эта энергия кажется нам отличной от энергии почти всех других природных процессов.

Оставаясь в области эмпирических фактов, мы констатируем, что нигде и ни в какой момент на нашей планете не создавалась *новая* жизнь, материально не связанная со старой. В геохимических явлениях, изучаемых нами, она всегда существовала как таковая. Если были отдаленные космические периоды истории Земли, которые не оставили следа в геологической истории, в «камнях» планеты,— они не подлежат научному изучению геологии и геохимии. Мы должны всегда различать положительные научные факты от неизбежно гипотетических, космогонических предположений, даже если эти последние излагаются в научной форме. Я не сомневаюсь. в их полезности для успехов науки, но они по точности и по значению совершенно несоизмеримы с фактами наблюдения и опытов. Нельзя опираться на космогонические выводы, когда нет соответствующих точных эмпирических фактов, подтверждающих без всяких сомнений космогонические выводы или их вызывающих. Я не буду здесь касаться вопроса о вечности или начале жизни вообще, мне пришлось коснуться истории и положения этого вопроса в другом месте и я не имею оснований изменять мою точку зрения [833]. Не буду касаться того, что я сделал в другом месте, и условий, необходимых для появления жизни на нашей планете [834]. Но одну основную оговорку необходимо сделать: *с геохимической и геологической точек зрения вопрос стоит не о синтезе отдельного организма, а о возникновении биосферы.* Условия этой возможности должны быть для нас ясны. Проблема абиогенеза, создания homunculus'a не может интересовать геохимика; может интересовать и иметь значение только проблемы создания комплекса жизни в биосфере, т. е. создание *биосферы.* Есть или нет абиогнез в окружающей природе? Был ли он в геологическое время? Для ответа на этот вопрос необходимо точно выявить форму передачи жизни из поколения в поколение, обеспечивающей ее существование в ходе геологического времени (явление, наблюдаемое только в биосфере).

Прошло уже больше 265 лет с той поры, как флорентийский ученый, врач, поэт и натуралист Ф. Реди (1626—1697) первый высказал в XVII в. совершенно новую в истории человечества идею [835]. Несколько десятилетий после него она была обобщена и углублена в начале XVIII в. другим крупным итальянским на-

туралистом А. Валлисньери[836]. Окен в XIX в., следуя мыслям Валлисньери, высказал эту идею в форме афоризма: «Omne vivum e vivo» («Все живое из живого»)[837]. Это было отрицание самопроизвольного зарождения и абиогенеза и провозглашение непрерывного единства живого вещества в окружающей нас среде — в биосфере — с самого его начала, если таковое было. После работ Л. Пастера стало чрезвычайно трудно поколебать этот взгляд на природу, этот эмпирический принцип, который трудно отвергнуть в настоящее время и который опирается на огромное число точных научных фактов; и хотя до сих пор существование абиогенеза пытаются доказать, но тщетно.

Эти многовековые стремления вызываются не эмпирическими *фактами*, но привычками философской мысли, очень глубокими традициями, на которых основаны представления о мире, связанные с философскими, религиозными и поэтическими, чуждыми науке, воззрениями[838].

Изучая геохимическую историю углерода, мы не видели в ней следов абиогенеза; нигде не существует органических соединений, независимых от живого вещества, которые свидетельствовали бы о существовании такого процесса в течение геологического времени[839].

Геохимия доказывает тесную связь живого вещества с историей всех химических элементов, она нам являет его как часть организованности земной коры, совершенно отличную от косной материи. Нет в ее данных места для абиогенеза, для произвольного самозарождения, и нет признаков его существования.

Мы должны сохранить эмпирический принцип Реди и признать за научный факт, до сих пор не поколебленный, что во все течение геологического времени все время существовала непроходимая граница между живым (другими словами, между совокупностью всех организмов) и косными веществами, что вся жизнь происходит из живого и что в течение всего этого времени имели место те же явления обмена химическими элементами между этими двумя проявлениями природы, как это и теперь наблюдается.

В рамках этих эмпирических фактов кажется совершенно законной идея *вечности* жизни, в столь высокой степени заполняющая религиозную и философскую жизнь Азии и в настоящее время начинающая проникать в научные представления и в философские искания Запада.

Живое вещество всегда, в течение всего геологического времени, было и остается неразрывной закономерной составной частью биосферы, источником энергии, ею захватываемой из солнечных излучений — веществом, находящимся в активном состоянии, имеющим основное влияние на ход и направление геохимических процессов химических элементов во всей земной коре.

Обычно *косная* материя Земли ничего подобного на всем протяжении биллионов лет не представляла и не представляет.

20. Энергия живого вещества и принцип Карно

Мы приходим, таким образом, ко второму эмпирическому обобщению, отличающему в общем аспекте природы явления жизни: к особому характеру энергии этих процессов.

История идей, относящихся к энергетике жизни, взятой в рамках космоса, указывает на почти непрерывный ряд мыслителей, ученых и философов, приходивших более или менее независимо к одним и тем же идеям, но не углублявших поставленных ими проблем. Кажется, будто давно уже царила благоприятная современным идеям атмосфера. Мы находим краткие, но совершенно ясные указания, мысли и факты на энергетическое отличие живого и мертвого — уже в трудах основателей термодинамики — у Р. Майера [840], В. Томсона (лорда Кельвина) [841], Г. Гельмгольца [842]. Эти указания не были поняты и оценены. Уже позже и самостоятельно, рано умерший С. А. Подолинский [843] понял все значение этих идей и старался их приложить к изучению экономических явлений. Эти идеи играют большую роль в концепциях философов, в философии Г. Бергсона [844] в особенности.

Но мне кажется, что дублинский профессор Д. Джоли [845] наиболее полно первый установил особый энергетический характер *живого вещества* — совокупности живых организмов,— как противоположного *косной* материи, и несколько раз выводил из этого положения важные следствия. С той поры к этому не раз возвращались независимо от него и в XX в. Эти идеи все больше проникают в нашу науку, хотя они еще не приобрели необходимой устойчивости и не внедрились в наши представления о мире.

Геохимическая история углерода, неизбежно теснейшим образом связанная с живым веществом, приводит к иному энергетическому аспекту биогеохимических явлений по сравнению с геохимическими явлениями, вне влияния жизни происходящими.

Природные явления, выраженные энергетически, обыкновенно сводятся к принципу Карно. Мы знаем, что они всегда связаны с деградацией энергии; количество свободной энергии, способной производить работу, падает с каждым природным явлением. Энергия рассеивается в виде тепла,— энтропия мира, как говорил Клаузиус, увеличивается, и уровень тепла выравнивается. Если мир имеет границу, если совокупность природных явлений конечна,— из этого должен воспоследовать конец мира — уравнивание энергии, которое не позволит проявиться никакому природному явлению, связанному с энергией. Долгое время эти выводы считались достоверными следствиями, законом природы; не находили исключений из этого правила, приведшего к важным научным открытиям. Философская идея о конце мира вместе с тем соответствовала глубоким человеческим настроениям, идеальным антропоморфическим представлениям о природе. И до сих пор ценность и общность принципа Карно очень разно оценивается учеными и философами. К уточнению этой оценки все больше приводит нас эволюция современной научной мысли. Перед ней

вскрывается здесь кажущееся свободным новое поле математических и философских построений, ибо глубоко меняется наше представление о *соотношении между материей и энергией.* Не только резко, коренным образом изменилось наше понимание материи. Давно отошла в прошлое материя не только С. Карно (1824), но и материя Р. Клаузиуса (1854). Само представление об энергии под влиянием эмпирических обобщений начинает меняться; ход и последствия этого изменения нами в нужной мере еще не могут быть даже представлены. Принцип Карно неизбежно получит новое понимание. Проявления жизни являются эмпирическим фактом, с трудом входящим в рамки других природных явлений в аспекте принципа Карно. Уменьшение энергии, ее рассеяние в виде тепла, не имеет места в жизни (такой, как мы ее понимаем) зеленых хлорофилльных растений или автотрофных микробов, взятых в природном аспекте, т. е. неразрывно от биосферы.

Наоборот, в силу факта существования этих организмов количество свободной энергии, способной производить работу, очевидным образом увеличивается к концу их жизни в окружающей природе, в конце концов с ходом геологического времени. Свободный кислород, изготовляемый зелеными растениями, каменный уголь, образующийся из их остатков, органические соединения их тел, питающие животных, движения и другие физические и химические проявления, очень различные и многочисленные, представляют выявления новой деятельности энергии, не сопровождаемой никоим образом деградацией исходной лучистой энергии Солнца. Эта энергия перешла в такую форму, которая создает организм, обладающий потенциальным бессмертием, не уменьшающим, а увеличивающим действенную энергию исходного солнечного луча[846]. Физиологи, изучающие отдельно взятый — вне среды — организм животных, особенно высших, не считали себя обязанными делать эти выводы. Однако мир животных существует лишь за счет растительного живого вещества и отдельно существовать не может. И если бы зеленые растения погибли, он неминуемо должен был бы разделить их судьбу. Это одно нераздельное явление природы.

Мир животных сам по себе не представляет жизни. Животный организм рассеивает внутри своей физиологической машины энергию, накопленную зелеными хлорофиллсодержащими организмами. Но вся совокупность животных, особенно цивилизованное человечество, по-видимому, соответствует тем же энергетическим проявлениям, которые столь характерны для зеленых растений. В своей совокупности животные и растения, вся живая природа представляют природное явление, противоречащее в своем эффекте в биосфере принципу Карно в его обычной формулировке. Обыкновенно в земной коре в результате жизни и всех ее проявлений *происходит увеличение действенной энергии.*

Если обратить внимание на всю биогеохимическую работу, производимую живыми организмами, от них неотделимую и ими

создаваемую за счет захватываемой ими энергии, мы видим, что создается этим путем сложный, единый комплекс самодовлеющих организмов, активная энергия которых при одной и той же исходной, непрерывной, но не увеличивающейся энергии Солнца — увеличивается. Она увеличивается в ходе геологического времени. Это увеличение активной энергии сказывается хотя бы в увеличении сознательности и в росте влияния в биосфере в геохимических процессах единого комплекса жизни. Одно создание, медленно шедшее в геологическом времени, такой геологической силы, какой является характерное для нашей психозойской эры цивилизованное человечество, ясно это показывает.

Но то же самое показывает нам процесс эволюции видов, теснейшим образом связанный с ростом действенной геохимической энергии [847] и с полной переработкой биосферы по-новому.

Воздействие жизни на биосферу увеличивается при единообразном притоке действенной (солнечной) энергии. Живое вещество ее накапливает и создает, а не рассеивает.

То же сказывается и в расширении и углублении геохимических функций жизни в ходе геологического времени, во все большем и большем разнообразии морфологических форм ее, очевидно, неизбежно связанным с расширением химического разнообразия.

В явлениях биосферы, в силу существования жизни, энтропия вселенной должна была бы уменьшаться, а не увеличиваться. Это эмпирическое обобщение вызвало новые спекуляции. Немецкий физик Ф. Ауэрбах [848] увидел в нем выражение нового принципа, противоречащего энтропии. Он назвал его эктропией. Он и другие исследователи старались вывести из него космогонические следствия.

Ничто, однако, не заставляет нас делать новые гипотезы. Энтропия Клаузиуса не имеет реального существования; это не факт бытия, это математическое выражение, полезное и нужное, когда оно дает возможность выражать природные явления на математическом языке. Оно верно только в пределах посылок. Отклонение такого основного явления, каким является живое вещество в его воздействии на биосферу, в биосфере от принципа Карно указывает, что *жизнь* не укладывается в посылки, в которых энтропия установлена.

Основным является обстоятельство, что жизнь в своих самых резких проявлениях неразрывно и теснейшим образом (подобно радиоактивности) связана с микроскопическим разрезом мира, где такие законности, как законности термодинамики, не имеют приложения. Именно в биосфере эта теснейшая связь — нам еще не понятная — жизни с явлениями, идущими вне обычного гравитационного поля, должна особенно резко сказываться, так как связь жизни с биосферой нерасторжима в тех ее явлениях, которые нами изучаются, и сказывается в огромных перемещениях земного вещества.

Уже одна способность проявления в особом аспекте биогео-

химических явлений указывает, что явления мира атомов — микроскопического разреза мира — могут играть основную роль в формах выявления конечного результата жизни в биосфере.

Сейчас происходит как раз в этом направлении работа мысли физиков, которая указывает на возможность именно такого объяснения энергетической особенности явлений жизни в биосфере — неподчинения ее здесь принципу Карно.

Может ставиться и более глубокий вопрос о самой возможности в этом разрезе ее изучения — изучения живого, а не умершего — нашими методами работы [849].

Как мы увидим в следующем очерке, в XX в. были открыты новые природные явления, явления радиоактивности, вызывающие те же противоречия принципу Карно в его обычном понимании, к каким приводит и живое вещество, связанное с тем же проявлением микроскопического разреза мира в макроскопических явлениях земной коры.

21. Свободная энергия биосферы и живое вещество

Но вернемся к геохимической истории углерода и живого вещества. Мы видим в ней очень ясное выражение того же энергетического проявления жизни.

Живое вещество увеличивает действенную энергию земной коры двумя различными способами. Оно увеличивает ее благодаря своим обратимым процессам, прежде всего выделением газов, тесная связь которых с жизнью была уже указана. Жизнь создает не только газы, но всю земную атмосферу, так как все главные газы ее в своей господствующей массе биогенны — и кислород, и азот [850], и углекислота.

В смысле создания свободной, действенной энергии планеты основным является перевод лучистой энергии Солнца через живое вещество в свободный кислород, охватывающий всю поверхность планеты, дающий ей совсем особые, нигде вне ее не наблюдаемые, свойства.

Другое явление того же характера, ведущее к тому же результату — росту действенной энергии планеты,— есть растекание жизни по планете путем размножения.

Аппарат размножения организма является своеобразным и ни с чем несравнимым механизмом растекания геохимической энергии жизни, регулирующей миграцию элементов в биосфере, и тем самым всей земной коры. Скорость растекания в наиболее приспособленных для этой цели организмах достигает предела, физически возможного [851].

Живое вещество становится, таким образом, регулятором действенной энергии биосферы. Оно распределяет ее по всей земной поверхности более или менее единообразно. Весь поверхностный слой планеты становится, таким образом, через посредство живого вещества полем проявления кинетической и химической энергии.

Это растекание свободной энергии, по-видимому, взятое в целом непрерывно и неизменно, так же как неизменная солнечная радиация. Вместе с тем, благодаря химическим обратимым процессам, живое вещество собирает лучистую энергию Солнца. Оно передает ее более глубоким слоям коры в виде химических соединений, могущих при определенных условиях вызывать выделение свободной энергии, в значительной мере в виде органогенных углеродистых тел и карбонатов. Количество этой накопленной потенциальной энергии увеличивается с течением времени до предела, определяемого геологическими условиями. Лучистая энергия Солнца таким же образом концентрируется через посредство живого вещества во всех химических соединениях, образованных свободным кислородом (всегда биогенным), во всех биогенных и, вероятно, во всех вадозных минералах без исключения, которые всегда более или менее связаны с жизнью.

Эта энергия постепенно выделяется по мере разложения таким способом образованных соединений и их превращения в устойчивые соединения при новых термодинамических условиях.

Для углерода мы знаем две несомненные формы этих устойчивых соединений, почти уже не содержащих накопленной энергии солнечных лучей. Это чистая угольная кислота и графит, самородный углерод. Чистая газообразная угольная кислота возвращается на поверхность и там вновь входит в жизненный цикл — замыкается круговой процесс. Графит остается в биосфере совершенно инертным, если только в тонкодисперсном и в распыленном состоянии он не окисляется под влиянием бактерий [852], или когда, выйдя из биосферы, достигнув ювенильных областей или магм, он вновь вступает в различнейшие химические реакции под влиянием свободной энергии высокой температуры этих областей.

Эти химические реакции могут идти для стойких углеродистых веществ только благодаря их чрезвычайной распыленности. Распыленность — рассеяние углерода — очевидно, связана с живым веществом, т. е. она в конце концов производится солнечной энергией.

В общей экономике земной коры большие скопления известняков, каменных углей или нефтей являются господствующей формой углерода. Но их мелкие массы, рассеянные «следы», всюду находимые, играют гораздо более значительную роль. Они химически деятельны, окисляются, всюду становятся центрами химической деятельности. Вследствие их малых размеров, благодаря молекулярным силам их поверхностей, они вызывают невозможные с обычной энергетической точки зрения химические реакции, проявляющиеся в грандиозных геохимических явлениях.

С геологической точки зрения важно отметить, что это состояние рассеяния сконцентрировано в главной массе не в океане и в морях, где собрана самая большая масса живого вещества, но на континентах и островах, особенно в газообразной атмосфере.

Мы видим здесь новую форму геохимической роли этих частей земной коры.

22. Геохимическая деятельность человечества

Геохимический цикл углерода и с ним вместе геохимическая история других химических элементов не остаются неизменными в продолжение геологического времени. Несомненно, что во время эволюции животных и растительных видов химические молекулы, их образующие, не остаются теми же самыми. Но это изменение химического состава проявлялось в течение геологического времени лишь внутри, в живом веществе. Вне его, в косной материи, начиная с архейской эры до плейстоцена, создавались одни и те же ассоциации одних и тех же минералов [853].

Но в нашу геологическую эпоху — в психозойскую эру, в эру разума [854],— появляется новый геохимический фактор первостепенной важности. В течение последнего десятка-двух тысяч лет геохимическое воздействие человечества, захватившего посредством земледелия зеленое живое вещество, стало необыкновенно интенсивным и разнообразным. Мы видим удивительную быстроту роста геохимической работы человечества. Мы видим все более яркое влияние сознания и коллективного разума человека на геохимические процессы. Человек ввел в структуру планеты новую форму действия живого вещества на обмен атомов живого вещества с косной материей. Раньше организмы влияли на историю только тех атомов, которые были нужны для их роста, размножения, питания, дыхания. Человек расширил этот круг, влияя на элементы, нужные для техники и для создания цивилизованных форм жизни. Человек действует здесь не как Homo sapiens, а как Homo sapiens faber [855].

И он распространяет свое влияние на все химические элементы. Он изменяет геохимическую историю всех металлов, он образует новые соединения, воспроизводит их в количествах того же порядка, какой создался для минералов, продуктов природных реакций [856]. Этот факт исключительной важности в истории всех химических элементов. Мы видим в первый раз в истории нашей планеты образование новых тел, невероятное изменение земного лика. С геохимической точки зрения все эти продукты — массы свободных металлов, таких, как металлический алюминий, никогда на Земле не существовавший, железо, олово или цинк, массы угольной кислоты, произведенной обжиганием извести или сгоранием каменных углей, огромные количества серного ангидрида или сероводорода, образовавшихся во время химических и металлургических процессов, и все увеличивающееся количество других технических продуктов — не отличаются от минералов. Они изменяют вечный бег геохимических циклов [857]. С дальнейшим развитием цивилизации влияние этих процессов должно все возрастать, миграция атомов на биогенном базисе будет все больше расширяться и в то же время будет расти число ею захваченных атомов [858].

Очевидно, что это неслучайный факт, что он был предзаложен всей палеонтологической эволюцией. Это такой же природный

факт, как и остальные. Мы видим в нем, однако, новое явление, в котором живое вещество действует как будто резко в противоречии с принципом Карно.

Где остановится этот новый геологический процесс? И остановится ли он?

Поэты и философы дают нам ответы, которые человеку науки часто не кажутся невероятными и невозможными. Изучение геохимии доказывает важность этого процесса и его глубочайшую связь со всем химическим строением земной коры. Он находится еще в состоянии эволюции, конечный результат которой от нас еще скрыт. Но таков, как он уже есть теперь и каким наверно останется через века, он является фактором, все резче изменяющим обратимые геохимические циклы всех элементов. Он вводит в земную кору новые соединения, и это соединения еще более неустойчивы в термодинамических условиях земной коры, чем те, которые существовали раньше; они являются источником более интенсивной активной энергии, увеличивают свободную энергию земной коры, остававшуюся неизменной с незапамятных времен.

Человек всюду увеличивает количество атомов, выходящих из старинных циклов — геохимических «вечных циклов». Он усугубляет нарушение этих процессов, вводит туда новые, расстраивает старые. С человеком, несомненно, появилась новая огромная геологическая сила на поверхности нашей планеты. Равновесие в миграции элементов, которое установилось в течение геологических времен, нарушается разумом и деятельностью человечества. Мы находимся в настоящее время в периоде изменения этим путем условий термодинамического равновесия внутри биосферы [859].

Очерк шестой

РАДИОАКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ РЯДОВ УРАНА ТОРИЯ И АКТИНОУРАНА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

*

1. Радиоактивные ряды урана, тория и актиноурана

Радиоактивные элементы являются такими химическими элементами, атомы которых непрестанно разбиваются, испуская излучения и образуя новые атомы, новые химические элементы.

Это открытие, совершенно изменившее мышление натуралистов XX столетия, было сделано А. Беккерелем в 1896 г., но понято и выявлено к 1902 г. в результате совместной работы Э. Резерфорда и Ф. Содди в Монреале в Канаде в 1898—1902 гг. и быстро и глубоко было охвачено экспериментальной работой, стало научной истиной. Оно было понято независимо П. и М. Кюри в Париже примерно в то же время или даже раньше, но благодаря тяжелым тогда условиям научной работы супругов Кюри оно там не могло в должной мере развиться [860].

Ход радиоактивного распада совершенно независим от земных полей и форм энергии, от сил природы, на Земле известных. Как указывал П. Кюри, он может быть, и неизбежно становится «эталоном времени» [861].

Изучая его, можно установить *генеалогические* ряды вновь образующихся в его результате элементов, количественные соотношения между которыми неизменны, так как, разбиваясь, радиоактивные атомы дают начало определенному числу новых элементов, имеющих свою совершенно отличную индивидуальность.

Явление радиоактивности самым основным образом изменяет, таким образом, наши представления об окружающем прежде всего тем, что оно связывает материю, которую физики до того отождествляли с протяженностью и с движением протяженных тел,— связывает ее с временем. Оно связывает ее с временем в том смысле, что элемент материи современной науки — атом — имеет строго определенную длительность, конечное существование и неизбежно распадается в ходе времени.

Бренность бытия является характерной чертой атома и резко проявляется в земной коре.

Атом не является только формой пространства, он является для нас элементарной формой пространства-времени [862].

Одновременно отпадает возможность, как это логически неизбежно следует из отождествления атома с элементом пространства-времени, с признанием его основной единицей протяженности — дления,— отделять проявления энергии от проявлений

материи. Они отделимы только в нашем воображении. В реальном мире они неотделимы.

Изучая в геохимии историю атомов нашей планеты, мы тем самым изучаем ее не только в пространстве — в протяженном, в веществе,— но и во времени, от него неотделимом, и изучаем не только материю, но и с ней нераздельную энергию, которая в радиоактивности, подобно энергии жизни, проявляется в земной коре в действенной форме.

В двух проявлениях энергия получает в геохимии особое выражение. Во-первых, в том, что при распаде образуются новые атомы с новыми свойствами, которые меняют скачками, резко и определенно, химические свойства той среды, в которой они находятся. Во-вторых, все циклы геохимических миграций меняются, и с ходом времени эти изменения становятся все большими, накапливаются. Благодаря радиоактивному распаду идет заметное только в большие промежутки времени (порядка миллиардов лет) изменение атомного состава планеты — эволюция ее вещества и ее активной энергии. Химически наша планета сейчас и два миллиарда лет позже или раньше — *разные тела*. Этот распад неизменно сопровождается нагреванием, являющимся функцией атомного состава.

Эти два основных явления коренным образом меняют проблематику геохимии.

С одной стороны, приобретает в ней огромное значение атомное число (порядковый номер) и должно быть обращено внимание на возможность различных темпов и форм миграций для одного и того же химического элемента, характеризуемого одним и тем же атомным числом для всех его изотопов. Нового рода задачи появляются в геохимии, так как масса, равновесие, физико-химические процессы материальной среды получают новое значение в этой, меняющейся в своей сущности в ходе времени среде. Атомные веса окружающих элементов материи меняются в связи с геохимическими процессами. Новые явления должны быть учитываемы при научном суждении. По этому пути научная мысль только что направляется. Надо учитывать, например, что путем изменения веса урановых и ториевых тел меняется геохимия свинца [863], что исчезновение в виде газов новых элементов дает пустоты в твердой среде в геохимической истории урана [864], быстро заполняющиеся газами и водными растворами, и т. п. Все радиоактивные тела находятся *в радиохимическом изменении*, отличном от выветривания и метаморфизма. Химия их меняется с ходом времени [864а].

С другой стороны, тепловой эффект радиоактивных распадов оказался столь значительным, что позволяет отбросить гипотезу о расплавленной некогда планете и дает начало новому научному учету атомного нагревания вещества планеты, резко различного в разных ее местах.

Несмотря на огромное значение уже этих изменений проблематики в геохимии, ясно, что это только начало; в ближайшее

время должны быть поставлены новые, не меньшего значения вопросы.

Две стороны явлений радиоактивности оставались сейчас без систематически поставленного исследования и не прилагались последовательно к исследованию геологических (в широком понимании) и геохимических проблем. Во-первых, остаются в общем в стороне химические изменения, вносимые радиоактивным распадом в химические равновесия земной коры, создание им новых *соединений*, и, во-вторых, проявление радиоактивного распада всех элементов, кроме U-Th-AcU и элементов их рядов.

Между тем все больше накапливается данных, заставляющих не только думать, но и научно исследовать химические проявления радиоактивного распада в области земных химических реакций и равновесий. Химическое действие α- и β-лучей сказывается в земной коре в *радиохимических явлениях*, не связанных с образованием новых элементов. В радиологии на очереди стоит систематическое выявление радиоактивных свойств всех химических элементов.

Возможность этого явления должна быть принята во внимание при изучении температуры земных тел — больших и малых — как функции радиоактивного распада составляющих их атомов.

Как мы увидим из истории тория и урана и их производных, здесь рассматриваемых, выясняется с огромной ясностью, что тепловой режим планеты в значительной мере определяется радиоактивным распадом, причем атомы этих элементов играют в нем преобладающую роль. Но уже сейчас ясно, что не входящие в эти ряды калий и рубидий не могут быть оставлены без внимания.

Очевидно, надо идти дальше по открывающемуся пути.

Надо принимать во внимание распад — первичный или вторичный — всех элементов. В зависимости от этого каждое тело в земной коре должно обладать своей температурой и излучать или воспринимать теплоту из окружающей среды в зависимости от своего химического состава.

Здесь открываются не только геохимические, но и геологические проблемы большой значимости. Мне кажется, научная мысль сейчас как раз стоит на пороге перед огромной важности проблемами, в решении которых геохимия должна занять видное место. Я могу это здесь только указать. Создается новая научная область — *радиогеология*.

* * *

Я остановлюсь здесь почти исключительно на трех радиоактивных рядах урана, актиноурана и тория, из которых недавно еще считалось, что урановый ряд распадается на два — урановый и актиниевый, но в конце 1932 г. А. В. фон Гроссе доказал, что вывод, сделанный А. Пиккаром (1917—1921), правилен и что ряд актиноурана независим от рядов урана и тория. Многочисленные и важные вытекают из этого следствия [865].

Учитывая изотопы, мы имеем здесь дело с элементами 12 атом-

ных чисел (из 92), генетически между собой связанными; из них 2 — водород и гелий, генетически с остальными связанные, находятся в особом положении.

Изотопы следующих 10 атомных чисел входят как таковые в ряды U-Th-AcU: Tl (№ 81), Pb (№ 82), Bi (№ 83), Po (№ 84), Rn (№ 86), Ra (№ 88), Ac (№ 89), Th (№ 90), Pa (№ 91) и U (№ 92).

Но сверх того являются радиоактивными K (№ 19), Rb (№ 37), Sm (№ 62); последний выявлен в 1932—1933 гг.

В связи с этим надо допустить, что с ними связаны изотопы Ca (№ 20), Sr (№ 38), Nd (№ 60).

Таким образом для 20—21 из 92 атомных чисел химически различных элементов, т. е. для 21,7—22,9%, уже радиоактивный распад установлен *.

Количество известных для U-Th-AcU изотопов превышает 40.

Два главных — по массе — ряда, U и Th, выражаются следующими диаграммами распада (табл. 18а и 19) **.

Еще до сих пор эти ряды не могут считаться окончательно исследованными. Постоянно открываются новые явления, и, может быть, дальнейшее изучение изменит их весьма существенно. Так, например, не исключена возможность, что торий явится генетически связанным с одним из изотопов урана.

Это, конечно, пока лишь спекуляция, но важно помнить, что мы имеем дело с явлением, в котором выяснены лишь общие черты, и *нельзя смотреть на эту таблицу как на вполне законченную.*

В этой таблице указаны, с одной стороны, новые образующиеся атомы, отвечающие разным химическим элементам, а с другой стороны, связанные с их выделением излучения, состоящие из заряженных (+) атомов гелия (α), электронов (−) (β) и световых излучений с очень короткой длиной волны (γ), которые можно связать с выделением одного фотона.

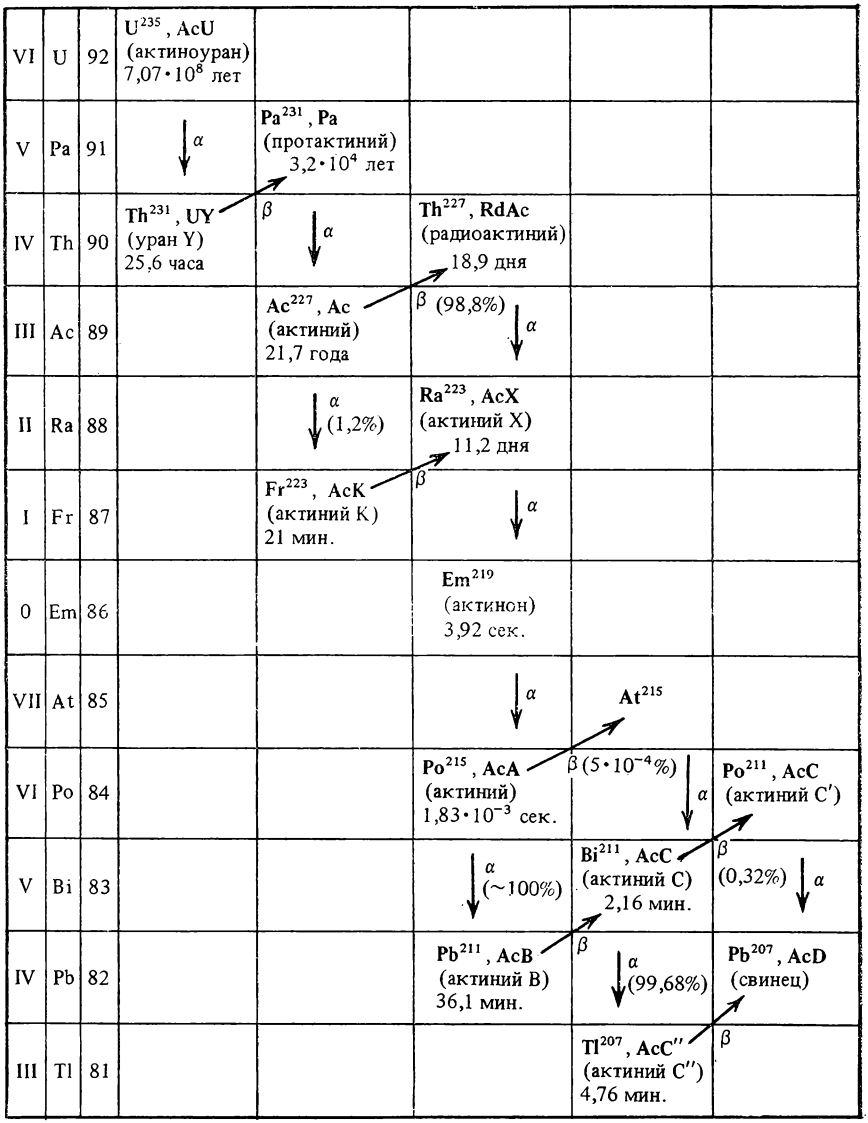
Открытие положительного электрона (1933) заставляет быть особенно осторожным. Возможно полное изменение наших взглядов на эти таблицы распада. Это вытекает, между прочим, и из опытов Дебьерна [866], считающего вероятным существование связанного с выходом фотона изотопа радия — *неорадия* и его аналогов.

Одним из крупнейших обобщений в этой области, много выяснившим ход распада радиоактивных элементов, явилось открытие *закона смещения* атомов в периодической системе элементов,

* Новое открытие И. Кюри и Ф. Жолио — открытие нового рода радиоактивности, связанного с выделением положительного электрона (позитрона), очевидно, должно сильно раздвинуть область этих явлений. Уже сейчас (март, 1934) ясно, что радиоактивные изотопы могут дать три элемента — N (№ 7), P (№ 15), Si (№ 14), т. е. радиоактивный распад установлен для 24 из 92 порядковых (атомных) чисел (26,09%).

** Табл. 20, 21 и 23 печатаются без изменения по сравнению с изданием «Очерков геохимии» 1934 г.; в табл. 18, 18а, 19 и 22 приведены современные данные.— *Прим. ред.*

Таблица 18
Семейство актиноурана



сделанное в 1911 г. независимо друг от друга в Англии Ф. Содди и А. Резерфордом и также независимо в Германии К. Фаянсом. Содди создал понятие изотопов и наиболее глубоко охватил явление. Флекк и дон Гевеши вскрыли изменение химических свойств. Создалась радиохимия, обобщенная впервые Содди[867]. Закон смещения указывает, что образование нового атома связано с выделением им α-частицы (заряженного двумя положительными заря-

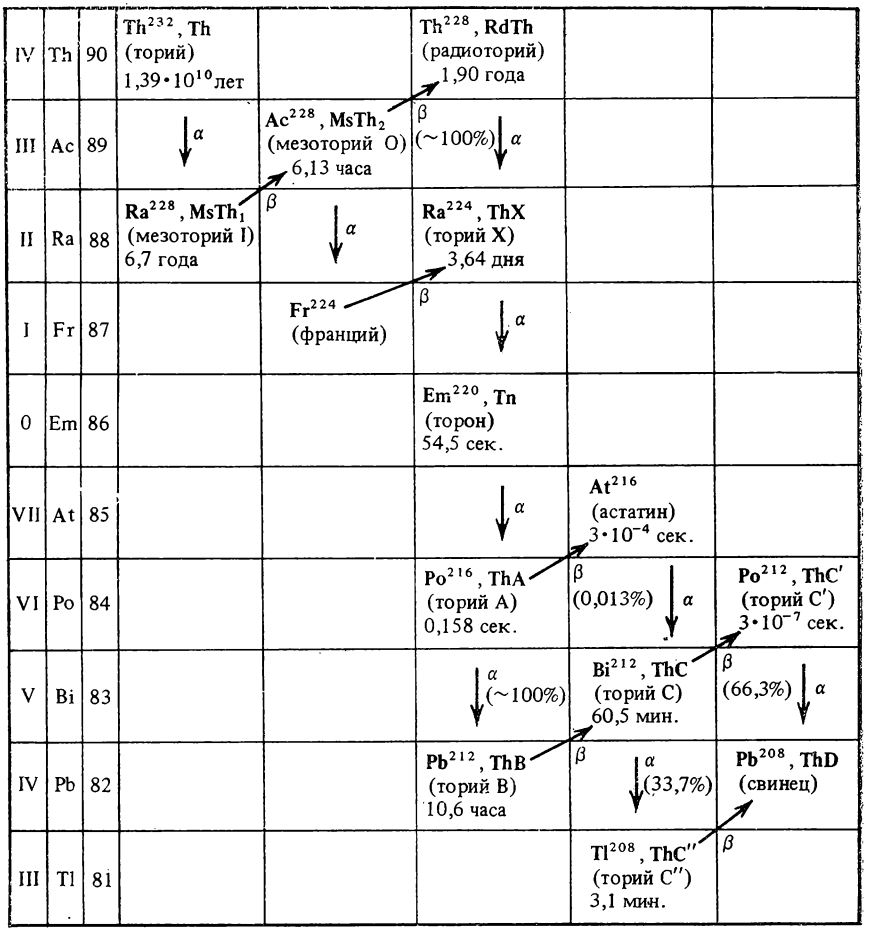
Таблица 18а
Семейство урана — радия

VI	U	92	U^{238}, UI (уран I) $4{,}5 \cdot 10^9$ лет		U^{234}, UII (уран II) $2{,}33 \cdot 10^5$ лет				
V	Pa	91	α ↓ β ↑	Pa^{234}, UX_2 1,14 мин. ↓ β (99,85%) ↑ Pa^{234}, UZ 6,7 часа ↑ β (0,15%) ↓ α					
IV	Th	90	Th^{234}, UX_1 (уран X_1) 24,5 дня		Th^{230}, io (ионий) $8{,}3 \cdot 10^4$ лет				
III	Ac	89			↓ α				
II	Ra	88			Ra^{226}, Ra (радий) 1590 лет				
I	Fr	87			↓ α				
0	Em	86			Em^{222}, Rn (радон) 3,825 дня				
VII	At	85			↓	At^{218} несколько секунд			
VI	Po	84			Po^{218}, RaA (радий A) 3,05 мин.	↓ α	Po^{214}, RaC′ (радий C′) $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ сек.		Po^{210}, RaF (полоний) 168 дней
V	Bi	83	↓ α (99,97%)			Bi^{214}, RaC (радий C) 19,7 мин.	(99,96%) ↓ α	Bi^{210}, RaE (радий E) 5,0 дней	β (~100%) ↓ α
IV	Pb	82			Pb^{214}, RaB (радий B) 26,8 мин.	β ↓ α (0,04%)	Pb^{210}, RaD (радий D) 22 года	α ↓ $(5 \cdot 10^{-5}\%)$	Pb^{206}, RaG (свинец)
III	Tl	81				Tl^{210}, RaC″ (радий C″) 1,32 мин.	β	Tl^{206}, RaE″ (радий E″) 4,23 мин.	β

дами атома гелия) или β-частицы (отрицательного электрона). В первом случае новый элемент перемещается в периодической системе на *два* места *налево* от исходного элемента и является изотопом находящегося на этом месте элемента, т. е. химически от него неотличимым. Во втором случае (при потере одного отрицательного заряда) новый атом обладает химическими свойствами элемента, следующего в периодической системе *направо* от элемента, теряющего электрон.

Эта важная закономерность открыла возможность точно коли-

Таблица 19
Семейство тория



чественно представить и предвидеть механизм явления радиоактивного распада. В обоих случаях надо принимать, что выход заряженного двумя положительными зарядами атома гелия и заряженного одним отрицательным зарядом электрона причинно зависит от ядра исходного атома и связан с его разрушением.

Сейчас мы переживаем одно из крупнейших изменений по отношению к γ-излучению. После того как Коваржик [868] указал на то, что при γ-излучении (первичном) выделяется фотон (1925), сейчас (1933) начинает казаться, что подходит коренная перестройка наших о нем представлений. Их изучение важно в связи с ролью позитрона.

Надо иметь в виду, что γ-излучения отвечают наиболее интенсивным, коротким радиациям, образующимся на нашей пла-

Таблица 20

Длительность существования радиоактивных элементов рядов U—Th—AcU (в секундах)

		T		
Года	UI^{873}	$1{,}4 \cdot 10^{17}$	92	(уран)
Дни	UX_1	$2{,}12 \cdot 10^{6}$	90	(торий)
Сек.	UX_2	$6{,}84 \cdot 10^{1}$	91	(протактиний)
Часы	UZ	$2{,}4 \cdot 10^{4}$		
Года	UII	$9{,}4 \cdot 10^{12}$	92	
»	AcU	$4{,}0 \cdot 10^{8}$	92	(уран)
Дни	UY	$8{,}8 \cdot 10^{1}$	90	
Года	Io^{874}	$2{,}31 \cdot 10^{12}$	90	
»	Ra	$5{,}02 \cdot 10^{10}$	88	(радий)
Дни	Rn	$3{,}03 \cdot 10^{5}$ $3{,}05 \cdot 10^{5}$	86	(радон)
Мин.	RaA	$1{,}83 \cdot 10^{2}$	84	(полоний)
»	RaB	$1{,}61 \cdot 10^{3}$	82	(свинец)
»	RaC	$1{,}18 \cdot 10^{3}$	83	(висмут)
Сек.	RaC′	Ок. 10^{-6}	84	
Мин.	RaC″	$7{,}92 \cdot 10^{1}$	81	(таллий)
Года	RaD	$6{,}94 \cdot 10^{8}$	82	
Дни	RaE	$4{,}32 \cdot 10^{5}$ $4{,}26 \cdot 10^{5}$	83	
»	RaF	$1{,}21 \cdot 10^{7}$	84	(полоний)
Года	Pa	$3{,}2 \cdot 10^{4}$	91	(протактиний)
»	Ac	$6{,}3 \cdot 10^{8}$	89	(актиний)
Дни	RdAc	$1{,}63 \cdot 10^{6}$	90	
»	AcX	$9{,}7 \cdot 10^{5}$ $9{,}85 \cdot 10^{5}$	88	
Сек.	An	$3{,}92 \cdot 10^{0}$	86	
»	AcA	$2 \cdot 10^{-3}$	84	
Мин.	AcB	$2{,}16 \cdot 10^{3}$	82	
»	AcC	$1{,}30 \cdot 10^{3}$	83	
Сек.	AcC′	Ок. $5 \cdot 10^{-3}$	84	
Мин.	AcC″	$2{,}86 \cdot 10^{2}$ $2{,}83 \cdot 10^{2}$	81	
Года	Th	$5{,}6 \cdot 10^{17}$	90	
»	MsThI	$2{,}1 \cdot 10^{8}$	88	
Часы	MsThII	$2{,}21 \cdot 10^{4}$	89	
Года	RdTh	$6{,}10 \cdot 10^{7}$	90	
Дни	ThX	$3{,}14 \cdot 10^{5}$	88	
Сек.	Th	$5{,}45 \cdot 10^{1}$	86	
»	ThA	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	84	
Часы	ThB	$3{,}82 \cdot 10^{4}$	82	
Мин.	ThC	$3{,}63 \cdot 10^{3}$	83	
Сек.	ThC′	10^{-9} (??) $< 10^{-6}$	84	
Мин.	ThC″	$1{,}86 \cdot 10^{2}$	81	

нете[869]. Наиболее интенсивные γ-лучи доходят до $1{,}55 \cdot 10^{-11}$ см длины для MsThII (Йованович); напряжение достигает 10^7 в. Возможно, что поступающие на Землю извне космические лучи достигают длины волн 10^{-12} см и напряжений выше 10^9 в[870].

В части уранового ряда между UI и Io, несомненно, существуют пропуски. Существует еще элемент UZ, положение которого вызывает некоторые сомнения. Очень вероятно, что он связан с UII. Но еще нельзя заключить, что здесь есть какие-либо неизвестные до сих пор элементы.

Учитывая работу А. В. фон Гроссе[871], третий ряд актиноурана получает следующее выражение (табл. 18).

В этих рядах существует 41 химический элемент — изотопы, генетически связанные между собой. Очень возможно, что есть еще несколько элементов; соотношение между UII, UZ, вероятно, более сложно, чем мы ныне это предполагаем.

Мне кажется, что независимость актиноуранового ряда в той форме, в какой она вытекает из представлений Пиккара — фон Гроссе, указывает на существование зауранового элемента. Ураном периодическая система не кончается[872].

Большинство элементов существует в этих рядах лишь очень короткое время. Однако это существование далеко не безразлично с точки зрения геохимических явлений, особенно когда, как мы увидим, преходящие тела выделяются в газообразном состоянии, как, например, «эманации»:

Радон Rn	3,825 д	изотопы № 86
Торон Tn .	54,4 с	
Актинон An .	3,92 с	

В таблице 20 приведены (с поправкой для AcU-ряда) числа (Международного стандартного комитета по радию, 1931) реальной длительности радиоактивных элементов, наблюдаемых вследствие радиоактивного распада в веществе земной коры, где находятся элементы ряда U-Th-AcU.

В этой таблице T — половинный период жизни.

Из этой таблицы видно, что амплитуда существования радиоактивных элементов чрезвычайно велика и выражается числом порядка не менее 10^{23}, может быть, 10^{26} сек.

Существуют элементы, длительность существования которых отвечает:

Таблица 21

Доли секунды	$10^{-1} \ldots 10^{-3} \ldots 10^{-6} \ldots 10^{-9}$?	В секундах
Секунды	$10^0 \cdot 10^1$	
Минуты	$10^1 \cdot 10^2 \cdot 10^3$	
Часы	10^4	
Дни	$10^5 \cdot 10^6 \cdot 10^7$	
Годы	$10^8 \cdot 10^9 \cdot 10^{10}$ $10^{12} \cdot 10^{13}$ 10^{17}	

Таблица 22

Изотопы	Период полураспада	Атомный номер	Элементы
UI	$4{,}55 \cdot 10^9$	92	Уран I
UII	$2{,}3 \cdot 10^5$	92	Уран II
Io	$8{,}2 \cdot 10^4$	90	Ионий
Ra	$1{,}6 \cdot 10^3$	88	Радий
Pa	$3{,}2 \cdot 10^1$	91	Протактиний
AcU	$7{,}7 \cdot 10^8$	92	Актиноуран
Th	$1{,}389 \cdot 10^{10}$	90	Торий

Некоторые более устойчивые тела существуют сотни тысяч, миллиарды лет. Их значение в геохимических процессах еще больше: это перечисленные в табл. 22 элементы.

Для RaG, AcD и ThD долговечность, вероятно, того же порядка, а может быть, большего, чем у тория и урана.

Таким образом, с химической точки зрения в этих рядах элементов мы можем отличать 5 химически различных элементов (U, Th, Pb, Pa и Ra), встреченных в значительных массах в природе. Существует еще 1) актиний (№ 89), долговечность (t) которого гораздо меньшая, она достигает приблизительно 19,5 лет; 2) полоний (№ 84) с продолжительностью жизни 136,5 дня; для полония и актиния более устойчивые элементы неизвестны; 3) газы — радон (Rn) и его изотопы — совершенно эфемерные и 4) так же недолговечны изотопы таллия и висмута.

Резкое изменение при радиоактивном распаде химических свойств земного вещества и связанные с этим миграции химических элементов делают удобным представление происходящего процесса в форме таблицы, в которой видно происходящее изменение химических свойств. Я с этим изменением даю здесь таблицу (табл. 23).

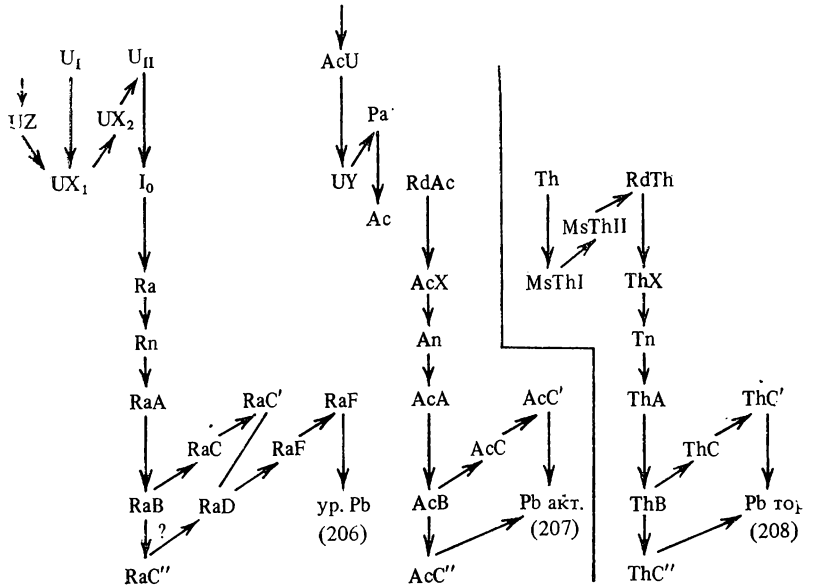
С этими радиоактивными элементами, кроме прочных свинцов, генетически связан еще один прочный элемент. Это газ *гелий*, непрестанно образующийся в течение радиохимических превращений. Излучения α представляют атомы гелия, обладающие двумя положительными зарядами. Эти атомы быстро теряют или компенсируют свои положительные заряды и превращаются в нейтральные атомы, представляющие обычные атомы гелия.

Предполагавшееся не раз выделение при природном нормальном распаде положительно заряженных атомов водорода пока не доказано.

Все эти генетически связанные химические элементы более или менее долго остаются не только в тех же месторождениях, но и в тех же минералах.

Таким образом, с *точки зрения химических реакций* все урановые минералы содержат U, Th, Po, Ra, He, Pb, Ac, Pa, Rn, и, может быть, H, и все минералы тория содержат Th, He, Pb, Ra, Tn. Их количество в этих минералах связано с их долговечностью.

Таблица 23



Можно его теоретически определить; эти определения вполне соответствуют наблюденным фактам.

Древние минералы, образовавшиеся в отдаленном прошлом, порядка долговечности атомов урана и тория ($4{,}5 \cdot 10^9$ лет для первых и $1{,}5 \cdot 10^{10}$ лет для вторых), могут содержать максимальные количества этих тел, соответствующих их радиоактивным равновесиям.

Так, например, максимальное количество Ra в уране составляет $3{,}4 \cdot 10^{-5}$% массы урана, ибо если Ra непрестанно образуется из атомов иония (химически Th), происходящих из UII и т. д., он непрерывно, в свою очередь, разлагается, давая эманацию. Определенное количество — $3{,}4 \cdot 10^{-5}$% Ra — в уране соответствует равновесию этих двух явлений: образованию и разрушению радия.

В следующей таблице даны эти максимальные величины согласно последним таблицам Международного радиевого комитета 1931 г. (в весовых процентах от урана), могущие находиться в древних минералах (табл. 24).

Эти отношения, установленные путем вычисления, часто наблюдаются в земных минералах. Они с очевидностью показывают порядок величины их возраста: они существуют в том состоянии, в каком мы их теперь наблюдаем, по меньшей мере десятки миллионов лет [875].

В каждой урановой массе находятся еще элементы актиноуранового ряда. Их количества, однако, менее значительны, ибо 96% атомов UI попадают в ряд разложения Ra и только 4% — в ряд актиноурана [876]. Самый важный элемент актиноурановой

Таблица 24

Урановый ряд		Ториевый ряд	
UII	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	MsThI	$4{,}2 \cdot 10^{-8}$
UX_2	$8 \cdot 10^{-11}$	MsTsII	$5{,}2 \cdot 10^{-12}$
UX_1	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	RdTh	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
Io	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$	ThX	$7{,}4 \cdot 10^{-11}$
Ra	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	Tn	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$
Rn	$5 \cdot 10^{-10}$	ThA	$3{,}1 \cdot 10^{-17}$
RaA	$3{,}1 \cdot 10^{-13}$	ThB	$8{,}5 \cdot 10{,}^{12}$
RaB	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$	ThC′	$7{,}9 \cdot 10^{-13}$
RaC′	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$	ThD(Pb)	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$
RaD	$8{,}6 \cdot 10^{-7}$		
RaE	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$		
RaF(Po)	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$		

серии — протактиний — составляет $2{,}73 \cdot 10^{-5}$% всей массы урана [877]. По Гроссе [872], в уране 0,4% по весу AcU [14].

Минералы изменяются, когда переходят из *одной* термодинамической оболочки в *другую* и даже когда они находятся в различных внешних условиях в той же оболочке. Начинаются самопроизвольные миграции их атомов. Сила, которая возбуждает это движение в радиоактивных минералах, особая, междуатомная.

Химические свойства новых атомов, образовавшихся в результате изменения старых, так же как само это изменение, являются одной из причин различных новых химических реакций, совершающихся в этих минералах, когда последние находятся в устойчивом состоянии в их среде. Химические свойства этих новых атомов очень отличаются от свойств элементов, из которых они происходят, они входят в новые химические циклы и отделяются от атомов, с которыми они были генетически связаны.

Так, атомы Ra, Pb, Io образуют новые соединения и отделяются от урана, первые два и от тория. Ионий — изотоп тория, и отвечающая ему часть вещества урановых минералов оказывается резко отличной по химическим свойствам от урана. Атомы иония попадают в геохимические циклы тория, как мы увидим, резко отличные от урановых. Любопытно, что такая же реакция происходит и с веществом тория: часть его вещества — мезоторий I, изотоп радия — собирается в водах вместе с последним, отделяясь от тория.

Эти вновь возникающие элементы вследствие позже происходящих химических процессов могут скопляться далеко от исходных урановых и ториевых минералов. Для сильно радиоактивных элементов, например для радия, можно отметить, что до сих пор при этом никогда не встречены его концентрации, равные их равновесию в урановых или ториевых минералах или бо́льшие. Новые *нерадиоактивные* элементы, как гелий или ториевый свинец,

легко дают, напротив, подобные концентрации, собираются в значительные массы.

Перед нами открывается совершенно неожиданная картина окружающего нас вещества, которую раньше никто не мог представить себе даже в самой смелой фантазии. Часть вещества находится в нерушимом покое в своих системах атомов за все геологическое время — $n \cdot 10^9$ лет. Другая достигла нерушимости или подходит к ней — нерушимости в смысле *радиоактивных равновесий* (столько атомов создается, сколько разрушается), это древние радиоактивные минералы. Третья находится в стадии неустойчивого равновесия, правда направленного в одну сторону (изменение направления потребовало бы приложения такой энергии, которая невозможна на нашей планете; она ее бы разрушила). Ее неустойчивость затухает, приближается с ходом времени к радиоактивному равновесию.

В нашем современном представлении косная земная материя кажется составленной из двух резко различных форм. Одна непрерывно выделяет энергию, другая кажется совершенно инертной.

С таким представлением сейчас больше из-за соображений логической последовательности, чем на основании эмпирических данных, не мирится человеческая мысль.

Кажется странным, что такое основное свойство — резкое проявление атомной энергии — было особенным свойством урана, актиноурана и тория, трех химических элементов, которые в других отношениях ничем не отличаются от остальных простых тел. После открытия радиоактивности высказана была гипотеза (по-видимому, впервые Г. ле Боном) [878], что радиоактивность есть общее свойство всех химических элементов, что это общее свойство материи. Явления, установленные для урана, актиноурана, тория, представляют факт общего характера [879].

Как указывалось, научная мысль начинает все определеннее идти в этом направлении. В 1907 г. была открыта Кемпбелем и Уудом радиоактивность рубидия и калия. Для них сперва были открыты β-, потом γ-лучи. В 1932 г. открыта радиоактивность самария (α-лучи) фон Гевеши и Палем, в 1933 г. М. Кюри — радиоактивность № 61 (β-лучи). Сейчас появляются известия о радиоактивности бериллия. Радиоактивность калия и рубидия должна учитываться в ее геохимическом эффекте уже сейчас, и мы встретимся с ней позже [880].

Надо думать, что эти открытия направят сейчас внимание в эту очень мало научно затронутую область и через некоторое время можно будет судить об этой гипотезе с большей уверенностью, чем сейчас.

Мне кажется, сейчас вопрос стоит не столько о трудностях исследования, сколько о том, что в этих областях недостаточно работают.

Так, только из-за этого пока нельзя установить для рубидия и калия, геохимическое значение распада которых, несомненно, гораздо больше, чем распада урана и тория, ввиду их распростра-

ненности (особенно калия), опытным путем те законности, которые выяснены для обычных радиоактивных элементов. Едва ли однако можно ожидать, чтобы эти законности оказались иными, но проверка должна быть сделана. Прежде всего необходимо установить образование из калия и рубидия изотопов кальция и стронция. Это геохимическая задача, обсуждение которой выходит за пределы этой книги. Она ждет исследователя [881].

То же самое наблюдается и в другой области. Несомненно, что отрицательный результат проб, попыток открыть распад атомов других элементов отнюдь не доказывал его отсутствия. Явление может идти в огромном масштабе, но мы его не замечаем нашими современными приемами. Это давно отмечено. На это указывал уже в своей замечательной, оказавшей огромное влияние, книге о радиоактивности Ф. Содди в 1904 г. [882]. Он указывал предел, ниже которого радиоактивность, даже сильная (α-частицы с пробегом в 2000 см/сек) не улавливалась тогдашней методикой. Сравнивая с этой книгой новое ее издание (1932), можно видеть, как далеко, несравнимо далеко, ушло дерзание и изменилось понимание мира в направлении, совершенно неожиданном для самих творцов переживаемого, частью пережитого, переворота [883].

Как бы то ни было, мысль не смело решалась идти по пути, для которого как будто клался предел, хотя отдельные указания были [884]. Теперь, после открытия радиоактивности самария, надо ждать дальнейшего движения [885].

Такое состояние знаний вызвало к жизни другую гипотезу, наиболее ярко выраженную 10 лет назад (1923) Резерфордом [886], который допускал возможность, что все другие элементы, кроме радиоактивных, представляют устойчивый остаток от распадения исчезнувших элементов. Наши радиоактивные элементы ураноториевого рядов — последние могикане — тоже исчезнут, оставив свинец.

Оба представления приводят к большим и противоположным картинам космоса, любопытным образом связанным с очень старинными исканиями человечества. В новизне их слышится глубокая старина.

Взгляд, высказанный Резерфордом, приводит к представлению, близкому к тому, который вытекает из учения об энтропии — о конце мира. Химические элементы приходят к неизбежному установлению неизменного состояния атомов.

Разложение всех атомов, их бренность — идея ле Бона — неизбежно вызывает искание обратного процесса, их где-то идущего синтеза.

С этой точки зрения эта идея научно более плодотворна, так как будит мысль к исканию. Нернст [887] и Джинс [888] дали яркую картину возможных областей, где этот синтез может иметь место. Сейчас на научном горизонте появились факты, которые заставляют думать, что существуют новые области атомных явлений, связанные с синтезом или с распадением особых атомов; космические области (некоторые звездные миры) должны быть особыми обла-

стями энергии. Отсюда, может быть, идут ультраизлучения, [illegible] тые Глоккером и Гессом [889],— «проникающие, космические [illegible] постоянно охватывающие и переполняющие биосферу и несравненно более могучие, чем самые жесткие лучи наших радиоактивных веществ. Ничего подобного нет в пределах нашей планеты [890].

Мы приближаемся здесь к новой области природы. Здесь одно время думали видеть выход к решению той загадки, какую представляет сейчас причина радиоактивного распада.

Лучи с таким запасом энергии, какой несут эти лучи, могут вызвать радиоактивный распад, но весь характер этого явления на Земле, взятый в целом, они объяснить не могут уже потому, что явление идет неизменно там, где этих лучей нет, и там, где они есть.

Причина радиоактивного распада атома остается неизвестной. Ее искали в действии какой-нибудь другой внешней энергии, но все усилия изменить ход этого процесса какой-нибудь нам доступной формой энергии оставались до сих пор тщетными.

Мы должны ее искать либо в особом строении атомов радиоактивных тел, либо в неизвестных до сих пор формах энергии. Перрен [891] несколько лет назад высказал предположение о существовании особой энергии в форме очень проникающих излучений, идущих из внутренности Земли и охватывающих всю земную кору.

Когда в геологических объяснениях прибегают к внутренности Земли, это обыкновенно означает, что наших знаний нехватает для точного и определенного ответа, для объяснения явления. То же относится и к исканиям физика.

Однако внутренность Земли существует, и возможно, что она будет проявляться в явлениях, которые можно наблюдать на поверхности. Гипотеза Перрена, опирающаяся на косвенные указания, таким образом, теоретически допустима, и так как она может быть проверена, то вполне законна. Но проверка ее привела к отрицательным результатам [892]. Открытые Глоккером и Гессом проникающие излучения идут сверху, обладают энергией, зарождение которой на Земле по ее мощности невероятно, и все же вызвать это разложение реально не могут. Хотя они непрерывно проникают и охватывают все вещество биосферы (очевидно, производят в нем еще неизвестные нам, вероятно, величайшего значения изменения), они ниже биосферы не идут. А там идет главный радиоактивный распад.

Вернее кажется мысль об автономном распаде — о бренности по существу индивидуальных атомов [893].

Из всего вышесказанного вытекает чрезвычайно важное следствие для учета явлений радиоактивности в геохимии и в геологии.

Мы имеем здесь явление, закономерно меняющееся во времени, которое не зависит от процессов Земли и которое в то же время находится не в окружающем Землю пространстве, а в земном веществе.

Мы получаем возможность перенести всю систему наших фи-

зических единиц, точку прочной опоры для научных представлений о космосе, в вещество, строящее нашу планету, в ту часть вселенной, которую одну мы можем знать с максимальной глубиной и точностью, максимально, разнообразно и полно,— в биосферу.

Мы получаем здесь эту опору не в явлениях макроскопического характера, не в поле тяготения, а вне его — в микроскопическом разрезе мира, где, как мы видели, надо сейчас искать основы проявления жизни.

Это — процесс, одинаковым неизменным темпом проникающий всю научно изучаемую реальность, зарождающий основную свойственную ей энергию. Он по существу, мне кажется, лежит за пределами той критики, которая привела к теории относительности. Этот вопрос требует отдельного обсуждения, и не здесь следует его касаться.

Здесь мне важно только отметить, что существует процесс, ход которого можно точно измерить, с которым связаны величайшие явления Земли, жизни, солнечной системы в их макроскопическом — в поле тяготения — проявлении и который сам от этого поля и ни от чего нам в нем известного независим.

Это — явление, которое в научном смысле «случайно». «Случайно» — неудобное и двусмысленное слово, которое житейски и философски мы разно привыкли понимать; оно в данном случае указывает только то, что данный процесс или данное явление не зависит от всех тех явлений, с которыми мы можем его сравнивать, находится вне всех связанных с ними сил. Можно утверждать, что в радиоактивном распаде атомов, в его нами точно измеряемой форме, мы имеем неизменное («случайное»), в длении геологического времени по крайней мере (вернее, времени солнечной системы), явление, которое оставалось, должно и может оставаться в таком от него независимом проявлении не только в нашей Земле, но и во всей солнечной системе, ибо та сила, которая смогла бы изменить его ход, неизбежно тем самым разрушила бы и саму Землю и саму солнечную систему [894].

В частности, мы имеем здесь *эталон времени,* как его назвал П. Кюри [895], совершенно независимый от всего, что может существовать, по крайней мере, в пределах солнечной системы, а вероятно, и галаксии.

Но натуралист может идти дальше и применять его во всей реальности — космосе, пока не встретится с противоречиями.

2. Радиоактивные элементы ториевого и уранового рядов в земной коре

Геохимическая история урана и тория при всей ее неполноте опирается уже на достаточное количество прочно установленных научных фактов.

Масса (вес) этих элементов, существующих в земной коре, известна, быть может, с большей точностью, чем вес многих других простых тел, более распространенных, ибо мы в радиоактивности имеем верный и могущественный способ устанавливать их

присутствие и количественно измерять их массы даже в состоянии ничтожных следов.

Уран и торий принадлежат к пятой декаде табл. 2. Они образуют $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$% всей массы земной коры, или, иначе говоря, около $10^{14}-10^{15}$ т. Торий более распространен, чем уран.

Наиболее характерным фактом является их *всеобщее рассеяние*. Вероятно не существует земного вещества, в котором не было бы урана и тория и их продуктов разложения.

Уран находится во всех земных породах, в большем количестве в кислых породах, в меньшем — в основных.

Согласно А. Холмсу [896], содержание урана в различных породах следующее (в %) [15]:

Породы вулканические, кислые .	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$
» основные вулканические .	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
» плутонические	$8 \cdot 10^{-4}$
» осадочные глинистые .	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
» известняки .	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$

Средние числа, данные А. Холмсом для кислых пород, по-видимому, слишком низки, так как он исключил из своих вычислений все породы, более богатые радием. Мы имеем другие точные определения, дающие гораздо бо́льшие количества урана [897]. Так, в кислых породах Симплона количество урана колеблется между $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}7 \cdot 10^{-3}$% U[898]. В гранитах Ааргорна Гирши нашел (1924) $4{,}7 \cdot 10^{-3}$% U[899], а Д. Джоли еще большие количества нашел (1909) в вулканических породах Везувия (до $3{,}7-3{,}8 \cdot 10^{-3}$% U).

Также и для основных пород наблюдаются значительно бо́льшие содержания урана — до $n \cdot 10^{-3}$ % U, с большим коэффициентом n[900].

К сожалению, эти важные земные константы известны не в той форме, в которой они должны быть даны,— важна не только средняя величина, но и пределы колебаний.

Имеющийся материал должен быть пересмотрен и переработан. Имеющиеся измерения для этого недостаточны.

По-видимому, породы в разных областях дают разные числа — есть области земной коры, бедные и богатые U или Th.

Все эти определения урана были сделаны с помощью радиометрических методов, определяли количество *эманации радия*. Небольшое число химических определений, которые при известных условиях ни более точны, ни более достоверны, дают числа такого же порядка [901].

Однако не столь благополучно обстоит дело с условиями, при которых производятся радиометрические определения.

Для радия определение по Rn связано с доказанностью существования радиоактивного равновесия, т. е. максимального отношения $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ г Ra к 1 г U. Это равновесие существует для древних пород, но для целого ряда пород и минералов, возраст которых много меньше сотни тысяч лет, необходимо химическое определение урана.

В свою очередь, возможно обогащение радием молодых минералов и пород в том случае, когда тело, захватывающее радий, содержит его излишек благодаря миграции атомов радия, пришедших со стороны. Это может иметь место только по отношению к молодым, немногие тысячелетия существующим твердым телам.

Но это явление может получить большое значение в природных водах, может быть, живых организмах. Здесь мы встречаем случаи, где есть радий и практически нет урана.

Еще хуже дело обстоит с торием. Фактически определяют торий по ThX, изотопу радия. Определение, которое делается, может относиться к Tn, RdTh (изотопу тория) или MsThI (изотопу радия). Без проверки на Th химически или без длительного наблюдения (годы и месяцы) нельзя решить, имеем ли мы дело с Th, RdTh или MsThI.

Открытия последних лет показали существование в природе миграций этих трех элементов, всех одинаково дающих ThX, миграций различной интенсивности для каждого.

Такие явления были впервые открыты В. Барановым и И. Курбатовым, в пластовых водах, не заключающих ни Th, ни RdTh, а только MsThI, т. е. заключающих изотопы радия и не содержащих изотопов тория [902].

Опыты Б. Бруновского и К. Кунашевой указали то же самое для рясок [903].

Приходится ставить вопрос и для океана: что именно открывают в нем радиометрические определения — Th, или Th и MsThI, или один MsThI [904] и есть ли в нем U в радиоактивном равновесии [16].

Уран (имея в виду приведенные оговорки) открывается всюду вокруг; он рассеян не только в породах, но также находится во всех минералах. Так, например, Стретт [905] определил с помощью радиометрических способов следующие количества урана, исходя из измеренного радона (в %):

Галенит из Кумберленда .	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$
Цинковая обманка из Денби (Валис)	$5{,}7 \cdot 10^{-5}$
Касситерит из Сент-Остель .	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$

Ему удалось установить существование урана во всех чрезвычайно разнообразных минералах, не входящих в строение изверженных пород, в антимонитах, в борнитах, в целестинах, в кальцитах и т. д.

По отношению ко всем этим случаям можно говорить пока только о несомненном рассеянии Ra и возможном U, кроме тех случаев, когда изучены (что очень часто) древние минералы и породы.

Вопрос о нахождении урана в организмах находится сейчас под сомнением. Известны определения урана, но они требуют проверки. Очевидно, можно здесь идти только химическим путем. Работа сейчас поставлена в нашей Биогеохимической лаборатории [906].

По нахождение радия в организмах может считаться доказанным. Процент радия достигает 10^{-11}—10^{-12}% на живой организм. Как указывалось, в них находится и мезоторий I, пока доказанный для нескольких видов Lemna, но, очевидно, это не исключительное явление. Работа в этом направлении сейчас идет систематически [907].

Указание на торий требует проверки [908], о нахождении мезотория I в Lemna (ряске) уже говорилось.

В водных растворах — в минеральных источниках, пластовых, наземных и тому подобных водах — радий открывается всюду, но следует ли с ним уран — неясно. Я вернусь к этому вопросу ниже.

Для тория явление изучено мало. Тут требуется всюду проверка на мезоторий I.

Вся атмосфера пропитана газообразными продуктами распада, главным образом Rn, которые выделяются и из поверхностных и глубоких слоев земной коры и образуют электрическое поле тропосферы — над сушей по крайней мере.

Эманации Rn, Tn, An, очевидно, всегда находятся в рассеянном состоянии и в своей миграции. Изучение вод давно указало, что Rn находится в количествах, превышающих равновесие, т. е. мигрирует независимо от радия. Гензер недавно [909] охватил это как общее явление и разделил как разные тела: 1) воды, богатые Ra, и 2) воды, богатые Rn. Радон следует миграции газов, радий — миграции вод.

Из других элементов имеются еще данные для протактиния. По указанию Г. фон Гевеши и его сотрудников, в изверженных породах среднее его содержание равно $7 \cdot 10^{-11}$%, т. е. того же порядка, как радий [910]

Атомы урана, тория и всех элементов их распада продолжают разлагаться даже в этом состоянии крайнего рассеяния. Мы поэтому всюду находим следы других радиоактивных элементов, сопровождающих их в еще меньших количествах. Зная закон распадения урана и тория, можно вычислить их количество.

Совершенно ясно, что Ra, Rn, Tn, An, Pa, ThX, MsThI, RdTh находятся всюду сами в состоянии рассеяния в форме отдельных атомов. Для газов (Rn, Tn, An) можно говорить об одноатомных молекулах; для Ra можно думать о захвате его кристаллическими решетками минералов свинца и бария — может быть, даже об образовании его ничтожных по весу, очевидно быстро распадающихся соединений [911].

Но в каком состоянии находятся, помимо рассеяния, уран и торий? Геохимия этих элементов резко различна. Для тория чрезвычайно характерно, что в природных условиях он никогда не встречается в водных растворах. Нет ториевых соединений или соединений с изоморфной примесью тория, которые выделились бы из каких бы то ни было водных растворов. Это типичный пирогенический элемент, соединения которого связаны с расплавленными магмами или же с пневматолитическими их разностями. Уран, наоборот, принимает деятельное участие в водных растворах.

Очень характерно, что в горных породах, содержащих количества урана, достигающие $4{,}1 \cdot 10^{-3}\%$ и более, неизвестны никакие первичные *минералы урана*, никакие *урановые ювенильные соединения*, входящие, как таковые, в их состав. Не менее характерно и то, что его не находят и в составе изоморфных смесей ни в каких *породообразующих* минералах. Лишь иногда он, повидимому, встречается в таких минералах, богатых торием,— в монацитах, ксенотимах, торианитах и, быть может, в некоторых литинистых слюдах в бо́льших количествах, чем его рассеяние в породах, но эти концентрации не могут объяснить его нахождение в таком количестве в форме рассеяния в изверженных породах [912]. Мы должны поэтому предполагать, что он там находится в формах, не связанных с химическими соединениями, что он там рассеян в *атомах*, более или менее *свободных*, проникающих всю земную материю, или растворенных в волосной воде пород [913].

Распределение атомов *тория* в земной коре иное.

Их рассеяние в веществе земной коры явно существует, ибо торий, подобно урану, находится *во всех* изверженных, метаморфических и осадочных породах. Количества его бо́льшие, чем количества урана. Для изверженных пород Джоли дает $2{,}6 \cdot 10^{-3}\%$ Th [914]. По Г. Блану, количество его в кислых породах окрестностей Рима еще больше ($8{,}28 \cdot 10^{-3}$—$1{,}45 \cdot 10^{-2}\%$) [915]. Число А. Холмса [916] для кислых изверженных пород близко к числу Джоли ($2{,}9 \cdot 10^{-3}\%$).

Более новые определения урана и тория для базальтов дали в среднем, по Джоли (1925) [917]: $U - 3{,}4 \cdot 10^{-6}\%$, $Th - 7{,}7 \cdot 10^{-4}\%$.

Для тория имеются не только радиохимические, но и химические определения, дающие числа такого же порядка, хотя их очень мало. Необходима проверка.

Чрезвычайно характерно резкое по сравнению с ураном обогащение торием осадочных пород и почв, где его количество не меньше, чем в кислых изверженных породах. В первичных массивных породах его нахождение резко иное, чем урановое; в отличие от урана среди породообразующих минералов (например, монациты и ортиты) наблюдаются ториевые минералы и его изоморфные подмеси. В горных породах не существует резкого преобладания рассеяния тория над кристаллами его соединений, наблюдаемого для урана.

Но очень большая часть тория, несомненно, находится в рассеянии, особенно в минералах первичных и в продуктах выветривания. Рассеяние его, повидимому, гораздо меньше в телах, выделяющихся из растворов, простых или гидротермальных. Повидимому *в рассеяниях* уран преобладает над торием. Едва ли это может объясняться большей чувствительностью методов исследования для продуктов распада урана, чем тория.

Как мы дальше увидим, торий, не входя в водные растворы, концентрируется в биосфере в нерастворимых, частью детритовых остатках разрушения его более первичных нахождений и в твердых новообразованиях природных растворов.

Распределение и концентрация атомов урана и тория в земной коре и даже во всей нашей планете имеют особое значение, не существующее для других химических элементов, ибо уран и торий переходят в конце концов в свинец и гелий, накапливающиеся в земной коре при исчезновении урана и тория. При этом распаде постоянно выделяется тепло, имеющее, как мы увидим, первостепенное, решающее значение в тепловом режиме земной коры.

Превращение атомов Th (или MsTh) в свинец начинается через сравнительно короткое время: половина атомов MsTh превращается в свинец за $8{,}6 \cdot 10^9$ лет, между тем как урану для этого нужно несравненно большее количество времени. Исходя от UII, его атомы дают свинец больше чем через 100 тысяч лет для главной их части и через десятки тысяч лет для меньшей части (актиноуранового ряда). Эта разница вызвана тем, что при этом переходе в урановом ряде происходит образование долголетних атомов иония и радия, с одной стороны, и протактиния — с другой. Идет задержка в образовании свинца.

Можно выразить происходящую реакцию следующими уравнениями:

$$U \rightarrow Pb_U + 9He \text{ (без актиниевого ряда)},$$
$$Th \rightarrow Pb_{Th} + 7He.$$

Надо иметь в виду, что остановка радиоактивного распада на ториевом свинце для тория не может считаться доказанной. Не исключена возможность, что ториевый свинец распадается дальше, может быть, переходит в изотоп висмута [918].

Как бы то ни было, эти два явления — образование свинца и выделение тепла — заставляют обращать внимание на *концентрации* урана и тория в разных местах земной коры, с одной стороны, и, во-вторых, на их *распределение* на нашей планете в связи с глубиной их нахождения.

Очевидно, в том установившемся динамическом равновесии, какое представляет сейчас земная кора, большие скопления урана и тория не могут иметь места, иначе будет идти нарушение геохимических равновесий, так как чем больше атомов урана и тория скопляется в определенном участке земной коры, тем большим нарушителем равновесия их они явятся. Мы увидим, что это резко скажется в характере их руд (их скоплений). Оно же обусловливает значение состояния рассеяния этих элементов, которое так бросается в глаза в их истории [919].

Еще большее значение имеет уменьшение их количества с глубиной; это явление становится ясным, с одной стороны, благодаря определению их содержания в глубинных, основных породах, а с другой стороны, благодаря притоку тепла, которое сообщают земной коре массы этих радиоактивных элементов. Сравнение этого тепла с теплом, наблюдаемым на нашей планете, сразу указывает на его исключительное значение в ходе геологического времени.

Представляется несомненным, что наблюдаемый тепловой режим нашей планеты может существовать лишь в том случае, когда количество урана и тория быстро падает уже на небольшом расстоянии от земной поверхности.

Мы можем установить это только в общих чертах. Необходимое количество точных числовых данных, которые бы соответствовали современным научным требованиям в отношении их надежности, еще отсутствуют.

Мы не можем поэтому выразить количественно точно реально существующее распределение атомов урана и тория в строящих земную кору массивных породах, не имеем точных данных для геологических разрезов. Уменьшение их числа с глубиной от поверхности геоида является характерной чертой планетного строения нашей Земли — во всяком случае, связано с самыми глубокими нам известными геологическими явлениями. Для термодинамики земной коры такой характер их распределения в ней имеет первостепенное значение [920].

Однако даже неполный и во многом случайный материал, имеющийся в наших руках, позволяет установить, что между кислыми и основными породами существует резкое различие в отношении содержания в них урана и тория. Концентрация его в кислых породах, по-видимому, в несколько тысяч раз больше, чем в основных. Самые основные (перидотитовые) породы содержат все уменьшающиеся количества урана и тория.

В глубоких частях земной коры основные породы преобладают. Они приближаются к земной поверхности под океаническими бассейнами. Очевидно, в связи с этим существует бо́льшая концентрация урана и тория в поверхностных участках земной коры и в толщах суши, чем в глубинных ее областях и в областях, подходящих к океанам. С этим связано и разное количество тепла, постоянно ими выделяемого. Его больше в областях, близких к земной поверхности, больше в толщах суши, чем в океанах и в подстилающих эти последние породах.

Характер нахождения атомов тория различен. Ториевые минералы и ториевые изоморфные смеси, известных в кислых, главным образом гранитных породах, исчезают в основных породах. *Торий в них находится только в рассеянии.*

Неизвестны и месторождения минералов урана, связанные с этими породами.

Для минералов урана и тория все нам известные их скопления соответствуют кислым породам, особенно гранитным. Но эта слабая концентрация атомов урана и тория в основных породах, как она ни мала, все же вносит в эти породы огромные количества энергии. Джоли [921] показал, что эти количества достаточны для того, чтобы в течение $2{,}5 \cdot 10^7$ лет расплавить всю толщу базальта, в которой они рассеяны. Мы увидим ниже, какие из этого проистекают следствия.

Исследования теплового режима Земли показывают с несомненностью, что и такие основные породы не могут идти глубоко

внутрь планеты. Ниже их должны лежать породы, еще более бедные ураном и торием. Температуры, господствующие в земных глубинах, много меньше тех, которые в них были бы, если бы количество атомов урана и тория отвечало их наблюдаемому количеству в известных сильно основных породах.

Итак, уран и торий (даже в рассеяниях) могут концентрироваться только в поверхностной части планеты, в тонкой наружной ее пленке. По мере изучения свойств Земли в связи с тепловыми явлениями, вызываемыми радиоактивными элементами, мощность этой пленки уменьшается. В начале Стретт (1906) [922] и А. Холмс (1911) допускали, что она едва ли много превышает 16 км [923]. Необходимость принимать во внимание тепло, испускаемое вследствие радиоактивности атомами калия и рубидия, уменьшает (А. Холмс, 1926) мощность этой оболочки до 6—8 км [924].

Где-то, в масштабе планеты, неглубоко от ее поверхности, должна лежать максимальная температура вещества земной коры. И это связано с распределением таких тяжелых элементов, как торий и уран. Причина этого явления представляет загадку. Раньше, в эпоху господства представлений об инертности химических элементов, казалось естественным (как это, например, и указывал Эли де Бомон) [925], что уран как наиболее тяжелый элемент собирается ближе к центру планеты. В связи с выяснением активности элементов появились попытки связать, так же как и прежние, геогенетически обратные явления. Но удачными их счесть нельзя [926].

Сосредоточение урана и радия (и калия) в поверхностном слое планеты мы должны принять как факт, остающийся пока необъяснимым [927]. Может быть, можно считать вероятным, что он связан с космическими причинами и будет понят, когда начнут выясняться законности распределения атомов в космическом пространстве. Есть уже ряд указаний на своеобразный и близкий химический состав наружных оболочек разных небесных светил [928]. Возможно, что в распределении урана-тория-калия (должно быть, рубидия) на Земле, в их сосредоточении в наружной оболочке планеты, мы имеем дело с тем же пока непонятным для нас явлением.

Такое сосредоточение свинца должно находиться в тесной связи с историей урана-тория-актиния и их сосредоточением в земной коре. Ясно, какое значение должно иметь такое распространение в земной коре урана и тория для геохимической истории в ней свинца. Оно в нужной мере научно не учтено.

Тут мы работаем еще в очень мало изученной области. Однако факт превращения в конечном процессе всех трех изученных рядов (U-Th-AcU) радиоактивных элементов в изотопы свинца существует и с ним уже сейчас приходится считаться.

Первый вопрос, который в связи с этим стоит перед нами и который должен быть прежде всего решен, касается происхождения господствующего *обычного свинца.*

Господствует представление, что обычный свинец (атомный вес 207,2) независим в подавляющей своей части или даже вообще от уранового (атомный вес 206,0) и ториевого свинцов (атомный вес 208,0) которые накапливаются в месторождениях урановых и ториевых минералов.

Обычному свинцу придают тогда догеологическое происхождение, считают его, подобно всем остальным элементам, первичным элементом, космическим, не созданным на Земле [928]. Известным основанием этого может быть то, что характер изотопических смесей элементов, выделенных из метеоритов (например, Mg, Si, S, Fe) и из земного вещества, один и тот же, что видно по определению их атомных весов, которые идентичны. Однако это не может служить доказательством, так как точно происхождение метеоритов нам неизвестно и вполне отрицать их связь с солнечной системой нельзя; определение времени их существования, например, совпадает с временем существования солнечной системы [929].

С другой стороны, учитывая то время, которое протекло от существования Земли (с археозоя, примерно $2 \cdot 10^9$ лет), должна была образоваться радиоактивным распадом огромная масса свинца, и она немедленно должна была входить в химические реакции.

Изотопическая смесь обычного свинца состоит из ряда изотопов 204, 206, 207, 208. Из них только подчеркнутые принадлежат к рядам урана-тория, причем количество изотопа с весом, равным 207, слишком велико, чтобы его без каких-нибудь новых гипотез можно было приписать только актиноурану.

Исходя из ряда соображений, которые я здесь не буду приводить, я высказал рабочую гипотезу, что наш обычный свинец образовался из двух (собственно четырех или пяти) рядов радиоактивных элементов — Th, U, AcU, № 85 и 87, причем для этих последних характерен свинец с атомным весом 207 [930]. Проверка ее позволит систематизировать работу [17].

Все же сколько бы ни было в свинце другого, кроме U-Th-AcU, свинцового компонента, значительная часть его будет состоять из U-Th-свинцов.

Из измерений Астона следует, что изотопы с атомным весом 208 (ториевый свинец) и 206 (урановый свинец), с преобладанием первого над изотопом 206, являются компонентами обычного свинца. К ним прибавляется еще следующий изотоп, не встречающийся в радиоактивных рядах U-Th-AcU в таком количестве,— свинец с атомным весом 207 [931]. Точно установленные факты указывают, что вновь возникающие ториевый и урановый изотопы свинца в условиях, господствующих на Земле, смешиваются друг с другом, ибо они в ряде случаев создаются в тех же местах, даже в тех же ураново-ториевых минералах.

Если бы обычный свинец состоял только из изотопов уранового и ториевого свинцов, то получился бы атомный вес обычного свинца — 207,22, при преобладании ториевого свинца.

Можно здесь подойти даже с точным наблюдением. Хенигшмидт[932] нашел, что атомный вес свинца торианитов из Цейлона равен 207,2, т. е. равен атомному весу обыкновенного свинца (урановый свинец 206,0, ториевый свинец 208,0). Этот свинец образуется из 68,9% Th и 11% U, содержащихся в торианите. Он содержит еще RaD (долговечность 16 лет), третий изотоп свинца. Приблизительно через 200 лет этого изотопа уже в нем не будет, и свинец торианита данного строения не будет отличаться от обыкновенного свинца[933]. Согласно поставленной гипотезе, отношение в природе (в земной коре) тория и урана должно в таком случае соответствовать Th : U = 6,27 : 1 [18].

Торий действительно более распространен, чем уран, и порядок различия, здесь найденный, вполне допустим. Но, конечно, это не решает вопроса, так как свинец не состоит только из уранового и ториевого свинцов; они в нем, по Астону, только преобладают.

Но в первом приближении это представление может быть принято как исходное для решения, если только можно будет вычислить (что вскоре будет возможным) процентное содержание в нем $Pb_{Th} + Pb_U$. Тогда можно будет вычислить и процент свинца с преобладанием свинца с атомным весом 207,0, который, возможно, есть конечный продукт распада элементов № 85 и 87.

Сейчас, однако, нельзя идти по этому пути бесчисленных возможностей, а следует стремиться решить вопрос опытом и наблюдением. Пути к этому ясны. Необходима экспериментальная работа.

Загадка изотопов до сих пор не разгадана. За последние годы было обращено усиленное внимание ученых на ее разрешение[934]. Одна часть проблемы дала большие результаты. Удалось выяснить, что огромное большинство химических элементов состоит из смесей изотопов, удалось определить их отдельные атомные веса. Постоянно открываются все новые и новые изотопы. Другая же сторона проблемы не может считаться окончательно выясненной. Нельзя утверждать, что атомный вес элементов, выделенных из разных природных тел, всегда идентичен, т. е. чтобы все эти смеси были количественно неизменны и чтобы не существовало в земной коре таких явлений, которые разделяли бы изотопы.

Как раз для свинцов мы имеем такие указания[935]. Искусственно такие разделения возможны, хотя идут с трудом[936]. Но эти явления должны быть систематически исследованы в природе, такое исследование должно углубить изучение геохимических миграций.

На два обстоятельства надо обратить внимание. Во-первых, на поставленный мною в 1926 г. вопрос о возможности разделения изотопов в процессе жизни[937]; он не дал указаний для калия, но исследование не оставлено. Во-вторых, необходимо обратить внимание на химические элементы из минералов резко различного генезиса. С этой точки зрения систематически вопрос никогда не исследовался, а между тем многое заставляет думать, что в зем-

ной коре идут в большом масштабе такие реакции, к каким мы подходим в лаборатории при решении проблемы о разделении изотопических смесей, строящих химический элемент [19].

Совпадение атомных весов химических элементов, полученных из минералов аналогичного генезиса, ничего не доказывает, сколько бы таких определений ни было: надо исследовать элементы, выделенные из их природных соединений резко разных условий образования.

Необходима здесь одновременно работа минералога и химика. Только после того как окажутся одинаковыми атомные веса химических элементов, в таких условиях определенные после систематической проверки как атомного веса, так и различия парагенезиса, можно принять *положение о неизменности в природе изотопических смесей* (т. е. атомных весов). *Имеющийся сейчас материал недостаточен для этого заключения.*

Только тогда можно будет искать причины постоянства изотопических смесей, если оно подтвердится. Сейчас все объяснения недостаточны и не выдерживают критики [938].

3. Несколько замечаний о минералах урана и тория

Минералы урана и тория принадлежат к одной из химически наименее известных групп [939]. Их состав иногда очень сложен, и анализы их представляют значительные и почти непреодолимые в настоящее время трудности. Вместе с тем химия урана и тория не объясняет в должной мере их природных соединений.

Первичные минералы — ювенильные и фреатические — образуются при совершенно иных условиях, чем те, в каких получаются в лабораториях соединения урана и тория. Достаточно отметить, что нет ни одной химической реакции в природе, где бы торий выделялся из водных растворов; вся же химия тория, сравнительно очень бедная фактическим материалом, исходит из водных растворов [940].

Противоречия здесь очень глубоки. Они связаны прежде всего с основным эмпирическим обобщением химии, до сих пор заброшенным теоретической мыслью, обобщением о кислом или основном характере соединений элементов.

Окись тория в термодинамических условиях наших лабораторий при обыкновенном давлении и при не слишком высоких температурах представляется основанием; она дает как будто соли, например ториевые сульфаты и нитраты.

Однако в минералах окись тория (ThO_2) аналогична SiO_2, ZrO_2 или TiO_2; она едва ли может считаться основанием; в то же время и кислотный характер окиси тория выражен слабо. Чистые ториевокислые соли в природе неизвестны — комплексные соединения окиси тория представлены сложными ангидридами, и их соли редки (циркелит и др.). Здесь не только неясна химическая функция этих тел, но и точность фактического материала невы-

сока; поэтому необходимо углубление теоретической мысли — оно вызовет опыт.

Химические свойства окиси тория своеобразны и должны изменяться при изменении давления и температуры. Эти положения, конечно, требуют проверки и исследования, но они вызываются резко существующим различием земных и искусственно полученных соединений тория, своеобразием природных, что обычно в химии оставляется без внимания.

Еще большие различия являет уран. Все его соединения, воспроизведенные и изученные в наших лабораторных синтезах, резко отличаются от большинства урановых минералов, от всех его ювенильных и большей части фреатических природных тел.

Это становится особенно очевидным при сравнении их физических свойств. Урановые соли наших синтезов — те, которые хорошо изучены,— кристаллы, желтые и зеленые, прозрачные со стеклянным блеском. Подобные минералы существуют также и в природе, но самые важные и первичные минералы урана совершенно иные, почти неизвестные в наших лабораториях. Они красно-коричневые, непрозрачные, с металлическими или полуметаллическим блеском, очень темные, почти черные. Они, по-видимому, образовались при высокой температуре в среде свободной или бедной кислородом. Их химическое строение кажется очень отличным от строения урановых желтых и зеленых солей. Соли лабораторий и часть природных продуктов являются или солями «уранила», где комплекс UO_2 играет роль основания (что мало вероятно), или солями окиси UO_3, которая имеет свойства ангидрида. Первичные минералы могут рассматриваться как соли ангидридных комплексов pUO_3qUO_2 [940a] и сложных ангидридов UO_2 с TiO_2, Nb_2O_3, Ta_2O_5, строение и химические свойства которых неизвестны. Для UO_2 при этих условиях существует аналогия с SiO_2, CeO_2, ThO_2.

Окиси урана в этих соединениях имеют не только свойства ангидрида, но их соединения находятся в металлическом состоянии; они встречаются в жилах с другими металлическими телами, как, например, с сульфидами и сульфосолями тяжелых металлов. Таким образом, в различных термодинамических средах совершается глубокое изменение строения урановых тел, ибо переход в металлическое состояние связан, по всей вероятности, с особым распределением электронов в атомных сетках. Присутствие природного тела в металлическом или диэлектрическом состоянии всегда должно быть отличаемо; это факт большой важности в его истории. Однако здесь я не могу углубляться в этот вопрос.

Мы лишь очень поверхностно знаем минералы урана и тория. Их число довольно значительно. Мы в настоящее время знаем больше 100 урановых минералов, но с некоторой достоверностью можно дать — и то мало точную — химическую формулу едва ли для пятой части их. Наиболее важные минералы урана, как, например, группа урановой смоляной руды (настураны, нивениты и т. д.), из которой добыт первый радий, едва начинает выяснять-

ся и отчетливо различаться. Здесь под одним именем до сих пор соединяются тела различного химического строения и резко различных свойств [941].

То же самое относится и к ториевым минералам. Из них было описано больше сорока, но можно сказать, что точный их состав совершенно неизвестен, так как *указываемые для них формулы никогда не соответствуют анализам.* Быть может, некоторые изоморфные смеси, бедные ThO_2, как монациты, фосфорноцериевые и фосфорнолантановые ангидриды, содержат в твердом растворе соединение $ThSiO_4$, чуть ли не единственное ториевое природное соединение, формула которого точно установлена.

Это состояние наших химических и минералогических знаний не должно быть забыто при всем нашем дальнейшем изложении. Оно прежде всего связано с особым состоянием урановых и ториевых минералов — их непрерывным медленным *радиохимическим* сложным *изменением.* Я могу здесь его едва коснуться.

Очень характерно, что эти соединения всегда окислены. Они очень прочны, и поле их существования очень велико; ториевые и урановые тела выделяются и образуются в расплавленных магмах, в пневматолитических магмах пегматитовых жил; урановые — в гидротермальных условиях и в водах — поверхностных холодных. Поле их устойчивости измеряется 1000—1200 градусами, сотнями атмосфер.

Изучение этих тел вводит нас в новую область. Я остановлюсь на одном примере. Только недавно обратила на себя внимание новая группа урановых и ториевых тел, имеющая совершенно новые свойства и своеобразная в своем строении. Это *углистые соединения* этих элементов, наблюдаемые в пегматитовых образованиях. Открытые И. Обальским в Канаде, они не сразу обратили на себя внимание и, вероятно, окажутся разного происхождения и разного строения. Только более тщательное исследование пегматитовых жил обратило на них внимание в 1927 г. А. Лабуицова в Карелии и в 1928 г. Г. Эллсворта в Канаде.

Эллсворт определил особый характер этих тел и выделил одну богатую торием, ураном и содержащую редкие земли их разность — *тухолит.* Больше 50% этих тел состоит из углерода; они переполнены газами (главным образом водородом и CO, богаты водой, которая была газом при условиях их образования), превышающими 25—30% их весового состава. Они выделялись в последних стадиях пегматитового раствора и дают псевдоморфозы по уранинитам, ранее образовавшимся. Находки А. Н. Лабунцова в 1927 г. и позже этих тел в ряде пегматитовых жил Карелии указали на новые их разности; здесь они не заключали (по исследованиям К. Ненадкевича и моим) ни тория, ни редких земель (карбуран); и, наконец, И. Д. Старынкевич-Борнеман нашла в 1932 г. третью разность в хибинских пегматитах, не заключающую урана, но богатую редкими землями [942].

Тела эти не имеют себе аналогов среди известных нам минералов и указывают на своеобразный химический процесс их обра-

зования, совсем необычный. Их исследование, очень затруднительное, пока возбуждает вопросы, но еще не имеет решения. Обращает на себя внимание замещение ими уранинитов с сохранением их кристаллической формы и богатство газами. Выяснение их характера — дело ближайшего будущего. Пока здесь можно и, мне кажется, следует подчеркнуть ту проблему, которую их исследование вызывает. Для них всех (для Хибин это пока неизвестно, но очень вероятно) чрезвычайно характерно нахождение их в самых древних нам известных породах литосферы. По определению К. А. Ненадкевича в Карелии мы имеем дело с образованиями, которые длятся около 2 миллиардов лет, в Канаде — около 1,3 миллиарда [943].

Невольно возникает мысль, не имеем ли мы здесь дело с проявлением тех свойств радиоактивного распада, которые до сих пор, хотя несомненно реально существуют и должны, очевидно, оказывать огромное влияние на историю земной коры, наукой не захватываются и с ними пока не считаются.

Это *радиохимические* процессы, которые должны иметь место под влиянием атомной энергии урано-ториевого ряда.

Не является ли образование углистого тела результатом разложения летучих углеродистых и водородистых газов (CO_2, CH_4 и H_2O) или полимеризации углеводородов (CH_4)? Не видим ли мы это явление только благодаря миллиарды лет идущему процессу действия α-частиц? [944]

4. Торий в земной коре

Вся геохимия тория определяется одним замечательным его свойством, резко отличающим его от урана и его радиоактивного ряда или рядов.

Торий принадлежит к числу тех химических элементов, которые стоят вне геохимии воды, вернее водных растворов.

Он не переходит в раствор, не входит в водное равновесие Земли, и надо думать, что его концентрации в земных условиях должны быть ничтожны,— он может находиться в растворе только в виде рассеянных атомов [945].

Он принадлежит в этом отношении к пирогеническим химическим элементам, к которым относятся Zr, Hf, Au, Pt, Rh, Ru, Ir, Os, элементы земель Nb и Ta. Для этих элементов только в состоянии рассеяния — большой, по-видимому, концентрации — возможно нахождение их атомов в водных земных растворах. Должны находиться и содержащие их мути в мельчайших коллоидальных или механических дисперсных частицах. Однако очень небольшая часть их атомов может находиться в таком состоянии. Для тория это явление выражено очень резко. Я могу здесь его только отметить [946].

В геохимии тория это обстоятельство выражается большими и характерными явлениями, которые легко могут быть точно установлены и проверены.

Для тория, во-первых, отсутствуют минералы, как вадозные, выделившиеся из водных растворов, так и гидротермальные. Известны для него только минералы, выделяющиеся из магм и пегматитовых образований, может быть, контактовых месторождений.

Не только не будут наблюдаться — и не наблюдаются — минералы тория водного происхождения, выделенные из растворов, но и богатые им кристаллические структуры. т. е. торий не будет находиться и в изоморфных подмесях минералов водного генезиса.

На контакте с водными растворами торий будет наблюдаться только в золях и грязях их осадков, где, по-видимому, выступают на первое место сорбционные, физические и физико-химические явления, но не химическое сродство и не законы кристаллических решеток.

Но, благодаря радиоактивности тория и быстроте его превращения в ториевый свинец, из ториевых рассеяний и из ториевых минералов должны выщелачиваться и переходить в водные растворы другие химические элементы, создаваемые распадением его атомов. Его распад в свинец в среднем заканчивается в 13 лет, при этом он дает изотоп радия — мезоторий I, который легко растворяется в водной системе Земли. Он непрерывно выделяется непосредственно из атомов тория и легко из него выщелачивается. Неудивительно, что образование *мезоториевых растворов* является характерным проявлением ториевых атомов в земных условиях [947]. Мезоторий улавливается и организмами. Вероятно, что этим путем переходит в водную систему Земли и ториевый свинец, образующийся в конечном распаде мезотория.

С этих точек зрения приходится учитывать геохимию тория, и здесь мы встречаемся с рядом кажущихся противоречий, основанных на недостаточно точных и углубленных наблюдениях и определениях.

Первое — это указываемое в морской воде присутствие тория порядка $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}\%$ [948]. Есть ли здесь торий или его производное — изотоп радия — мезоторий I?

Содержание тория в морской воде должно быть сейчас проверено прежде всего по отношению к форме его нахождения. Находится ли он в виде раствора, или же золя, или в дисперсной пыли океана, или только в планктоне (мезоторий I)? Учитывая все эти возможности, вновь должны быть определены торий и мезоторий количественно в морской воде [949] Это незнание — основное затруднение в выявлении геохимии тория.

Но незнание идет глубже. Находится ли торий в поверхностных водах и в связанных с ними и с морскими водами в пластовых?

Для последних во всех до сих пор изученных случаях торий и его изотопы не находятся — находятся только его производные, изотопы радия — ThX и MsThI. Нет ни тория, ни радиотория. Это крупное открытие В. И. Баранова и И. Курбатова подтвердилось всей дальнейшей работой нашего Радиевого института в пластовых нефтяных водах Кавказа и др. [950] Процент MsThI достигает

10 $^{-3}$%. В изученных термах — в глубинных минеральных источниках торий и его производные не определены, но есть несколько указаний на ThX [951]. Это еще не указывает на Th. Для вадозных вод нет указаний на нахождение тория. Известные нам фреатические, содержащие торий, минералы не выделяются в гидротермальных процессах. Другими словами, тория нет в горячих водах стратисферы и метаморфической геосферы.

Он характерный элемент пегматитовых пневматолитическо-магмовых выделений, и измененные ториевые коллоидальные минералы, в них находящиеся,— не продукты выветривания, а результат воздействия последних стадий этого процесса или, вернее, химического воздействия α- и других радиоактивных излучений в присутствии паров воды и газов на сложившуюся кристаллическую неустойчивую торсодержащую структуру,— аналогично тому, что выявляется для его углеродистых тел [952] Это проявление радиохимического изменения.

Торий сосредоточивается в кислых массивных породах в трех различных формах. Во-первых, он находится в кристаллических структурах [953] первичных породообразующих минералов, главным образом в минералах, богатых редкими землями, по-видимому больше цериевыми [954]. Таковы особенно две группы: 1) комплексы церо- и иттрофосфатов — монацит и ксенотим и 2) церо- и иттросиликатов в изоморфной смеси в алюмосиликатах — ортиты и иттроортиты [955]. Это всегда минералы первых выделений, рассеянные в магме после ее застывания в виде отдельных кристаллов, обычно отвечающие небольшим долям процента общего веса пород. Монациты и ортиты находятся в различных гранитных массивах, возможно, что они друг друга в них заменяют [956]. Очень было бы важно выяснить, насколько это мое эмпирическое обобщение верно, ибо этим определяется миграция атомов тория в их очень существенной части [957]. Необходима проверка на большем ряде случаев.

В этой области явлений, мне кажется, даже основная их картина не выяснена.

В частности, возможно, что большие концентрации тория в виде *торианита*, может быть, не связаны с пегматитами. Это требует исследования; возможно, что торий здесь входит в породообразующий минерал.

Во-вторых, торий находится во многих *породообразующих минералах* в незначительных следах. Он в них рассеян, не давая, однако, концентраций и не образуя видимых соединений. Это рассеяние, по-видимому, однородное. Невозможно сказать, находится ли в нем торий в состоянии окиси или в состоянии свободных атомов. Большая часть массы тория земной коры находится в этом состоянии, часто крайнего рассеяния. Это единственная форма, в которой он встречается в средних или основных изверженных породах.

В-третьих, он находится в пегматитах кислых пород. Существуют, с точки зрения геохимии урана и тория, три очень раз-

личных типа таких пегматитов. В одних, самых обычных, минералы урана не существуют или они представлены титано-ниобо-(или тантало-) уранинитами, сравнительно *бедными* ураном, в других концентрируются минералы, *богатые* торием и ураном. Более редок третий тип пегматитов с ураном без тория. В первых торий часто находится в изоморфной смеси в монацитах и в ортитах, по-видимому иного характера, чем породообразующие; для монацитов концентрация тория превышает 20% ThO_2. Во-вторых, он собирается в ураноториевых минералах, дающих два различных ряда — ториевый и урановый [958]. Это силикаты, титанониобаты и танталаты, окиси. Окись тория ThO_2 (ангидрид) дает обычно изоморфные смеси с ей подобными другими окисями. Все эти соединения устойчивы в биосфере и не изменяются в ней. Однако в метаморфических областях они изменяются, при этом весь *торий* остается в минерале, даже если теряется часть урана; измененные минералы довольно легко разрушаются механическими агентами, и уран входит в водный раствор. Торий сосредоточивается в нерастворимых продуктах.

Характер этих соединений тория и в частности богатых кремнием и водой его природных тел и способ их генезиса требует сейчас величайшего внимания. Эти тела часто коллоидальны, но коллоидальны особым образом. Часто здесь мы встречаем явления метамиктовой структуры — явления, до сих пор загадочные [959].

Мне кажется, что в пегматитовых жилах очень древнего возраста необходимо самым серьезным образом считаться с тем явлением *химического воздействия* в ходе геологического времени α-лучей и других радиаций, радиохимических процессов, на которые так мало обращают внимание.

Геохимическая история радиоактивных элементов и их минералогия не могут быть выяснены, если пренебречь этим реально существующим явлением.

Группа ториевых минералов, торием очень богатых, не объяснима в своем генезисе известными нам химическими процессами.

Единственные известные концентрации тория в биосфере — это механические концентрации, россыпи, образовавшиеся благодаря большей механической и химической устойчивости и нерастворимости содержащих торий минералов по сравнению с другими составными частями пород.

Первичные минералы гранитных массивов, богатые редкими землями,— монациты и ортиты, в которых сосредоточивается торий,— очень устойчивы в биосфере. При разрушении гранитных массивов они собираются в детрите этих пород, в остатках их массивов и с течением времени в них концентрируются. Таким путем образуются монацитовые и ортитовые россыпи, из которых человек в настоящее время пользуется лишь первыми [960].

Говоря о гранитных массивах, я не делаю различия между ними и гнейсами, из них происходящими (ортогнейсами), так как в метаморфических условиях их образования монациты гранитов не подвергаются изменению.

В течение геологического времени разрушаются огромные гранитные массивы, и в их остатках сосредоточиваются большие количества монацита, которые первично были рассеяны в породах или сосредоточены в пегматитах. Количество монацитов, по-видимому, больше в массивах, *богатых пегматитами*[961]. Возможно, что эти россыпи были обогащены монацитом еще путем позднейших переработок при действии текучих вод, постепенно уносящих все мелкие и растворенные частицы. Такие богатые монацитом, вторично обогащенные действием морских волн и прибоев россыпи встречаются на берегах Атлантического океана в Бразилии, от Мараньяо в Багии до Рио-де-Жанейро.

Эти морские россыпи иногда очень богаты монацитом, содержат его более 75%. Они образовались вследствие разрушения в течение геологического времени огромных гранитных массивов. Они часто содержат несколько процентов тория. Они играют роль концентраторов в биосфере активной атомной энергии, проявление которой с этой точки зрения требует исследования.

В чистых породообразующих монацитах количество ThO_2 редко превышает 5% (обыкновенно не больше 10%), в ортитах редко находят несколько выше 5% ThO_2; для них богатыми являются тела с 3% ThO_2. Россыпи, образовавшиеся из одного и того же массива, содержат до $2 \cdot 10^6$ т монацита и, может быть, больше, как, например, россыпи в Траванкоре на юге Индии. Россыпи, богатые монацитом (может быть, ортитом?), являются самыми богатыми концентрациями тория. Эта концентрация — не химическое явление, это явление геологическое, представляющее результат особых свойств первичных соединений тория: их распределения в литосфере, их физической и химической устойчивости при выветривании пород, содержавших их в отдельных в них рассеянных минералах, нерастворимости соединений тория в земных условиях. Великое геологическое явление — выветривание гранитов, происходящее непрерывно и существующее во все геологические времена, вызывает эту концентрацию тория. Очевидно, что мы тут имеем почти неиссякаемый источник этого минерала (с точки зрения практических интересов человечества).

Россыпи, сосредоточенные в Бразилии и в Индии, являются главным источником продажного тория. Россыпи Северной Америки, Колорадо содержат не менее значительные количества тория. Они прежде разрабатывались. Экономические условия, а не исчерпание россыпей, не позволяют вырабатывать их теперь. Россыпи других стран (например, Восточной Сибири) еще не выяснены в своей благонадежности[962]. Систематическое изучение территории Союза на нахождение монацитовых (и ортитовых) россыпей должно быть организовано, и вопрос настолько ясен, что можно и надо идти не на случай, как шли до сих пор, а сознательно, проводя исследования кислых пород в связи с геологическими данными, с их возрастом, со связанными с ними россыпями и с составом тяжелых компонентов кислых массивов.

В геохимической истории тория эти огромные концентрации представляют лишь второстепенный эпизод. Его главная масса остается в состоянии рассеяния, вероятно атомного.

Что делается с торием в биосфере? *Ториевых минералов — вадозных минералов — нет.* Но содержащие торий минералы, например ортиты, не только истираются, но, возможно, дают, к сожалению, неизученные редкоземельные соединения, по-видимому, быстро исчезающие [110]. Куда девается торий?

Он где-то собирается, по-видимому, захватывается сорбцией в коллоидальных выделениях коры выветривания — собирается в илах, глинах, осадках источников.

По-видимому, это — рассеяние, дающее слабые концентрации по сравнению с средним содержанием тория в окружающей породе.

Но явление не исследовано ни наблюдательным, ни опытным путем. Оно его требует, тем более, что на предполагаемом бо́льшем выветривании ториевых минералов по сравнению с урановыми Холмс пытался объяснить те различия, какие дают при определении времени ториевые минералы по сравнению с урановыми. Мне представляется это гипотезой, не отвечающей фактам. Едва ли при процессе «выветривания», которое для ториевых соединений не известно, уносился из него свинец [963].

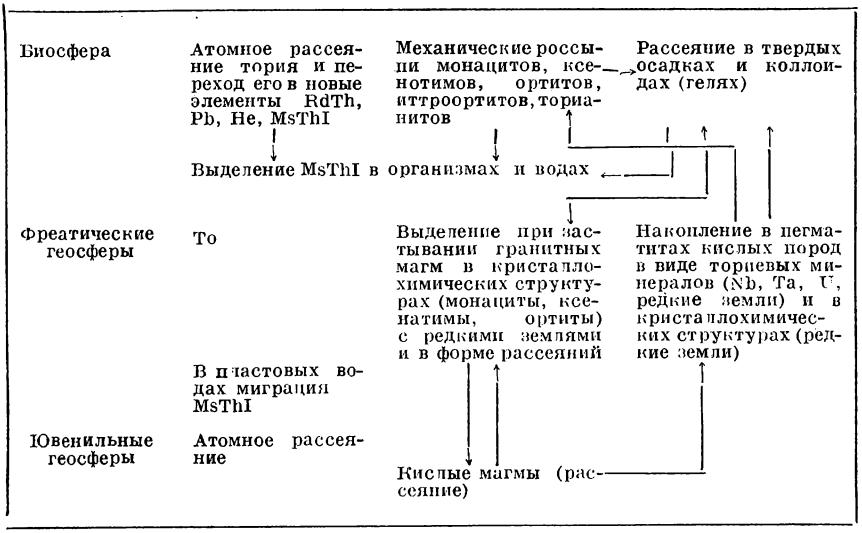
Геохимическая история тория может быть изображена следующей схемой (табл. 25).

5. Уран в водных нахождениях

История урана совершенно иная. Ее характеризуют два главных явления. Во-первых, существование нескольких окисей урана, обладающих очень различными химическими свойствами и, во-вторых, существование многочисленных природных соединений, легко растворимых в воде биосферы и в подземных водах до верхней метаморфической геосферы книзу, по крайней мере. Вместе с тем уран не дает изморфных смесей в минералах магм и в массивных породах остается в них исключительно в рассеянном состоянии [964]. Значительная часть атомов урана, так же как и тория, находится в состоянии крайнего рассеяния. Атомы урана проникают всю земную материю. Действительно, их можно обнаружить повсюду. Нам неизвестна форма, в которой они находятся, и мы не видим химического процесса, могущего их концентрировать. Однако продукты механических геологических явлений разрушения и денудации литосферы, как, например, осадочные породы, конечные продукты этого разрушения, менее богаты ураном. Таким образом, становится очевидным, что во время их образования часть атомов этого металла была где-то сконцентрирована, что она дала соединения, даже руды, но большая часть атомов урана осталась в рассеянном состоянии в течение самых больших и длительных геологических превращений.

Таблица 25

Геохимия тория



В противоположность торию уран проникает жидкие массы, природные воды и находится в растворе, можно думать, в каждой природной воде, впрочем в состоянии крайнего разбавления.

Всякая природная вода радиоактивна, и эту радиоактивность следует вследствие упомянутого выше чрезвычайного распространения в биосфере легко растворимых природных урановых соединений исследовать не только на Ra и Rn, но и на уран. К сожалению, в настоящее время ничтожны прямые химические определения урана в природных водах, и утверждение, что уран в них распространен, основывается на многочисленности и характере его вадозных соединений — на косвенных, всегда менее точных доказательствах. Только этим путем обосновывается мнение, что в морской воде находятся в растворе несколько сот миллионов тонн урана [965]. Пока не будут сделаны прямые определения урана, эти числа не могут для нас иметь реального значения. Их нельзя, например, принимать во внимание для учета теплового режима океана [966].

При таком состоянии наших знаний необходимо организовать сейчас точное химическое аналитическое определение урана в природных водах и в частности в морской воде, так же как определить нахождение его в организмах. Работа эта поставлена нашим Радиевым институтом и Биогеохимической лабораторией Академии Наук.

Основным вопросом для *океана* является вопрос о том, находится ли в море уран в количествах порядка радиоактивного равновесия с радием, т. е. отвечает ли 10^{-6}—10^{-7}% или нет. Пока эти числа не получены, надо считаться с положением дел и оставить все эти вопросы без рассмотрения.

Я укажу только на те немногочисленные данные, какие имеются для других вод. Для глубоких пластовых вод, наиболее богатых радием, которые нам известны,— соленых и рассольных вод, связанных с нефтяными месторождениями — не найдены ни уран, ни торий, найдены лишь радий и мезоторий. Здесь мы имеем ясное отделение их от урана [967].

Для решения вопроса о том, куда девался уран и почему его не находят в исследованных водах (пробы были сделаны для кавказских месторождений и для Ухты), данных еще нет. Возможно, что он поглощается нефтью и битуминозными веществами. Опыты в этом направлении ставятся.

Как уже указано, и к чему я еще раз вернусь позже, во всех минеральных источниках, до сих пор исследованных, находятся продукты распада уранового ряда — радон или радий. Однако это может быть прежде всего проявлением самостоятельной миграции радия и радона, которая идет по своим законам, от урана независимым.

На независимый в общем ход этой миграции указывает и то немногое, что мы знаем о нахождении урана в этих глубинных термальных водах.

Для минеральных источников имеются сейчас определения урана, которые показывают, что нет для него радиоактивного равновесия, т. е. что уран и радий мигрируют друг от друга независимо, по своим законам.

Мне кажется, что возможно обобщить этот факт, хотя данных и очень мало и хотя минеральные источники не являются геологически и геохимически однородным подцарством вод, ибо мы не можем иногда отличать пластовые воды от восходящих вод, связанных в конце концов с магматическими процессами, какими являются минеральные источники [968]. Уран определен химически в нескольких минеральных источниках Португалии, причем в ряде определений отношение Ra : U больше нормального, т. е. радий мигрирует и концентрируется в источниках независимо. Де Карвальо, который делал такие определения, считает, что полученное в одном случае более близкое к нормальному отношению $Ra : U = 4 \cdot 10^{-7}$ (для источника Favacol) чисто случайно [969].

В изученных минеральных источниках количество урана поднималось до $10^{-7}\%$ и опускалось до $10^{-9}\%$ (S. Vicento, по Лепьерру) [970].

Но как бы то ни было, эти точные количественные данные португальских ученых (Лепьерр и его сотрудники) устанавливают очень важный факт в геохимии урана. Лепьерр в Лиссабоне был первым, качественное доказавшим присутствие урана в минеральных источниках [971].

Эти наблюдения устанавливают независимую миграцию урана и продуктов его распада, которые собираются в этих водах обычно так, что Ra : U больше $3{,}4 \cdot 10^{-7}$: это явление нигде в других условиях, кроме водных растворов, не наблюдалось. В твердом веществе земной коры оно может наблюдаться только для случаев

миграции урана, тогда, когда радий мигрирует и собирается в значительном количестве в отдельных минералах (таких, как радиобарит с 10^{-6}% Ra), в которых может совсем не быть урана.

Это нахождение отношений Ra : U, бо́льших, чем максимальные их содержания в твердых концентрациях — *в рудах радия*, чрезвычайно увеличивает значение минеральных глубинных вод в геохимических процессах Земли. Оно указывает, что глубокие воды стратисферы и ниже могут являться *рудами на радий*.

Значение в геохимии урана минеральных источников представляется ясным. Легкая растворимость урановых соединений в пределах земной коры, выделение его многочисленных твердых минералов из водных растворов, в особенности из фреатических, позволяют, во всяком случае, приписывать большую роль в истории урана тем его атомам, которые растворены в подземных водах, в частности и в минеральных источниках. Эти воды постоянно приносят уран на земную поверхность, в биосферу.

Кажется очевидным, что массы урана, принесенные в биосферу минеральными источниками и растворенные в тех еще более глубоких водах, которые дали им начало [972], являются в конце концов массами гораздо более высокого порядка, чем уран океанических вод. Этот уран связан (в значительной части или весь?) с магматическими процессами.

Несомненно общее количество *морской воды*, отвечающее приблизительно половине всей воды земной коры, больше количества воды минеральных источников в каждый данный момент, но процент рассеянного урана в них значительно меньше, и вода эта находится в чрезвычайно слабом обмене; молекулы ее уходят и возобновляются только сверху и снизу, и атомы урана в ней находятся в медленной миграции.

Воды же минеральных источников, напротив, находятся в постоянном движении и скорее испаряются и непрерывно приносят все новые количества атомов урана; они постоянно обновляются и в течение одного года могут приносить гораздо более значительные массы урана, чем те, которые содержатся в океане. Миграция атомов урана в термах несравненно быстрее миграции его атомов в океане.

Нахождение урана в природных водах и в минеральных источниках в частности должно иметь большое значение для определения взаимоотношения урана и тория.

Минеральные источники суть проявления в современной истории Земли и в ее биосфере вод минеральных конкреционных жил; эти жилы разрабатываются человеком в биосфере, а в глубинах земной коры — в немногих километрах от поверхности биосферы — они являются в виде создающихся, незамкнутых жил, связанных с минеральными источниками. Нормально в среднем минеральный источник должен в конце концов переходить в ходе времени в минеральную жилу.

Отсутствие в минеральных водах тория и нахождение в них урана указывают, что водный раствор является той формой мигра-

ции, в виде которой уран отделяется от тория, первичные совместные соединения которых, как было указано, существуют.

В минеральных жилах будут наблюдаться руды урана, и в них нет руд тория. Это характерное проявление тория как пирогенического элемента.

6. Три типа месторождений урана и тория

Можно отличить три типа месторождений урана (т. е. концентрации его атомов по сравнению со средним его содержанием), из которых каждый содержит минералы разного и очень определенного химического строения.

Все эти минералы урана образуются в присутствии воды или смешанных с магмой сжатых водяных паров. Как мы видели, в отличие от тория, минералов урана, выделяющихся из расплавленных алюмосиликатовых магм, нет.

Эти три типа будут: 1) минералы пегматитовых жил кислых пород; 2) минералы, осажденные в минеральных жилах, из гидротермальных водных растворов при сравнительно высоких температуре и давлении; 3) минералы, образованные в биосфере или в стратисфере из урансодержащих растворов при невысокой температуре.

В пегматитах уран связан главным образом с пегматитовыми жилами гранитных массивов, характерных для литосферы,— гранитные породы преобладают в составе земной коры, состав которой отвечает гранитодиоритной магме [973]. Меньшая часть его минералов сосредоточивается в пегматитах нефелино-сиенитовых пород, причем, как указал А. Е. Ферсман, в пегматитах гранитных массивов преобладает уран над торием, а в пегматитах нефелино-сиенитовых пород преобладает торий над ураном [974]. Согласно подмеченным А. Е. Ферсманом правильностям, большая часть урана уходит из гранитной магмы до застывания пегматитовых жил и осаждается в виде минералов в гидротермальных образованиях, связанных для U, сколько известно, почти всегда с гранитными массивами, что было указано еще Эли де Бомоном в 1840-х годах. Этим объясняет А. Е. Ферсман то, что в пегматитах гранитных пород урановые минералы наблюдаются главным образом в глубоких их частях, областях не только с высокой температурой, но с большим давлением. Удерживается в пегматите остаточная часть атомов урана [975].

Минералы пегматитовых жил образуются при температурах, колеблющихся приблизительно между 150° (?) и 700°, после затвердевания большей части массива; они концентрируются в узких пространствах, образовавшихся вследствие изменения объема массива [976]. Для этих минералов характерно, что они все образуются под влиянием пневматолитических реакций, т. е. реакций, протекающих в присутствии сжатых газообразных тел и особой кремнеземно-водной магмы. Окисленные ториевые и урановые

соединения нелетучи в условиях наших синтезов. Уран же дает галоидные соединения, легко летучие в термодинамических условиях земной коры. Эти соединения должны образовываться в магмах, насколько мы состав и условия магм сейчас знаем. Раз образовавшись, они должны удаляться из гранитных магм до их застывания, до образования пегматитов, по крайней мере, для некоторой, может быть значительной, части урановых атомов. Они уходят с парами воды и растворяются в них при сжижении.

Такой взгляд на эти явления не противоречит известным нам фактам.

Химия тория отлична в этом отношении от химии урана.

Мы уже видели, что значительная часть тория выделяется в виде минералов, богатых редкими землями, в фосфатах и в цере-(иттро)-силикатах до образования пегматитов.

В пегматиты попадает меньшая часть ториевых атомов, и его галоидные соединения, если они существуют, не выделяются в летучих частях магмы. Атомы тория, по-видимому, нацело остаются в пегматитовом пневматолитическом расплаве. Их нет в летучих продуктах магм. Торий находится всецело в соединении с кислородом.

ThO_2 — одно из наиболее тугоплавких тел, какие мы знаем. В виде минерала, торианита, оно едва ли образуется под влиянием химических реакций из других неизвестных соединений тория. Условия этих реакций никогда не были воспроизведены в наших лабораториях, и все наши выводы основаны на наблюдениях, сделанных в земной коре, на изучении ассоциаций минералов, их парагенезиса.

Чрезвычайно характерно для ThO_2, во-первых, образование в пегматитах тех же соединений, наиболее обычных для него с редкими землями, как те, которые встречаются в гранитных породах, выделяясь в них в ранних стадиях застывания задолго до создания пегматитовых жил. В этих цере- и иттрофосфатах и цероиттросиликатах отсутствует уран, и очень обычны пегматитовые жилы, где урана вообще нет, а существуют торсодержащие ортиты и монациты [977]

Другой особенностью ThO_2 в пегматитовых жилах является то, что он не дает в них химических соединений *солевого типа*. В таком представлении сказывается та особенность тория, на которую я указывал,— характер его химической функции. В монацитах ThO_2 встречается в виде ангидридного комплекса ($ThSiO_4$) [978], характер нахождения которого в ортитах неизвестен, но основанием его здесь считать нельзя [979], а затем он выделяется в виде ThO_2 — торианита, с резко отличными от искусственного ThO_2 свойствами [980] В то же самое время в пегматитовых жилах встречаются его комплексные ангидриды: ураноторианит (Th, U)O_2 [981], торит $ThSiO_4$, торотунгстит $p ThO_2$ $q WO_3$, брёггеритовая группа p(Th, U)$O_2 \cdot q UO_3$ [982]. Химический характер этих тел — способность проявления их как кислотных ангидридов — здесь не выражен; комплексы окиси тория могут рассматриваться как на-

сыщенные химические тела, не способные к соединению с другими элементами.

В пегматитовых жилах, вне гидротермальной их фации[983], уран часто соединен с торием в тех же минералах. Есть мало изученные урановые тела без тория. Уран в этой части жил никогда не дает соединений UO_3 — желтых или зеленых продуктов. Это кристаллические черные минералы с металлическим или полуметаллическим блеском, черные, зелено-коричневые или красно-коричневые в порошке, химически не изменяемые выветриванием в биосфере. Из этого следует, что уран и торий не отделяются друг от друга из таких соединений в коре выветривания.

Однако они очень изменяются с ходом времени в древних пегматитовых жилах радиохимическими процессами; в этом измененном виде они иногда разрушаются и в биосфере.

Их химическая устойчивость, их твердость и тяжесть благоприятствуют их концентрации в россыпях, где они иногда разрабатывались; таковы, например, россыпи торианита на Цейлоне. Однако концентраций, сравнимых по массе с россыпями монацитов (или ортитов), не наблюдается, ибо пегматитовые жилы, содержащие уран и торий, образуют лишь ничтожную часть всех гранитных массивов.

Можно в них отметить три отличные группы минералов, обычно находящихся в различных гранитных массивах: 1) минералы, богатые торием и ураном; 2) минералы, бедные торием, и 3) урановые минералы в собственном смысле слова.

Второй ряд соответствует тороуранатам, уранотитанатам, уранониобатам или уранотанталатам очень сложного состава и неизвестного нам строения. Часто это кальциевые соли; атомы урана (и тория, если таковые существуют) входят в строение сложного ангидрида. Минералы эти обычно сильно изменены вследствие поглощения ими воды в глубоких областях коры — процесс, шедший в первых стадиях образования пегматитовых жил и радиохимических изменений под действием α-лучей и эманаций в течение эонов геологического времени.

Такие минералы становятся бледножелтыми и зелеными, как, например, столь известный мадагаскарский минерал бетафит, водный урановый титанониобат, богатый кальцием[984]. Свежий, почти *безводный* минерал, ему соответствующий, имеет аналогичный состав, но совершенно другие физические свойства. Это черный минерал с полуметаллическим блеском, коричневато-красноватый в порошке, менделеевит пегматитов Забайкалья в Восточной Сибири[985] При таком радиохимическом изменении торо-уранониобатов происходит глубокое изменение химического характера урановых атомов, их валентности. Вероятно, распадается комплекс $pUO_2 \cdot qNb_2O_5$, по-видимому, в связи с постепенно длящимся окислением UO_2 в UO_3[986], после чего зеленые и желтые цвета становятся господствующими: максимальная концентрация урана в этих минералах достигает приблизительно 27% U (менделеевит). Все другие минералы, например самарскиты, эвксениты и пр., дают



МАРИЯ
КЮРИ-СКЛОДОВСКАЯ

гораздо менее значительные концентрации (до 12—13% U). Количество тория гораздо меньше, до 5—6% (в бломстрандинах). Существуют, однако, мало известные члены этой серии, богатые торием и бедные ураном, например некоторые из чевкинитов, эшинитов и пр., содержащие до 19—20% Th, но не более 1—2% U.

Гораздо большая концентрация тория и урана в пегматитах наблюдается в другой группе природных соединений пегматитовых жил, в которых преобладают свободные окислы урана и тория, о чем уже говорилось. Здесь металлические окислы в них — ниобовые, танталовые, титановые — довольно редки. Часто основания не находятся в них в достаточных количествах. Зачастую в них встречаются редкие земли — до 11—12% $(Y)_2O_3$ в клевеитах и $(Y, Ce)_2O_3$ в α-торианитах. Главная часть этих минералов состоит из окисей тория и урана в виде двух рядов изоморфных смесей $(Th, U)O_2$ и $pThO_2q$ $(rUO_2 \cdot qUO_3)$. Приходится, следовательно, рассматривать эти тела как *свободные ангидриды* — как простые, типа ThO_2 или $(Th, U)O_2$, так и сложные, типа $(rUO_2 \cdot qUO_3)$ или, вероятно $(rThO_2 \cdot qUO_3)$. Изоморфные смеси простых ангидридов отвечают господствующему соединению — растворителю $(Th, U)O_2$,

в котором могут быть растворены также комплексные ангидриды типа $pUO_2 \cdot qUO_3$ и т. д. Нередко растворитель превышает 95% всей массы по весу.

Это всегда темные кристаллические минералы с металлическим блеском; в порошке они черные, коричневые или красно-коричневые. Эти свойства всегда характерны для урановых комплексов и окисей, даже когда они не преобладают, или для уранториевых комплексов. Чистый ThO_2, полученный искусственно, прозрачен и бесцветен, но, возможно, тождественен с природными телами, так как он кристаллизуется в той же системе — в кубах, столь характерных для торианитов (содержащих до 93% ThO_2) [987].

Концентрация урана в этих минералах может превысить 72% UO_2, например в α- и β-уранониобитах (до 9,8% ThO_2), концентрация тория, как указано, достигает 93% [988]

Отдельно должна быть поставлена мало изученная группа тел, чрезвычайно бедных торием, где растворителями являются (UO_2) или $pUO_2 \cdot qU_2O_3$. Такие *ураниниты* (Морогоро в Африке, Карелия) при радиохимическом изменении обогащаются урановым *свинцом* (206,0), тогда как обычные урановые минералы пегматитов дают изотопическую смесь $pPb_U \cdot qPb_{Th}$.

Эти минералы никогда не дают в земной коре скоплений урана и радия, ибо они обычно очень рассеяны в пегматитовых жилах. Ни поля таких пегматитовых жил, ни их природные обогащения — россыпи — не дают достаточно больших количеств этих минералов. Их относительно немного и в богатейших известных элювиальных россыпях Цейлона (торианиты).

В конце концов количества Ra и U в каждой пегматитовой жиле и даже в *поле* таких *жил*, в больших гранитных массивах, невелики. Количество радия резко превышает 10 г, что соответствует 30—40 т урана; наибольшее количество урана всегда остается рассеянным в гранитной массе и не попадает в пегматиты [989]

Уран, концентрирующийся в пегматитах, представляет, таким образом, лишь очень малую долю всей его массы, заключавшейся в самой магме.

Другая, довольно большая часть урана исчезает из магм до или после их затвердевания в горную породу в виде водных растворов, вероятно, еще до образования пегматитов, уходя из малых летучих соединений (глубинный фумарольный процесс). Уран осаждается в конкреционных или метасоматических жилах обычно далеко от гранитного массива — остатка бывшей магмы, но всегда в генетической с ним связи. Иногда эти жилы образуются на расстоянии многих километров от гранитного массива, давшего им начало. Эти жилы содержат другие металлы, дающие летучие тела,— медь, свинец, олово, железо, тоже мигрировавшие из той же магмы; эти тела преимущественно выделяются в соединениях сернистых, реже мышьяковистых и сурьмянистых.

Здесь мы встречаемся с чрезвычайно характерным и важным явлением — *полным отделением урана и тория*. Летучих в этих

условиях соединений торий, очевидно, не дает. Урановые окислы образуют *настураны*, которые должны быть отличаемы от «смоляной руды» (минералогически разнородной группы) пегматитов.

Чаще всего они осаждаются в виде коллоидальных аморфных скоплений, как, например, урановая смоляная руда (настуран), перекристаллизовывающаяся с ходом времени, но сохраняющая скорлуповатую структуру геля.

Знаменитая иоахимовская руда (Иоахимсталь или Яхимов) в Чехии, в которой супруги Кюри открыли радий, образована из настурана, вероятно, частью аморфного, и из другого, не изученного минерала *урановой черни* («Uran-schwärze»), являющегося, по-видимому, ураноуранистым сложным, может быть аморфным, содержащим фосфор, ангидридом той же группы [990]. Они отлагаются из горячих растворов при больших давлениях и при температурах, едва ли превышающих 200—150°

В настуранах, кроме уранового свинца, образовавшегося в геологическое время, окислов урана UO_2 и UO_3, и воды, находится сложная смесь разнообразных элементов в количествах, обычно не превышающих 1%, связанная с радиохимическим изменением. В ней *нет тория*.

Настураны — урановая смоляная руда — являются свободными от тория телами благодаря пирогеническому характеру атомов тория, не входящих в водные растворы, и отсутствию его земных летучих соединений. Жильные растворы создаются в результате этого двойного отделения.

Для хорошо изученных иоахимовских урановых руд количество Th в них равно $7{,}5 \cdot 10^{-4}$% на уран, причем половина этого тория отвечает *ионию*. Учитывая, что в настуране находится около 70% урана, можно утверждать, что в ней находится около $1 \cdot 10^{-4}$% Th: вероятно, это число будет характеризовать рассеяние Th.

Количество Th в других настуранах (Большое Медвежье озеро в Канаде), судя по их пригодности для эталонов, также ничтожно.

По-видимому, урановая чернь [988] является продуктом распадения (может быть, радиохимического) настурана ниже кислородной поверхности, выше которой образуются только соединения UO_3.

Настураны в верхних частях — в «железной шляпе» жил — всюду и всегда превращаются во вторичные урановые минералы. Эти изменения иногда наблюдаются в жилах очень глубоко. Интенсивность процесса увеличивается по мере приближения к земной поверхности, в среде, богатой свободным кислородом и органическими веществами.

Мы встречаем здесь в верхних частях жил много урановых минералов; постепенно открываются все новые соединения, содержащие UO_3,— желтые и зеленые тела, аналогичные продуктам наших лабораторий.

Самые распространенные из них уранованадиевые, уранофосфорные, ураномышьяковокислые соли кальция, меди, бария, тела,

могущие иногда являться главной рудой урана (с урановой чернью), как, например, в Guardia, в Португалии, и в некоторых рудниках Корнваллиса отениты, торберниты, ураноцирциты.

В меньших массах встречаются ураноарсенаты, уранованадаты, уранокарбонаты, ураносульфаты, ураносиликаты, уранотитанаты, гидраты окисей урана. Известны уже десятки разных минералов, но это, несомненно, лишь небольшая часть действительно существующих. Это обширное поле для грядущих минералогических открытий. Во всяком месторождении урана открываются новые минералы, и руды Ута, Колорадо, Ферганы, Таджикистана, Конго содержат еще много сюда относящихся неизвестных тел. Проф. Скуп в Генте [991] недавно еще доказал это для Бельгийского Конго установлением ряда новых интересных видов минералов. Эта неустойчивость и химическая активность урана, в биосфере — глубоко важное явление. Оно связано с химическим действием радиоактивных излучений в связи с распадом атомов урана и его производных [992].

Количества урана, сосредоточенные в этих месторождениях, гораздо значительнее тех, которые находятся в пегматитовых жилах. Так, в иоахимовских жилах заключалось несколько сот тонн урана [993]. Настурановая руда связана с Эйбенштокским гранитным массивом, отстоящим от Иоахимова примерно на 20—25 км, палеозойского, нижнепермского, возраста. Настуран выпал из водных растворов вместе с SiO_2(кварцем) и с доломитом $(Ca, Mg)CO_3$. Это большое жильное поле, где сменялись разные формации, Co-Ni-As — самая древняя, более молодая Ag—Pb и т. д. Если учитывать примерно 200 млн. лет, прошедших с его образования, потеря урана от радиоактивного распада может нами не учитываться — она достигает пока немногих процентов всего запаса атомов. По-видимому, новое недавно открытое (1931) месторождение настурана в Канаде около Большого Медвежьего озера заключает гораздо большие его скопления, хотя около 16% урана уже ушло, так как возраст этих образований приближается к $1{,}28 \cdot 10^9$ годам. И здесь настуран находится в кварцевых и в доломитовых жилах и принадлежит к жильному полю Co-Ag; связан с гранитным массивом [994].

Выделение в связи с гранитными магмами чистых урановых скоплений вызвано ранним отделением урана от тория и уходом его из гранитных массивов.

Атомы тория не дают летучих и растворимых соединений и остаются в гранитных массивах или в их соседстве (в пегматитах), между тем как атомы урана сосредоточиваются в конкреционных жилах. Руды урана такого типа месторождений очень бедны, может быть, совсем не содержат тория [995]. Это, очевидно, связано с генезисом урана и с химическими свойствами тория: торий не растворяется в водных растворах и не дает летучих соединений, а уран удаляется в пневматолитической стадии застывания горных пород (в парах), выделяясь в гидротермальных жилах. Весь Th остается в породе или в пегматитовых жилах.

Вообще всякое новое растворение в земной коре очищает от тория урановые руды. Образующиеся новые кристаллизации или новые гели с каждым разом содержат все меньше тория. Они от него часто освобождаются, как, впрочем, и от всех новых химических элементов, таких, как Ra, Pa, Io, Po, химические свойства которых столь отличны от урана.

Сейчас (1933) выясняется, что особый тип гидротермальных образований представляет радиевое месторождение Конго, связанное с выделением не содержащих тория кристаллических аналогов настурана, и миграции уранового свинца, дающего особые, нигде не наблюдаемые свинцовые (Pb_U) минералы (кюрит и др.)[995a].

В верхних частях гидротермальных жильных месторождений отлагаются новые минералы урана, которые гораздо более растворимы, чем те, какие мы встречали до сих пор. Это — факт, имеющий большое значение в истории урана, так как минералы, образовавшиеся таким образом, не остаются на месте. Они в некоторых случаях входят в миграцию в водных растворах и распределяются водой во всей окружающей местности. То же самое явление имеет место во время выветривания пород, содержащих ураноносные жилы с ювенильными и фреатическими урановыми минералами, подвергнувшимися разложению благодаря радиохимическому изменению.

Благодаря этому такие водные, очень разведенные растворы благоприятствуют *рассеянию урана*; однако, существуют некоторые физико-географические условия, при которых эти воды способствуют его *концентрации — образованию урановых месторождений*, самых больших из нам известных скоплений урана и тория. Способ образования этих скоплений, впрочем, еще не выяснен хорошо.

Мы можем наблюдать лишь конечное явление — образование на земной поверхности в биосфере, скоплений нерастворимых или мало растворимых солей урана различных кислот, отлагаемых вадозными водами вблизи земной поверхности, следовательно, в биосфере.

Ванадоурановые соединения в условиях биосферы, повидимому, одни из самых устойчивых. Уран сосредоточивается в земных областях, в которых в водных растворах находятся окисленные ионы пятивалентного ванадия и шестивалентного урана.

Ионы урана, как мы видели пока из наблюдения парагенезиса минералов, очень распространены в вадозных водах, но ионы ванадия имеют совершенно иную историю и должны сосредоточиваться в водах в немногих местностях. Из этого следует, что история этих урановых тел определяется геохимией ванадия в биосфере. Надо иметь в виду, что этот вывод требует проверки — систематического исследования нахождения ванадия и урана в водах. Сейчас он основывается на том, что урановые вадозные фосфаты, арсенаты, силикаты образуются независимо от ванадия.

Ванадий в своих ювенильных формах в изверженных породах

должен находиться в алюмосиликатах и в силикатах, входя в их состав в виде изоморфной подмеси, причем ванадий здесь трехвалентен. В биосфере ванадий всегда пятивалентен [996].

Можно отметить три основных типа нахождения ванадиевых минералов: 1) они находятся в гидротермальных жилах, и ванадий вносится обыкновенно вадозными водами; поэтому он сосредоточен вблизи поверхности, в зоне вторичного металлического обогащения; 2) он находится в асфальтах, иногда генетически связанных с нефтями; процентное содержание его увеличивается при превращении нефтей в асфальты (жильные и осадочные) [997]; 3) ванадий собирается в наземных и морских осадочных породах, в песчаниках, богатых металлами, как Cu, Zn, Ni и т. д. Это процессы, идущие при обычной или близкой к ней температуре. Очень вероятно, что бо́льшая часть этого ванадия (и это относится также и к другим металлам) происходит из живого вещества; известно большое число организмов, богатых ванадием (например, некоторые голотурии и асцидии) [998]. В осадочных ванадиевых месторождениях можно различить два типа его нахождения, к сожалению, не изученных сколько-нибудь основательно: во-первых, месторождения могут быть биогенного происхождения — выше кислородной поверхности, где ванадий является пятивалентным; во-вторых, месторождения ванадиевых соединений, где ванадий четырехвалентен и трехвалентен; они связаны, повидимому, с верховодками и с верхними пластовыми водами. К сожалению, даже химическая природа этих ванадиевых соединений неясна. Особенно важно было бы точно изучить *роскоэлит* — содержащий ванадий калиевый алюмосиликат, который по внешней форме относят к слюдам, но парагенезис которого, в виде цемента песчаников, очень для слюд необычен. Роскоэлит, может быть, окажется очень важным в истории ванадия соединением. Он является сейчас ванадиевой рудой [999].

Отдельно надо поставить ванадиевые концентрации в оолитовых железных рудах (во Франции 0,1—2% V_2O_5), может быть, биогенного происхождения. Эти нахождения никогда не бывают связаны с урановыми месторождениями.

По сравнению с массивными породами ванадий не концентрируется в осадочных породах, но широко в них распространен [1000]. Здесь есть аналогия с фосфором.

В случае, когда уран находится в водах, дающих начало вавадиевым минералам, образуются легко перемещающиеся, т. е. относительно легко растворимые, уранованадиевые минералы — многочисленные, плохо изученные, очень изменчивые, водные неустойчивые соединения. Обыкновенно это трудно растворимые уранованадаты калия, кальция, реже бария.

Урановые минералы такого состава наблюдаются во всех типах месторождения ванадия, но главные их скопления известны среди осадочных пород. Уранованадаты обычно находятся совместно с другими ванадатами, и такие месторождения урана определяются свойствами ванадия, а не урана. В этих месторождени-

ях соли окиси ванадия удерживают атомы урана из сильно разведенных водных растворов — переходят в уранованадаты.

Можно различить три типа таких ванадиево-урановых месторождений, связанных между собой иногда переходами: гидротермальный (жильный), асфальтовый и осадочный.

Гидротермальный (жильный) тип вблизи поверхности представлен тюямунитами. Таковы уранованадаты кальция в Тюя-Муюне в Фергане, откуда добыт по методу В. Г. Хлопина радий в количестве нескольких грамм [1001].

Асфальтовый тип недавно найден был в горах Темпль в Ута. Уранованадиевые асфальты в биосфере дают ванадаты, в которых ванадат уранила — уванит — кажется самым обычным [1002].

В геохимии урана наибольшие его скопления в одной местности встречаются в виде осадочных уранилванадиевых соединений. Процентное содержание урана в них много меньше его концентраций другого типа, но массы заключающих его осадочных пород несравненно больше масс содержащих его гидротермальных месторождений и пегматитовых жил.

Они разрабатывались в Северной Америке, в Колорадо и в Ута [1003], где наблюдаются уранованадаты кальция и калия или уранила и кальция: тюямунит $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$, карнотит $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Реже уран встречается в виде урано-сульфатов, урано-карбонатов и урано-фосфатов в того же типа нахождениях. Это все желтые минералы в порошке и кристаллических пластинках, иногда, быть может, аморфные.

В Ута и в Колорадо ванадо-урановые минералы представляют менее распространенные тела, а господствующими являются менее окисленные ванадаты (ваноксит — $2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$) или роскоэлиты — алюмосиликаты и ванадосиликаты (ванадий трехвалентный), урана не содержащие. Эти тела выделялись не на поверхности.

Песчаники — юрские, но уранованадаты — третичные; лучшие определения дают $1{,}7 \cdot 10^5$ лет, т. е. совсем молодые (Холмс). К сожалению, для этих руд нет ясного и полного геологического и минералогического исследования. Эти минералы являются цементом песчаников, частью собираются в органических веществах, остатках деревьев, обугленных растений, на костях. Они отлагались в неглубоких бассейнах, близ берегов. Эти руды встречаются на площади в несколько тысяч квадратных километров: пласты, обогащенные ураном, образуют чечевицы, не превышающие 35 м длины и столько же ширины (максимальная площадь около 900 м^2); их мощность колеблется между 3 и 15 м. В частях, богатых ураном, содержание его колеблется между 1 и 2%.

Генезис этих месторождений не очень ясен. Они принадлежат к типу распространенных осадочных металлических месторождений, где одновременно находятся очень многие металлы — Cu, Cr, Pb, U, Zn, Ag, Ni, Co, V, Mo, Fe, история которых известна очень отрывочно. Несомненно, что все эти руды образуются из

водных растворов, не очень глубоко от поверхности, в верховодках, в биосфере или в связи с биосферой, должно быть, в неглубоких водных бассейнах, состав которых определяется химическими процессами, связанными с выветриванием (в присутствии кислорода) покровов континентов и островов. Это терригенные образования. Выделение металлических соединений идет в них вне доступа свободного кислорода или в среде, им очень бедной. Огромное значение в этой среде имеет анаэробная жизнь. *В большинстве* случаев ванадий и уран в таких образованиях отсутствуют; их нахождение есть *частный случай.*

Их изучение указывает на одни и те же физико-географические условия. Это не может быть случайностью. К сожалению, изучение этих физико-географических условий только еще начато[1004], и очень возможно, что мы имеем здесь своеобразный тип метаморфизации вблизи кислородной поверхности отложений мелководных бассейнов, подобные тем, которые дают начало сапропелям или битумам. Но отложения этих водных бассейнов не были связаны с образованием большого количества органического вещества. Может быть, эти мелкие бассейны были связаны с пустынями, с сухими местностями. Это представление, однако, нужно считать предварительным, так как оно подтверждается только недостаточно надежными — единственно имеющимися — наблюдениями.

Членом того же *ряда образований*, но богатых органическим веществом, явятся *асфальтовые* ванадиевые соединения, если окажется, что действительно часть их не связана с жильными месторождениями асфальта[1005] Урановых месторождений, т. е. практически важных его скоплений асфальтового типа нет, но уран в асфальтах наблюдается.

Происхождение металлов, которые они содержат, может быть различно: возможно, что отчасти оно объясняется механическим разрушением горных пород, богатых какими-нибудь месторождениями этих металлов. Но во многих случаях очень вероятно, что эти металлы сконцентрированы были живым веществом при жизни или после смерти. Оба явления обыкновенно дополняют друг друга. В подобных областях, богатых металлами, развиваются виды организмов, которые способны накоплять эти металлы; после их смерти также разыгрываются процессы гниения при участии особого мира микробов, приспособившихся к своеобразным внешним условиям жизни.

Факт богатства этих осадков органическими веществами и остатками организмов всюду выражен очень резко. В частности, очень вероятно, что большая часть ванадия этих месторождений была собрана живым веществом.

Гесс[1006] показал значение органических веществ, происходящих от разложения организмов, для генезиса таких ванадио-урановых тел. Карнотит и тюямунит часто концентрируются в песчаниках вокруг остатков организмов; они захвачены углистыми их веществами. Возможно, что ванадаты уранила осаждаются

в этих разведенных растворах лишь в присутствии органических веществ. Это действие органического вещества играет большую роль в истории всех рассеянных металлов; здесь имеет место явление сорбции, проявление волосных сил. Во многих случаях можно установить связь живого вещества — происшедших из него органических веществ — с выпадением урана, ванадия и серы.

Соединения урана, ванадия, так же как некоторые другие металлы, захватываются в асфальтах[1007] Для урана мы знаем, так же как для меди и других металлов, нахождение его соединений в торфяных отложениях[1008] Фосфат уранила — отенит — в Мадагаскаре осаждается в богатых торфом песчаниках, где собираются воды, связанные с пегматитами, богатыми урановыми минералами[1009]

Эта концентрация урана органическим веществом — факт исключительный в его геохимической истории, так как все другие известные нам процессы способствуют его рассеянию.

Очень возможно, что во всех водных месторождениях урана агентом осаждения его соединений являются органические вещества. Карбонаты кальция, генезис которых столь тесно связан в биосфере с жизнью, также осаждают ванадаты уранила из их растворов. Так объясняют образование некоторых из этих руд[1010]

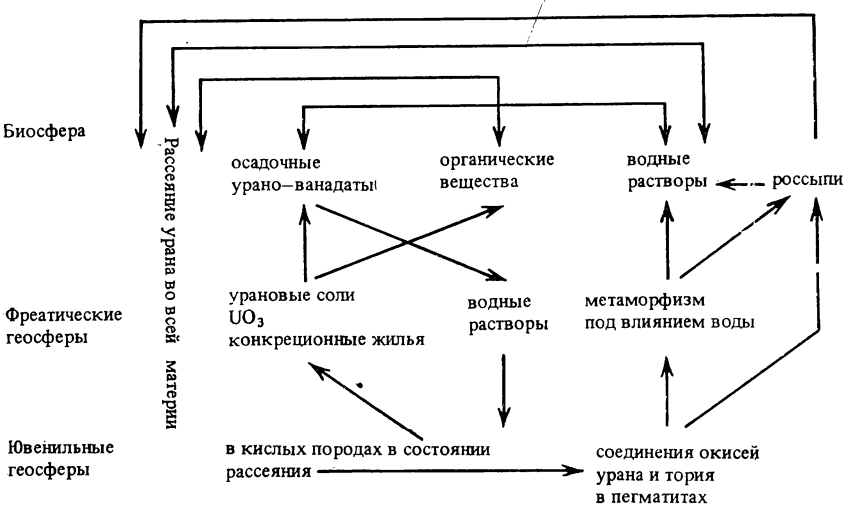
Самые большие количества урана сосредоточены в таких осадочных месторождениях; таковы, например, месторождения Ута и Колорадо. Взятое в целом количество находящегося в них урана, правда очень слабой концентрации, соответствует тысячам тонн. В общем, однако, ясно, что все эти концентрации урана представляют лишь факт второстепенного значения в его истории, так как бо́льшая часть его атомов остается в рассеянном состоянии. Из $n \cdot 10^{13}$—$n \cdot 10^{14}$ т урана, существующих в земной коре, уран в форме соединений представляет, как все указывает, лишь ничтожную долю.

То же состояние рассеяния характерно и для тория. В этих рассеяниях атомы тория и урана неотделимы и находятся в земном веществе одновременно.

Однако и в рассеянном состоянии наблюдается резкое отличие тория от урана. *Во вторичных*, перекристаллизованных из водных растворов, соединениях ториевые рассеяния значительно слабее урановых, и не исключена возможность, что торий в этих вторичных рассеяниях вовсе не встречается. Этот вопрос требует серьезного изучения. Мы наблюдаем в земной коре по мере приближения к биосфере ясный процесс разделения урана от тория.

В наиболее глубинных минералах негматитовых жил оба эти элемента находятся вместе, причем очень часто торий преобладате — и иногда резко. В более отдаленных от магматического центра конкреционных жилах, переработанных водами и еще раньше пневматолитическими процессами, уран не только преобладает над торием, но в таких, как руды настурана (Иоахимов и Португалия), тория практически нет; есть только рассеянный[1011].

Таблица 26



Наконец, в месторождениях урана осадочного типа тория всегда мало, повидимому, и здесь есть урановые руды, не заключающие тория. В Тюя-Муюне, в Фергане его небольшие доли процента [1012].

Мы имеем, таким образом, ясное разделение U и Th геохимическими процессами: уран уходит из магм в легколетучих соединениях и выделяется в гидротермальных жилах (настураны) без тория, кроме рассеянного, в пегматитах он частью связан с торием, во вторичных обеднен торием.

Это связано не с их генетическими соотношениями, как это иногда думают [1013], но с геохимией природных вод, с растворимостью их соединений в условиях земной коры, как здесь указано.

Это противоречит выводу радиологов, изучавших урановые руды, высказанному, например, М. Кюри [1014]. Уран в земной коре встречается практически без тория, торий без урана не встречается. Такой вывод получался потому, что определяли источники получения урана и тория — руды. Такими рудами являются для тория минералы пегматитовых руд, где есть U и Th. Есть, однако, ториевые минералы без урана, каковы ортиты. Рассеяние урана в ортитах (химически в них не находимого) требует изучения.

Табл. 26 дает схему истории урана в земной коре.

7. Рассеяние радиоактивных элементов рядов урана—тория—актиноурана

Таким образом, состояние рассеяния есть наиболее характерная форма нахождения для тория и урана. Она еще резче выражена для всех сильно радиоактивных элементов, из них происходящих: Ra, Rn, Po, Pa, Ac, Tn, An и т. д.

Их минералы неизвестны. Мы даже не встречаем концентраций их атомов. Мы видим, что максимальные количества этих элементов, могущие находиться в массах урана и тория, в их самых древних минералах, всегда ничтожны. И нигде в природе мы не встречаем *бо́льших* концентраций. Урановый минерал, наиболее богатый ураном (α- и β-ураниобиты), не может содержать больше $2{,}5 \cdot 10^{-5}$% радия. Это число отвечает нескольким квадрильонам атомов радия в кубическом сантиметре минерала ($6{,}7 \cdot 10^{15}$). Однако и такая концентрация встречается лишь очень редко.

Радиевых минералов не существует. Это не зависит ни от неустойчивости его соединений, так как мы их воспроизводим в наших лабораториях, ни от сродства радия с его предком ураном, так как радий не остается в минерале или породе, в которых он получил начало.

Но если нет сколько-нибудь значительных концентраций элементов, производных от урана и от тория, в состоянии рассеяния они находятся всюду.

Для нас это понятно для газообразных радиоактивных элементов, таких, как Rn, Tn и An, так как мы привыкли к тому, что газы в атмосфере рассеиваются, захватывая всю атмосферу. Но для этих тел, присутствие которых и количественный учет которых может быть произведен с точностью, для обычных элементов нам недоступной, можно доказать их нахождение в таком же рассеянии и в жидких (водных растворах и нефтях) и в твердых телах.

Все земное вещество, нам доступное, однородно (при первом приближении) проникнуто их атомами, непрерывно разрушающимися и этим разрушением нагревающими земное вещество.

Я уже говорил об этом в геохимии урана и тория.

Здесь я остановлюсь на наиболее с этой точки зрения изученных 1) эманациях: Rn, Tn и An и 2) Ra. Начинает сейчас выясняться еще рассеяние мезотория I — продукта тория, но изотопа радия, и рассеяние протактиния.

Количественно учтенное рассеяние достигает дробей, до 10^{-18}% по весу земного вещества, т. е. до 10^{-20} г в 1 г земной материи в некоторых случаях. Переведенные на атомы, эти ничтожные числа выражаются огромными величинами.

Появление среди продуктов распада газообразных в условиях земной коры тел — Rn, Tn, An, позволяющих нам точно измерять явления распада, имеет огромное значение в химии нашей планеты.

Эманации — Rn, Tn и An — проникают тропосферу и всю земную кору. Этим путем непрерывно вся тропосфера, атмосферы подводные и подземные — все газы биосферы и ниже — проникнуты активным веществом, выделяющим энергию, тепловые и радиоактивные излучения.

Радон с точкой кипения, равной $-62°$, с точкой замерзания $-71°$ и с критической температурой $+105°$ является самым тяже-

лым благородным газом. С 1 г радия в равновесии находится 0,63 см³ Rn, по весу $6 \cdot 10^{-6}$ г (1 кюри).

Зная эти и другие константы этих газов, можно совершенно точно, измеряя их, определить содержание всех рядов U, Th, Ac в окружающей природе, так как они вызывают ионизацию воздуха, которая может быть точно измеряема.

На Земле существует установившееся равновесие, и в воздухе (тропосфере) постоянно находится подвергающееся незначительным колебаниям число атомов радона в 1 см³ воздуха. Это число равно в среднем 1,3 атома Rn в 1 см³ воздуха, так как, благодаря тому, что атомы радона разлагаются, устанавливается явление, совершенно необычное для земных газов: атомы радона разъединены друг от друга и находятся в таком состоянии, в каком однородные атомы находятся в ионосфере — в физическом вакууме.

В воздухе в среде живого вещества вблизи земной поверхности в секунду образуются в среднем в 1 см³ 9,5 пары ионов, из которых Rn, Tn и An создают бóльшую часть их, 4,9 пары; β- и α-излучения радиоактивных веществ почвы дают 3,1 пары и космическое излучение — 1,5 пары. С удалением от земной поверхности увеличивается значение космических лучей, уменьшается значение эманаций в порядке длительности их существования, раньше других сходит на нет An. Число пар ионов в 1 см³, реально наблюдаемое, не превышает 10—13. Из этого ясно значение эманации [1015].

Таким образом, благодаря проникновению в тропосферу разлагающихся радиоактивных газов, создается электрическое поле нашей планеты больше чем наполовину.

Значение земного электрического поля огромно в ряде явлений.

Эманации быстро распадаются, выделяя тончайшую пыль твердых продуктов распада, активный осадок, непрерывно создающийся и столь же непрерывно разрушающийся.

Химические свойства этих пылевых частиц будут для Rn отвечать полонию (RaA и RaC′), свинцу (RaB), висмуту (RaC) и таллию (RaC″). Продолжительность их существования всех вместе взятых выражается минутами; все вместе взятые теряют половину своей массы в 50,9 мин., почти в течение часа, и переходят в свинец (RaD), который существует годами. Они быстро падают на землю, выносятся туда дождями [1016].

Этот процесс, огромнейшего значения по своему кумулятивному эффекту, только что начинает изучаться. Он вызывает активность всех метеорных осадков и, помимо создания новых химических элементов, вызывает многочисленные, недостаточно учтенные химические реакции.

Торон и актинон дают изотопы тех же элементов — полония, свинца, висмута, таллия, переходят в свинец, существующий года. Процесс распадения атомов актинона несколько более быстрый; половина их массы исчезает в 42,9 мин. Для торона (изотопы тех же элементов) процесс более длительный (ThB распадается на-

половину в 10,6 час.), и половина его атомов существует больше 12 час., больше полусуток.

Наибольшее значение имеет в атмосфере радон, который держится дольше (3,825 суток). Торон теряет половину массы в 54,5 сек., актинон — в 3,92 сек. Актинон, кроме того, и по весу ничтожен вследствие малого количества актиноурана в земной коре.

Тот же процесс распада и многочисленные, частью химические его эффекты наблюдаются для суши и для моря. В общем эти явления геохимически чрезвычайно мало учтены. А между тем, учитывая длительность геологического времени — больше $2 \cdot 10^9$ лет, когда они непрерывно действуют,— нельзя оставить их без внимания.

Для океана — гидросферы — отпадает в значительной мере действие Rn, Tn и An на ионизацию воздуха. В конце концов над ним эта ионизация практически зависит только от космического излучения, так как океан далеко от берегов почти лишен радиоактивных веществ ряда урана и тория.

Торий, как указывалось, не входит в водный режим Земли. Его не приносят в океан ни реки, ни метеорные осадки. Его не захватывают и организмы. Его приносит только детрит рек. Его не даст и та пыль, которая создается эманациями в воздухе, так как она дает не торий, а свинец и продукты его распада. Есть три источника, которые могут приносить торий и продукты его распада: детрит, приносимый реками, пыль, сносимая с суши ветрами, пыль, приносимая метеорными осадками или воздухом из вулканических извержений, космическая пыль. Мы знаем, что вулканическая пыль играет огромную роль в поддержании равновесия соленого состава воды океана, но в ней присутствие тория сомнительно; к сожалению, это равновесие не изучено (задача, срочно требующая решения), так как фумарольные выделения вулканов не должны выделять торий, что́ выявляется из образования урановых руд, не содержащих тория и генетически связанных с фумарольными выделениями магм. Таким образом, торий в океане может находиться только в пыли, приносимой реками и ветрами с суши.

Вся вода океана проникнута тончайшим детритом. Это явление, может быть, объясняет то число, которое получают при определении торона в морской воде [1017]. Эти определения дают Th порядка 10^{-5}—10^{-7}%. Однако возможно, что растворен не торон, а его производное — изотоп радия — мезоторий I (10^{-13}—10^{-15}% MsThI). Во всяком случае, в морском воздухе над океаном может быть ThX, торон и продукты распада. Определения торона над океаном мне неизвестны, но малая ионизация воздуха над океаном, вполне — практически — объясняемая космическим излучением, тоже говорит скорее за нахождение в нем мезотория, а не тория. Это надо проверить: мезоторий, повидомому, поглощается организмами [1018]

Для радия и его продуктов распада получаются для гидросферы числа,вполне аналогичные наблюдаемой ионизации воздуха над океаном.

Практически радия нельзя найти в воде океана, далекой от суши [1019]. Здесь он выходит за пределы точности наших измерений (меньше $10^{-16}\%$), но он находится в морях и уменьшается с удалением от континентов. В Тихом океане и в полярных морях его меньше ($1 \cdot 10^{-13}\%$); для Атлантического океана наименьшие измерения дают $3 \cdot 10^{-14}\%$. Радий приносится в моря и океаны, может быть, метеорными осадками (требует проверки), приносится ветрами, реками, организмами. Источник его — и радона — суша. Количество его порядка 10^{-14}—$10^{-15}\%$; значительная часть поверхности океана его содержит. Он должен входить в биогенный цикл элементов живого вещества. Для живого вещества радий, очевидно, является элементом — источником энергии и стойким, так как организмы краткотечны.

Известно малое количество радиоактивных элементов в гидросфере соответствует низкой температуре ее вод [1020].

Переходим к водному режиму суши. Здесь начинает вскрываться гораздо более сложная картина.

С несомненностью доказано существование в водах суши радия и продуктов его распада, в частности радона. Из ториевых производных доказано существование мезотория I.

Мы видели, насколько не изучено нахождение урана в этих водах.

Наше знание о нахождении радия и радона в них резко иное. Можно сейчас не только утверждать, что радий и радон находятся во всех без исключения водах суши, но что радий мигрирует независимо от урана: миграция его связана с его химическими свойствами. Радон, несомненно, мигрирует независимо от радия; его миграция обусловливается его газовым состоянием; химические его свойства проявляются в коэффициентах его растворимости в воде.

Вторым огромной важности фактом является то, что радий в определенных водных растворах дает концентрации. Колебания в концентрации радия огромны: от 10^{-8} (?) до $10^{-16}\%$ и меньше. Концентрации радия в водных растворах вызывают два огромной важности явления: во-первых, в истории Земли, создание областей, где должны идти химические реакции под влиянием α-излучений и радона, в частности распадение молекул воды — создание O_2 и H_2, и, во-вторых, создание концентраций, т. е. руд радия. Благодаря этим концентрациям образуются огромные скопления руд на радий. В богатых радием водах (10^{-8}—$10^{-10}\%$ Ra) выявляются самые большие по массе радия его концентрации в земной коре, пока известные. Мы имеем явление, аналогичное осадочным рудам урана, где собраны самые большие по массе концентрации урана в обогащенных им областях земной коры. Раз идет концентрация урана — идет и концентрация радия. Максимальная возможная концентрация радия в уране — $3{,}4 \cdot 10^{-5}\%$

радия: это для чистого урана, который в таком виде на Земле не встречается. Наиболее богатые первичные руды радия дадут до $2 \cdot 10^{-5}\% - 2{,}5 \cdot 10^{-5}\%$, обычно значительно меньше ($10^{-6}\%$). Но радий в таких концентрациях нигде не превышает немногих десятков грамм на небольших участках Земли — в гидротермальных настуранах или в пегматитовых уранинитах и их спутниках. В урановых рудах осадочных пород при среднем содержании $n \cdot 10^{-1} - 2\%$ U, причем n обычно меньше 5, собираются количества радия в немногие *сотни грамм*. Здесь радий находится частью в уране, частью уже в миграции — в том числе и в волосных водах. Процент радия в этих рудах не превышает $10^{-7} - 10^{-8}$, но такие осадочные урановые руды содержат количества радия, превышающие пегматитовые или настурановые. Небольшое увеличение дает местная вторичная миграция радия.

Еще *бóльшие массы радия собираются его миграцией*. Это воды пластовые, глубинные, видов Cl-Na и Cl-Na-Ca, пока известные только в нефтяных месторождениях. Здесь могут собираться в относительно небольших участках земной коры многие сотни грамм, может быть тысячи грамм, радия, ибо массы пластовых вод, постоянно возобновляемые в течение года, превысят массу даже большого неподвижного осадочного месторождения радиевых руд.

В пластовых водах с $10^{-8} - 10^{-10}\%$ Ra имеем теоретически неисчерпаемый его источник.

До сих пор открытые воды, местами мощные по дебиту, занимают большие площади в многие десятки и, повидимому, сотни квадратных километров; мыслимы и бóльшие.

Впервые такие воды были найдены буровой скважиной на нефть Беккером в Германии ($10^{-10}\%$ Ra), но их значение и распространение было выяснено в нашей стране, хотя проблема едва затронута и загадка до сих пор остается нерешенной. До сих пор такие воды выявлены только в нефтяных месторождениях. Они все получены бурением на глубинах многих сотен метров, иногда до 1 км, воды горячие, соленые и рассольные, богатые $CaCl_2$ (вида Cl-Na-Ca и Cl-Na). Это характерные *радиомезоториевые* воды. Тория и его изотопов в них нет; есть ThX и MsThI — изотопы радия. Мезоторий I ($10^{-13}\%$) составляет в выделенных солях (Ra, MsThI) несколько десятков процентов по ионизационному эффекту.

Сейчас такие воды найдены, кроме Гейдельберга (Эльзасский нефтяной бассейн), на Апшероне, в Дагестане, в Грозном, на Челекене, на Эмбе, Нефте-Даге, Ухте, Фергане. Из больших районов их нет в Майкопе, но в Майкопе нефть «сухая» и сопровождающие воды — пресные (верховодки?).

Генезис вод не выяснен и сейчас изучается в Радиевом институте. Неясно, есть ли уран в нефтях; радий в испробованных случаях в них не найден.

Обогащения Rn в этих водах нет, так что в обычных промерах радиоактивности они кажутся малорадиоактивными.

Отсутствие в водах тория и его изотопов, присутствие мезотория в RaX было впервые выяснено В. И. Барановым и И. Курбатовым; нахождение этого типа вод впервые в нашей стране было выявлено Л. А. Черепенниковым и Л. Н. Богоявленским; исключительные концентрации — В. Б. Милиным и В. С. Тверцыным, отсутствие урана — Б. А. Никитиным и Л. В. Комлевым [1021].

Едва ли можно сомневаться, что это общее явление, а не свойственное только территории нашей страны.

Радий в других семействах вод определен только случайно, хотя все указывает на его своеобразное в них распределение. Явление требует изучения. Надо искать *радий*, а не только радон, как обычно это далают сейчас.

Сейчас есть очень много наблюдений над *радоном*, полное проникновение которым всех земных вод без различия стоит вне всякого сомнения, так же как проникновение им атмосферы. Но присутствие, кроме него, всегда радия не является доказанным, и в большинстве минеральных вод, которые испробовались на радий, он не мог быть найден. Другими словами, мы имеем для минеральных источников повышенное содержание радона, а не радия. В нормальном равновесии отношение Rn : Ra равно $1{,}484 \cdot 10^{-5}$. В действительности во многих минеральных водах эта величина значительно больше. Во французских минеральных водах, изученных до 1925 г. на радиоактивность (на Rn), из 198 минеральных источников дали указания на радон (от 0,01—0,99 миллимикрокюри) 67 источников (H. Lepape) [1022].

Радон может захватываться водой по пути и, очевидно,— по своей краткожизненности — не целиком быть первичным телом для воды источника.

Почти все определения радиоактивности минеральных источников сделаны по радону без проверки на присутствие радия. Мы можем утверждать об отсутствии в воде радия только потому, что не можем найти подлежащего ему радона, т. е. в ряде источников процент радия меньше $10^{-16}\%$. В максимальных случаях количество радия в минеральных источниках достигает процента пластовых нефтяных вод, т. е. 10^{-8} (?) -10^{-10}; таких источников очень мало — пока единицы,— они связаны с минеральными водами в гранитных областях, где есть урансодержащие жилы, гидротермальные выделения пастурана и т. п. (Иоахимов в Чехии или Urgeirica в Португалии).

Для минерального источника в Брамбахе в Рудных Горах, богатого Rn, по Гензеру мы имеем это число точно, из которого видно, что Rn : Ra равно $9 \cdot 10^{-4}$.

Максимальное количество радона достигает $n \cdot 10^{-3}\%$, что соответствовало бы порядку $10^{-8}\%$ Ra [1023]

В верховодках и в поверхностных водах некоторых областей, богатых урановыми минералами (Обершлема в Саксонии в Рудных Горах — до 14 000 ед. Махе), количество радона достигает порядка $10^{-7}\%$.

В поверхностных водах процент Ra достигает 10^{-14}%. Большинство этих вод имеет меньше 10^{-16} Rn.

Одной из основных задач, сейчас стоящих перед нами, является определение Rn и Ra в главных семействах и подцарствах природных вод. Пока эта работа не будет сделана, трудно сейчас подходить к каким-нибудь обобщениям.

Чрезвычайно характерно, что мы должны отличать воды, *богатые радоном*, и воды, *богатые радием*, как это правильно указал К. Гензер (1932)[1024].

Радон распространяется в земной коре с газами и в источниках в значительной мере следует миграции углекислоты.

Водный механизм земной коры проникнут радием и радоном еще глубже — им проникнуты все волосные воды пород и вся «влажность» твердого земного вещества[1025]. Я могу здесь только отметить это мало изученное и важное явление. Оно ждет систематического исследования, так как радий из пород извлекается водами[1026]

Для *радона и торона* — для актинона нет данных, но, вероятно, разница только в степени — несомненно проникновение ими всей твердой материи земной коры. Та часть энергии распада, которая связана с ними и со всеми продуктами их распада, несомненно охватывает все вещество земной коры и определяет его температуру, различную и различно идущую с ходом времени.

Но то же самое неизбежно признать и дальше, для *радия*. Я уже указывал, говоря об уране, что во всех минералах и горных породах можно по радону определить существование радия. Идти дальше до урана мы не можем во всех случаях, хотя это очень вероятно в ряде случаев и несомненно для древних минералов и горных пород[1027]

Возраст, вычисленный по измерениям радона и торона, дает для наиболее древних пород, до сих пор встреченных, $2 \cdot 10^9$ лет; перед этим числом ничтожно количество времени, потребное для установления устойчивого равновесия максимального количества радия, могущего одновременно существовать с ураном. Это число на 1 г U равно $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ г Ra. Оно достигается примерно в 50 000 лет.

Минерал или горная порода, испускающие радон, а следовательно, содержащие радий, в окружающей нас природе в подавляющем ряде случаев древнее 50 000 лет. Это время геологически юное, почти историческое.

Огромное количество радия находится в устойчивом равновесии с атомами урана и содержится в *рассеянии* в тех твердых телах, в которых оно зародилось.

Выше даны указания о содержании урана в минералах и горных породах. Исходя из равновесного числа 3,4 10^{-5}% Ra на вес урана, содержащегося в породе или минерале, можно видеть, что для кислых массивных пород содержание Ra отвечает 10^{-9}—10^{-10}% их веса, для базальтов (по Джоли, 1925) в среднем около $1{,}5 \cdot 10^{-10}$% и т. д.

В этом состоянии рассеяния радий проникает все вещество земной коры.

Соответственное явление наблюдается и для *торона*, который заключается во всем земном веществе, содержащем торий в радиоактивном равновесии: $1{,}2 \cdot 10^{-14}\%$ Tn на торий содержится в каждом земном теле.

Здесь гораздо быстрее устанавливается равновесие, и теоретически метод определения по торону должен иметь большое значение при исчислении возраста геологически молодых частей нашей планеты.

В кислых породах количество торона должно быть порядка 10^{-16}—$10^{-17}\%$, непрерывно разрушающегося и непрерывно воссоздающегося (средняя его «жизнь» — немного минут).

Одной из основных задач нашего времени является точное количественное изучение *рассеяния* — количественного *торона и радона* — и по радону вычисление *радия*, а в древних минералах и породах — вычисление *урана и тория* в возможно большем числе земных объектов.

Такое количественное изучение *рассеяния* радиоактивных элементов в минералах и горных породах, с этой точки зрения начатое Стреттом в 1905—1909 гг., к сожалению, не было продолжено. Оно только указало на сосредоточение тория и радия (и урана?) в различных концентрациях в разных минералах. Но явление совсем не изучено.

Сейчас наш Радиевый институт поставил своей задачей систематическое изучение этих явлений в связи с геологическим строением тех участков земной коры, в которых идет это исследование, и с их минералогическим составом.

Этим путем может быть составлена *карта рассеяния радиоактивных элементов*, которая, мне кажется, может иметь большое значение со многих точек зрения.

Она является одной из форм радиогеологической карты нашей планеты, идея которой была мною выдвинута в 1930 г.[1028] и которая должна строиться на основе геологической карты.

Два явления разного характера выдвигаются на первое место с помощью построения такой карты.

Во-первых, тепловой эффект — атомная температура тела как функция радиоактивного рассеяния. Каждое тело Земли проникнуто резко меняющимися, в тысячи, сотни тысяч раз различными, количествами разных создающихся атомов, находящихся в распаде.

Во-вторых, выяснение полей обогащения и обеднения теми или иными из радиоактивных атомов, выявление областей бедных и богатых, например, торием или ураном. Отсутствие тория в настурановых рудах или, вернее, его следы в них, ясно указывает, что торий химически отделен от урана в первичных месторождениях настурана на глубине нескольких километров от земной поверхности процессами, шедшими в связи с глубинными фумарольными выделениями магм и гидротермальным построением минеральных

жил. В рассеянии это явление должно отражаться и на земной поверхности; под такими глубоко лежащими месторождениями рассеяние ториевого ряда или должно отсутствовать или быть чрезвычайно преуменьшено сравнительно со средним. Мы должны иметь здесь явление, аналогичное с рассеянием иода.

Здесь не место касаться дальше этих явлений, но надо отметить, что этим путем может быть выяснена самостоятельная миграция отдельных элементов распада, в частности радия.

Уже давно К. А. Ненадкевич впервые (1910) наблюдал, при первом исследовании радиоактивных месторождений в Фергане (ванадаты) в верхних, обработанных водой слоях руды, обогащение радием (без урана); он определил новые разности, как, например, для барита — *радиобарит*[1029]. Тщательное исследование этого месторождения дает картину миграции атомов радия — ухода радия из первичных минералов и пород[1030] Очевидно, это явление имеет место во всех месторождениях урана и радия. В частности, в итоге этого процесса в природе образуются минералы, не содержащие урана, но в которых есть радий. В течение миграций урана водным путем, о которых я уже говорил, радий отделяется от него, следует за другими элементами и собирается, например, в баритах или в пироморфитах. Эта концентрация в кристаллах является следствием явлений, связанных с образованием изоморфных смесей. По нашим современным представлениям, в изоморфных смесях атомы близких элементов могут замещать друг друга, и возможно думать, что кристаллы — пространственные решетки — соединений свинца и бария могут улавливать ионы радия из растворов. В этих случаях радий, однако, как оказывается, никогда не скопляется в бо́льших концентрациях, чем в исходных для него урановых телах. Наоборот, его процентное содержание здесь меньше; так, например, максимальное количество, известное для пироморфита, не содержащего урана, было $1 \cdot 10^{-7}\%$ Ra, причем в нем концентрация шла лишь на поверхности кристалла[1031]

Радиобарит из Тюя-Муюна богаче радием, но даже и в нем содержание радия почти достигает $1 \cdot 10^{-5}\%$ [1032].

Радиобарит из Тюя-Муюна уже подходит к богатейшим радиоактивным урановым рудам ($2{,}5 \cdot 10^{-5}\%$ Ra), но еще не достиг этого числа. Но, по-видимому, возможны концентрации радия этого порядка в небольших массах[1033] Такими концентрациями являются скопления радия в осадках минеральных источников, к сожалению не испробованных на уран. Есть скопления до $10^{-7}\%$ Ra (например, Santenay во Франции — $1{,}5 \cdot 10^{-7}$).

Вся область явлений рассеяния радия не изучена. Это, как я уже говорил, одна из очередных задач изучения геохимии радиоактивных элементов. Здесь недостает наблюдательного фактического материала.

Мелкие бо́льшие концентрации радия вполне допустимы; возможны, например, но не найдены *минералы радия* в виде пыли и грубой дисперсии[1034]

Рассеяние радия имеет огромное значение в экономии земной коры, и точное количественное его изучение в ближайшем будущем выявит законности, с этим связанные [1035].

Я хочу обратить внимание пока только на одну черту явлений, которая начинает вырисовываться,— на концентрацию радия организмами. Этот процесс только что начинает изучаться, но он, подобно процессу концентрации урана органическим веществом, идет в сторону, противоположную рассеянию.

Важно выяснить предел возможных концентраций [1036]. Это важно для выявления энергетических свойств радия и его истории в земной коре.

Каждый его атом может быть рассматриваем как источник действенной энергии, производящей работу в термодинамических условиях земной коры.

Эта энергия пропорциональна количеству его атомов. Так, 500 г радона, порождаемого радием (согласно Ф. Содди) [1037], если бы они были собраны воедино, до такой степени повысили бы температуру окружающей среды, что никакое земное тело не могло бы их удержать,— все атомы любого земного вещества испарились бы или растеклись. Но в атмосфере вокруг нас находятся количества этой эманации, больше чем в 6 раз превышающие полкилограмма. В воздухе больше $5 \cdot 10^{-17}\%$ Rn по весу составляющих его атомов. Но они рассеяны; в каждом кубическом сантиметре воздуха находится 1—1,3 атома радона. Это, вероятно, величайшее рассеяние химических элементов в земной материи, нам известное.

Благодаря такому рассеянию возможный для них разрушительный эффект исчезает. Неизбежно сколько-нибудь заметные концентрации радиоактивных химических элементов всегда сделаются центрами огромных изменений во всякой среде, в которой они бы находились; они нарушали бы всякое равновесие. Вокруг них совершались бы многочисленные мощные физические и химические процессы; этим путем скопление деятельных атомов стало бы невозможным: в конце концов атомы были бы разбросаны на огромное пространство и вновь вернулись бы к рассеянному состоянию.

Здесь мы встречаемся с наличием факта общего характера. Земная кора, как мы видели, находится в состоянии динамического равновесия. Это равновесие нарушается всяким изменяющимся источником энергии — внешним или внутренним. Энергия Солнца, поглощенная живым веществом, представляет внешний источник по отношению к данной системе, концентрация же радиоактивных элементов — источник внутренний; оба они нарушают энергетическую однородность земной коры, ее устанавливающееся равновесие.

Все геохимические процессы стремятся к состоянию, в котором действенная, свободная энергия системы, произведя работу, сходит на нет или приближается к минимуму. Равновесие этой системы устанавливается тогда, когда произведена вся работа, отвечающая этой энергии.

Для среды, в которой находятся атомы, носители действенной энергии, устойчивое равновесие будет достигнуто только тогда, когда эти атомы будут распределены в пространстве с максимальной однородностью, когда в каждом участке данного пространства достигается возможный при данном количестве атомов минимум такой энергии. Такое распределение соответствует максимальному рассеянию сильно радиоактивной материи, возможному обособлению атомов друг от друга.

В идеальном случае, если бы в системе не было других форм энергии, кроме атомной, все сильно радиоактивные вещества (уран и торий в том числе) должны были бы быть в том же состоянии полного рассеяния, в котором находятся Ra, Rn, Po, Ac Io, Pa [1038].

Мы видим, что этот вывод в общем соответствует действительности, конечно, не для всей массы урана и тория, но во всяком случае для главной ее части.

Лишь небольшая доля их атомов дает минералы и концентрации. Очевидно, что для того, чтобы понять их историю и геохимическую историю нашей планеты, было бы очень важно количественно определить эту долю в точных цифрах. Мы не можем этого сделать теперь, мы можем лишь констатировать, что она очень мала. Несовершенное состояние общих знаний о рассеянии материи — о лучистой материи Крукса — задерживает наши успехи в изучении всех этих проблем. Пока что мы вынуждены считаться лишь с эмпирическим фактом.

Земная материя не может быть вполне определена молекулами или пространственными решетками — кристаллами. Химические формулы, их выражающие, недостаточны для охвата всех ее атомов. Они дают неполное о ней представление. Среди них и сверх них в каждом кубическом сантиметре земного вещества находятся *свободные* атомы — миллионы миллионов, состояние которых нам сейчас неизвестно и распределение в атомных системах непонятно [1039] Мы можем, однако, утверждать, что это состояние не есть состояние обычных инертных неделимых. Атомы в радиоактивном распаде и в таком рассеянии являются центрами сил, источником огромной атомной энергии.

Значение этой энергии в окружающих нас явлениях с каждым годом представляется нам все более мощным.

Атомная энергия и связанное с ней рассеяние элементов определяют в сущности основные черты строения земной коры.

8. Гелий в земной коре

Среди удивительных свойств радиоактивных элементов, проявляющихся в земной коре и затрагивающих великие загадки природы, одно из наиболее глубоких — это непрестанное *новообразование* на Земле легкого газа гелия.

Гелий образуется вследствие разложения атомов радиоактивных элементов, распадения их ядра. Радиоактивные элементы постепенно теряют часть своей массы и образуют новые, очень устой-

чивые атомы, длительность существования коих, по-видимому, превосходит время бытия нашей планеты.

Химический состав нашей планеты меняется радиоактивным процессом. Если верно представление, что все атомы радиоактивны, это изменение может идти очень далеко.

Образование гелия имеет место, насколько это пока установлено, из следующих химических элементов: урана (UI, UII), протактиния, тория (Th, UX, Io, RdTh), радия (Ra, AcX, ThX), радона (Rn, An, Tn), полония (Po, RaA, RaC′, AcA, AcC′, ThA, ThC′), висмута (RaC, AcC, ThC), самария, может быть, бериллия.

Большинство этих элементов — тела редкие, частью быстро преходящие, отвечают небольшим массам вещества земной коры.

Атомы гелия вылетают из них в виде α-излучений — со скоростями $1{,}4 \cdot 10^9$—$2{,}2 \cdot 10^9$ см/сек, т. е. равной почти $^1/_{16}$ скорости света. Очень быстро они, теряя заряды и уменьшая движение, переходят в обычные атомы гелия и накапливаются на Земле [1040] Образованные таким путем атомы гелия не разрушаются.

Один грамм радия, например, в секунду дает $3{,}7 \cdot 10^{10}$ атомов гелия [1041], т. е. во время своего существования (средняя длительность его жизни 2300 лет) он дает $2{,}68 \cdot 10^{22}$ атомов гелия.

По нашим современным представлениям, масса урана, тория, протактиния превращается в геологическом времени целиком в конце концов в гелий и свинец, но при точном учете надо внести поправку. Часть массы в виде β-, (и, может быть, γ-) излучений с точки зрения материи планеты рассеивается в энергию — в электроны и, может быть, в нейтроны и позитроны [1042].

Во время этого процесса часть массы урана, тория, протактиния постоянно выходит в форме новых тел из геохимических циклов этих элементов, чтобы принять участие в геохимической истории других элементов, резко отличной от истории урана и тория.

Геохимическая история свинца известна лишь в очень общих чертах.

Число его атомов на нашей планете растет. В $2 \cdot 10^9$ лет — с нижней архейской эры — примерно 21,2% всего урана превратилось в свинец; если верны наши подсчеты количества элементов, количество свинца с того времени этим путем больше чем удвоилось. Одновременно образовался еще свинец распадением атомов тория. За это время превратилось в свинец 5,2% всего тория. Принимая, что тория втрое больше, чем урана (примерно $3 \cdot 10^{15}$ т в земной коре до 20 км глубины), мы и здесь получаем массы, близкие к 10^{14} т, т. е. свинец этим путем почти удвоился. Наконец, я указывал уже, что свинец должен образовываться еще из каких-то элементов, может быть, № 85 и 87 [1043]. Он образуется и из актиноурана.

В результате количество свинца сейчас должно быть в 5—6 раз больше, чем его было около $2 \cdot 10^9$ лет назад.

Это должно сказываться в истории свинца, так как свинец принадлежит к элементам, для которых круговые процессы характерны и значительная часть массы, примерно $n \cdot 10^{14}$ т, должна была

уйти из радиоактивных элементов в массу циклических элементов.

В этой области необходимо сейчас опытным и наблюдательным путем собрать нужные факты, прежде чем идти дальше.

Надо иметь в виду, что $2 \cdot 10^9$ лет не выражают времени существования Земли: они только указывают время существования *самой древней наблюдавшейся горной породы* (гранитов Карелии, определяемых К. А. Ненадкевичем с новыми поправками в $1 \cdot 85 \cdot 10^9$ лет). Положение этих гранитов геологически не установлено. Нельзя утверждать сколько-нибудь серьезно, что это самые древние породы. Определений так мало, что можно ожидать значительного увеличения нашего исчисления древности планеты.

Вполне допустимо, например, увеличение возраста Земли вдвое против $2 \cdot 10^9$ лет: в таком случае количество созданной массы свинца увеличится больше чем вдвое [1044].

Еще больше увеличивается *количество гелия*. Беря за исходное то же время — два миллиарда лет назад — мы видим, что примерно 2,8% урана и 0,8% тория превратились в гелий. Это дает массы порядка 10^{13} т, тогда как наши подсчеты гелия сейчас дают всего для него массы 10^{11} т в лучшем случае. Принятые сейчас исчисления не могут быть верными и требуют больших поправок. К тому же ясно, что за геологическое время на Земле должны были бы образоваться значительно бо́льшие массы гелия, ибо энергично создается гелий в актиниевом ряду, самарий выделял α-частицы [1045], возможно, выделял их бериллий [1046] — должны были выделять те неизвестные элементы, которые дали часть свинца... И здесь все, что мы можем ожидать от новых открытий, только увеличит тот гелий, который должен был создаться в ходе времени, даже только с архейского времени.

Но сколько лет Земля была землей в нашем научном понимании времени раньше двух миллиардов лет назад? Может быть, еще два миллиарда или миллиард лет?

Сейчас выясняется резко отличная от всех других элементов история гелия, благородного газа, количество которого в тысячи, вероятно больше, раз выросло за ход бытия Земли, с архейского времени. Его количество все растет. Атом урана, превращаясь в течение геологического времени в RaG, изотоп свинца, дает 9 атомов гелия, атом тория, превращаясь в ThD, дает 7 атомов гелия, и не меньше 8 атомов гелия образуется при соответствующем распаде в ряде актиния. Неизвестно количество его при распаде самария.

Несомненно, что гелий образуется еще путем других, пока неизвестных нам процессов, так как его находят в земной коре в условиях, которые не объясняются его образованием из урана и тория; таково его нахождение в берилле [1047].

В последнее время большое практическое значение гелия заставило внимательно изучить его нахождение в минералах и главным образом в природных газах. Оно открыло широкое его в них нахождение, указало, с одной стороны, его всюдность (в рассеяниях), а с другой стороны — его значительные местные концентра-

ции[104]. Для газов минеральных источников количество его в свободно выходящем газе превышает иногда 10 объемных процентов по Мурё и Лепапу (1912) (10,16% объемных в источнике Santenay во Франции, 5,77% объемных в Maizières, там же); он временами в неменьшем количестве находится в струях каменноугольных газов. В газовых струях, особенно азот- и метансодержащих, количество его в максимуме превышает 8% объемных. Такие богатые гелием струи, содержащие больше 1% гелия, в Соединенных штатах Сев. Америки — в Канзасе, Техасе, Колорадо и т. д. — дают в течение года колоссальные количества этого благородного газа[1049] — являются *гелиевыми рудами*.

Открытие больших концентраций гелия, сделанное пока только в Северной Америке, в последнее десятилетие вполне подтверждает только что сделанный вывод о том, что наши количественные исчисления атомов гелия в земной коре *неверны* — преуменьшены — и требуют огромной поправки.

Очевидно, в ближайшее время наши представления о геохимии гелия подвергнутся большому изменению и уточнению.

Основным положением является новый факт, что концентрации гелия, большие его скопления находятся в *стратисфере*, сосредоточены в осадочных породах. Концентрации наблюдаются в результате вторичных *миграций гелия*, во многом еще недостаточно изученных.

Общая картина его геохимической истории вырисовывается сейчас в следующем виде.

По своим *первичным месторождениям* гелий резко отличается от всех химических элементов, с которыми мы имели до сих пор дело.

Гелий непрерывно и быстро создается и входит в земную кору в форме отдельных атомов, образующих *чрезвычайное его рассеяние* в земной материи. Атом гелия создается в результате успокоения заряженной α-частицы, согласно схеме:

Распад атома → излучение α → атом He.

Прямолинейное (направленное) движение α-частицы переходит в беспорядочное движение отдельного атома He.

Гелиевые атомы непрерывно зарождаются всюду и везде поодиночке во всем земном веществе, благодаря тому, что рассеянные атомы радиоактивных элементов U-Th-AcU-рядов проникают всю земную материю. Отдельные атомы, накапливаясь, создают мелкие массы — испарения газа гелия.

Газовые его испарения остаются частью в твердом веществе или в водных растворах, где образовались, частью входят в газовое равновесие земной коры, куда, как газ, должны непрерывно собираться. Распадением атомов газообразных эманаций — радона, торона и актинона, всегда, как мы видели, находящихся в воздухе, испарения гелия, помимо того, непрерывно распространяются в воздухе. Однако они в нем не концентрируются и находятся

в ничтожных количествах — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$% по объему или $7{,}1 \cdot 10^{-5}$% по весу [1050]

Представления, одно время распространенные, о преобладании гелия в разреженных пространствах ионосферы, на высотах в несколько сот километров от уровня геоида, в физическом планетном вакууме — не имеют фактических оснований. Гелий является самым нерастворимым в воде газом, поэтому нет никаких оснований ждать его концентраций в водных растворах. Образовавшись из растворенных радиоактивных элементов, радоновых, радиеносных или мезоториевых вод, он в подавляющей своей массе выделяется из нее в газообразном состоянии в атмосферы — наземные и подземные. Идет непрерывное *гелиевое излучение* нашей планеты. Таким образом, ни внешняя атмосфера, ни водное равновесие планеты не являются местом концентрации гелия. Не являются им и твердые массы земной коры. Напротив того, все указывает, что гелий, в них неизбежно долженствовавший находиться, куда-то из них уходит. Ряд определений количества гелия в радиоактивных минералах указывает с несомненностью эту потерю. В. Г. Хлопин исчисляет ее в среднем в $^1/_3$ гелия, до его половины [1051]

Исчисления гелия на основании количества U-Th и прямых учетов гелия приводили при самых широких допущениях к числам порядка 10^{-6}—10^{-7}%, к IX декаде [1052]. Учет геологического дления Земли заставляет ожидать количеств гелия, в тысячи или десятки тысяч раз бо́льших — переносить гелий в VI декаду (если не в IV), если нет ухода его из нашей планеты или земной коры. Открытие концентраций гелия отвечает этим представлениям.

Работы главным образом инженеров и ученых Соединенных Штатов Америки и Канады выяснили в последние годы эти концентрации.

Большое значение гелия в воздухоплавании заставило в связи с войной 1914—1918 гг. во всех воюющих странах искать месторождения гелия. Работа в значительной мере шла ощупью, так как наши представления о газовом режиме Земли, особенно подземном режиме, были тогда, и в известной мере остаются и сейчас, очень несовершенными.

Были уже в это время известны богатые гелием газовые струи в Соединенных Штатах Америки, в Канаде, во Франции. Мурё и Лепап определили в некоторых азотных струях, связанных с минеральными источниками, как мы видели, до 10,16% по объему гелия (1912), в Канзасе Г Кади и Д. Макфарланд (1907) в газовых, метановых и азотнометановых струях нашли до 1,8% объемных He.

Идея об использовании гелия для воздухоплавания была поднята и осуществлена в Англии Р Трельфалем в 1915 г. (R. Threlfall), и на французские и североамериканские месторождения было направлено тогда первое внимание. Количество гелия в струях минеральных источников оказалось при большой концентрации практически ничтожным, но в Канаде (Hamilton в Онтарио и Кильгарли в Альберте) под руководством Мак Леннана были найдены

азотно-метановые и метановые струи с содержанием до 0,5% объемных гелия и из них добыты (1920) первые большие массы гелия — 1,698 м³, т. е. около 301 кг. В 1917 г. началась разработка и искания гелия в Соединенных Штатах, вступивших в войну, и в 1920-х годах все наши представления о количестве гелия в земной коре резко изменились. Выяснилось существование в земной коре, газоносных пород, обогащенных гелием, больших его масс, *гелиевых месторождений* [1053]

Долгое время все многочисленные поиски гелиевых месторождений, произведенные во всем мире в 1915—1918 гг. и позже, давали в общем отрицательные результаты. Гелий считался редким, разведки и искания шли ощупью, при неблагоприятных для решения сложных и запутанных научных проблем условиях засекречивания. Лишь к 1930 г. правительство САСШ, убедившись в существовании богатых *гелиевых руд* — скоплений обогащенных гелием газоносных пород, сняло запрет и стеснения добычи и исследования его месторождений и открыло доступ торговому международному обороту гелия.

Открытие этих гелиевых месторождений — пока только в пределах САСШ и Канады — ставит перед нами новые проблемы в геохимии гелия, которые хотя еще не решены, но уже выявлены и быстро изучаются.

Во-первых, оказалось, что гелий сосредоточивается в *стратисфере в осадочных слоях*, проникая все их поры и пустоты, собираясь под большим давлением среди газов газоносных пород.

Это как бы определенные подземные атмосферы ограниченного распространения. При достижении их бурением получаются *газовые, богатые гелием струи.* По весу и по объему здесь преобладают два или три газа: H_2O, N_2, CH_4 (иногда другие углеводороды). Метан нередко господствует.

Первые эмпирические обобщения о геологических условиях нахождения гелия были сделаны молодым американским геологом Д. Роджерсом (1921), ранняя смерть которого прервала его работу [1054]. Им правильно установлена связь этих месторождений с нефтеносными районами и большими орогеническими движениями земной коры.

В последнее время обработка всего нового, накопившегося после Роджерса материала, сделанная недавно В. В. Белоусовым (1932—1933) [1055] на основании критического пересмотра американских нефтяных месторождений, в области гелиевых скоплений позволяет значительную уточнить открывающуюся сейчас картину гелиевых концентраций.

Следующие эмпирические обобщения могут считаться установленными.

Все до сих пор известные месторождения в САСШ и в Канаде приурочены к более новым орогеническим периодам, к областям дислокаций не древнее герцинской, причем гелиеносные породы наблюдаются на их окраинах, в случаях, когда орогенические движения были более плавны, не достигали большой разрушительной

силы — не давали возможности выхода собравшимся в газоносных породах газам в атмосферу, ухода их из стратисферы.

Все нахождения связаны с нефтяными месторождениями и углеводородными газами, их сопровождающими. Во всех месторождениях или вблизи их есть возможность констатировать массивы более богатых рассеянными ураном и торием кислых, гранитных, пород или продукты их разрушения — детритовые породы, которые могут явиться источником гелия.

Открылись гелиеносные газовые поля, заключающие скопления гелия, могущие с избытком покрыть, не истощаясь, требования современного воздухоплавания. На одном заводе в Тестэре в Колорадо, где существуют газовые струи, содержащие до 7—8% объемных гелия (1930), добывается в год 339 800 м³ гелия, т. е. больше 60 т гелия.

Гелиевые месторождения, заключающие 0,4—8% объемных He, найдены в штатах Онтарио и Альберта в Канаде, в Колорадо, Ута, Техасе, Канзасе, Оклахоме, Иллинойсе, Пенсильвании, Индиане, Кентукки, Западной Виргинии.

В меньших количествах гелий находится во всех газовых струях американских нефтяных месторождений, где его искали, т. е. во всех газоносных породах, связанных с пластовыми водами в нефтяных месторождениях. Здесь в этих струях, а следовательно, и в газоносных пластах и в пластовых водах, наблюдается концентрация гелия. По относительно старым исчислениям Р. Мура в углеводородных искусственных струях таких месторождений САСШ терялось в *сутки* более 283 000 м³ гелия, т. е. больше 50 т. В год терялось только по этим, сейчас минимальным по сравнению с реальностью, подсчетам больше 1,7 10^4 т He. Процесс идет непрерывно многие десятки лет всюду, где добывается нефть.

Очевидно, при таком масштабе невозможно связывать гелий с месторождениями ураноториевых руд. На достаточность для этого радиоактивности массивных пород, их α-излучений и их урана и тория, указывал уже С. Линд [1056] в 1925 г. Несколько позже, в 1929 г., Уэльс [1057] установил и тот процесс, несомненно существующий в природе в большом масштабе, который должен неизбежно вызывать выделение гелия из пород, в том числе из кислых массивных, наиболее радиоактивных. Такой постоянно действующей причиной является нагревание пород. Гелий должен выделяться при этом в подземные атмосферы в тех или иных их проявлениях. Очевидно, что по мере углубления в земную кору, сопровождающегося всегда повышением температуры, все большее количество гелия должно уходить из горных пород. Уже при 200—400° гелий должен уходить в значительной, большей части; на глубинах 4,6 км этот процесс должен быть очень мощен — при плавлении в магматических очагах гелий должен выделяться нацело.

Другим, в том же направлении действующим, но увеличивающимся по мере приближения к земной поверхности процессом является разрыхление, размельчание, истирание пород. В биосфере и стратисфере этот процесс достигает максимума.

Он же проявляется во время раздроблений и раздавливаний пород, во время орогенических и тектонических их движений, где может действовать и повышение температуры.

Нельзя, сверх того, не отметить, что как раз в области нефтяных месторождений должен существовать еще один источник постоянного выделения гелия — *пластовые радио-мезоториевые воды*, которые в каждом подземном бассейне должны сосредоточивать многие тысячи грамм радия и мезотория I, постоянно восстанавливаемых и существующих в геологически исчисляемые времена. Атом радия при средней жизни в 2300 лет дает в это время 6 атомов гелия, а атом мезотория I при средней жизни в 8 лет дает 7 атомов гелия. Мезоториевые воды приобретают поэтому особое значение. Гелий в ничтожной мере растворяется в этих водах. Дальнейшие исследования выяснят значение этих вод в механизме богатых гелием подземных атмосфер нефтеносных пластовых вод. Мне оно представляется очень важным, может быть, основным.

Нельзя оставлять без внимания при учете гелия и концентрации радиевых руд осадочных пород, дающих меньшие, чем радио-мезоториевые воды, но большие количества радия. Их значение, однако, должно быть много меньше и для нефтяных областей они не должны иметь влияния на концентрацию гелия.

В конце концов гелиевые концентрации — *гелиевые руды* — могут быть сведены в следующую схему:

Стратисфера				
Газоносные породы, богатые He (подземные атмосферы нефтяных месторождений)	←	Гелий из кислых массивных пород и их детрита в осадочных породах; гелий из Ra-MsThI пластовых вод	←	Орогенический процесс, связанный с нагреванием пород

К этому только что начинающему выясняться явлению — определенной закономерности стратисферы — надо прибавить еще следующие соображения.

Во-первых, в осадочных породах, теснейшим образом связанных с морскими осадками, надо обратить внимание на концентрацию U и Th в морских илах, а для U — в органических биогенных соединениях. Их значение может сказываться — по содержанию радиоактивных элементов — и при учете кислых массивных пород [1058].

Во-вторых, необходимо глубже исследовать связь гелия с нефтяными месторождениями, с углеводородами в частности. Здесь бросается в глаза такое сочетание гелия и нефтеносности, которое не может быть случайностью. Поэтому в этом вопросе — нефтеобразования — нельзя не учитывать возможной реальной связи между скоплением гелия в нефтеносных участках земной коры и генезисом или изменением углеводородов.

Два пути научного исследования здесь сейчас выясняются. Во-первых, участие α-излучений при генезисе углеводородов из метана в ходе геологического времени [1059]. Гелий в таком случае явит-

ся в нефтеносных месторождениях остатком той силы, которой созданы углеводороды нефти. Во-вторых, недавно (1933) Панет указал на совсем невыясненную еще более глубокую связь гелия с углеводородами: при действии на углеводороды обладающих исключительно большим вольтажом излучений — нейтронов — накапливается неизвестным процессом гелий [1060]

Ближайшее будущее вскроет здесь большое и новое. Но уже сейчас нахождение концентраций гелия в стратисфере начинает открывать завесу над его значением в строении земной коры...

Для гелия возникает и ряд других вопросов, так как ясно, что в истории гелия в земной коре нельзя оставлять без внимания особое положение его (подобно водороду) в строении земной материи. В связи с этим становится перед нами вопрос о конечной судьбе гелия в пределах планеты и в пределах ее «коры».

Остается ли количество гелия и там и здесь постоянным? Оба вопроса могут и должны здесь быть поставлены, ибо к ним можно подойти научным наблюдением.

Для земной коры мы уже видели, что исчисления заставляют передвинуть гелий в VI и, может быть, в IV декаду, но реальные измерения этого пока не указывают.

Ушел из земной коры гелий или наши измерения недостаточны?

Постоянно открываются все новые источники гелия, как только что указанные наблюдения Панета, или гелий в связи с бериллием. Возможно, что гелий в *значительной своей массе* образуется не распадением атомов урана и тория и их производных элементов, а совокупностью других не учитываемых распадов.

Не возбуждает сомнений, что выделение атомов гелия в виде обладающих зарядами частичек α, позже переходящих в нейтральные атомы гелия, тесно связано с определенным строением атомного ядра. Уже в это ядро входят, может быть, сложные протоны гелия. Я не буду касаться здесь многочисленных спекуляций и научных теорий, связанных с этими идеями, но их нельзя оставлять в стороне, так как они дают важные указания для научной работы. Если даже они будут более или менее быстро изменены, ибо представляют собою нередко математическое упрощение и логическую экстраполяцию, то все же они не выйдут из научного кругозора, в измененной форме останутся.

В их основе лежит эмпирическое наблюдение; они дают указания не только для физики и химии изучаемых явлений, но и для геохимии. Связь α-частицы со строением ядра, ее известная там обособленность, заставляют ожидать, что гелий будет выделяться из очень многих элементов при их радиоактивном распаде. Теоретические построения указывают на это явление в ряде случаев. Можно думать, что распад многих таких элементов происходит реально, но скорость α-лучей меньше улавливаемой пока нашим опытом.

Если, как все на это указывает, при β-излучениях атомы калия и рубидия дают изотопы кальция и стронция,— эти изотопы

должны при своем распаде выделять гелий, по крайней мере, изотопы кальция[1061]. Конечно, такие выводы, выходящие за пределы точных наблюдений, всегда опасны: ошибка может быть большой. Но оставить без внимания все эти явления нельзя: мы делаем тоже ошибку, и нельзя думать, что мы, делая это, охватываем явление точнее. Наоборот, никогда нельзя забывать, что с нашими теперешними инструментами можно наблюдать только частички α, быстрота движения которых превышает 15 000 км/сек. Частички α — атомы гелия с положительным зарядами — от нас ускользают, как только уменьшается скорость их движения.

Если бы все атомы гелия оставались в земной коре и если бы все радиохимические явления имели место в течение известных геологически периодов нашей планеты, количество гелия должно было бы быть совершенно иным, чем оно нам кажется и, может быть, есть в действительности, должно быть гораздо бо́льшим.

Мы стоим здесь, при изучении земной коры, перед загадкой более общего масштаба. Почему так мало гелия? Куда он девается? Намечается сейчас ряд путей, по которым может идти эмпирическое научное искание решения этого вопроса.

Первый путь проверки количества гелия в земной коре — эмпирическое накопление определений его количества. Путь самый верный и основной. Мало ли действительно гелия в земной коре по сравнению с тем его количеством, которое должно было бы образоваться в геологическом времени при радиоактивном распаде? Точных данных у нас все еще недостаточно.

Еще меньше их для количественного выяснения возможных случаев ухода гелия из земной коры, из планеты, прекращения его существования.

Как показал Перрен[1062], для гелия мыслим своеобразный процесс исчезновения и изменения — переход в более легкий элемент в пределах высокой атмосферы Земли — над озоновым экраном. Здесь лучи Солнца могут его превращать в водород. Явление не изучено. С другой стороны, в механизме земной коры существует еще одно явление[1063], общее для обоих этих легких газов. Совершенно ясно, что с земной поверхности они должны собираться в стратосфере и выше, в ионосфере (табл. 8). Здесь, уже в стратосфере, давление много меньше — 10^{-4} кг/см^2 и быстро уменьшается вверх. Это уже физический вакуум, дальше мы приближаемся к области вакуума космического. В этих условиях движение атомов гелия может идти все дальше. Они могут покидать нашу планету, рассеиваясь в космическом пространстве. Но, с другой стороны, гелий (и водород) может попадать в нее вновь, притягиваясь из космического пространства в гравитационное поле планеты. Может существовать своеобразный круговой процесс: Земля связана с космосом и в первую голову с солнечной системой не только обменом энергией, но и материи[1064].

Но есть ли равновесие между привносом и уносом материи в системе Земля $\rightleftharpoons$ космическое пространство[1065]? Это тот же вопрос, который стоит для энергии. Охлаждается ли наша планета?

Но для гелия вопрос может научно изучаться и в аспекте *не планеты, а земной коры.* В этом аспекте возможно, что количество гелия в земной коре не увеличивается, что оно или остается в динамическом равновесии (Земля и Вселенная), что очень вероятно, принимая во внимание совокупность известных геохимических фактов, или что оно постоянно уменьшается [1066]. Мы должны при этих рассуждениях не упускать возможность существования соединений гелия, чего, однако, не делается.

Этим, исходя из геохимической истории гелия, выявился бы новый, очень важный факт, новое свойство *земной коры.* Оказалось бы, что кора не изолирована от космического пространства. Все время происходит материальный и энергетический обмен через нее между Землей и космосом. Принос метеоритов и космической пыли указывает на то же самое. Настоятельно необходимым является для решения всех этих процессов систематическое изучение постоянно идущего в биосфере излучения гелия в атмосферы (тропосферу прежде всего) — «дыхания гелием» [1066а], аналогичного углекислоте почвы.

Но для гелия возможно и другое явление — уход его за пределы земной коры вниз. Гелий — легкий газ и должен идти не только вверх, но и вниз: в геологическом времени он может проникнуть всю массу Земли и должен удерживаться во все больших количествах в ней в связи с колоссальными давлениями, в ней развивающимися. Ядро — вещество глубин — таких холодных тел, какими являются планеты, *может быть холодным* и тогда должно быть переполнено сжатыми газами, потерявшими свои газовые свойства — в однородном распространении при давлениях, там господствующих, нами реально не представляемых.

Мы подходим к новым научным проблемам, едва затронутым научной мыслью. Она может их охватить только, выяснив экспериментально физику тел при давлениях выше 30 000 мегабар/см^2.

9. Земная кора и радиоактивные элементы

Последствия существования на нашей планете радиоактивного вещества сказываются в основных геологических явлениях, на ней происходящих.

На двух из них надо здесь остановиться — на значении их для определения геологического времени, что было понято впервые в 1902 г. П. Кюри, затем Е. Резерфордом (1904) и впервые осуществлено Б. Болтуудом (1905—1907). Радиоактивный распад может являться геологическим хронометром.

Одновременно (1903—1906) было понято другое явление. Радиоактивный распад является источником энергии. За его счет идут основные геологические процессы.

Его энергия сказывается в них много более грандиозно, чем получаемая ликом Земли, биосферой, солнечная энергия [1067]

Тридцать лет назад Д. Джоли первый обратил внимание на значение радиоактивных элементов для теплового режима Земли [1068].

Радиоактивный распад сопровождается нагреванием. Это тепло связано с превращением материи в энергию при распаде, превращением атомов урана в конце процесса в атом свинца и в 9 атомов гелия; теряется $2{,}0 \cdot 10^{-4}\%$ массы урана. Эта потеря связана с переходом ее в энергию. Для урана главная энергия связана с образованием радия [1068а].

Джоли доказал, что количества этой энергии, тепла, испускаемого радиоактивными U-Th-AcU элементами, совершенно достаточно для объяснения крупнейших геологических явлений, таких, как существование алюмокремниевой магмы, вязко-жидкой и нагретой до 1000° и выше, вулканические явления, горячие источники, тектонические и орогенические движения земной коры — смещения континентов и создания гор [1069]

Для объяснения этих явлений издавна, еще с XVI—XVII вв. и особенно с конца XVIII — начала XIX вв. считали необходимым допустить существование внутри Земли запасов тепла, связанных с ее происхождением. Думали, что наша планета обладала некогда более высокой температурой, находилась когда-то в жидком, расплавленном состоянии. Вся ее история связывалась с медленным, еще не закончившимся ее охлаждением. Это представление очень прочно и глубоко проникло в наши научные мировоззрения и являлось исходным пунктом многочисленных космогонических гипотез, царивших в прошлом веке и еще царящих до сих пор.

Джоли впервые указал на существование в самом веществе Земли источника земной теплоты. Через три года — в 1906 г.— другой английский физик Р Стретт (теперь лорд Рэлей) [1070] с несомненной ясностью доказал, что количества тепла, выделяемого при радиоактивном распаде земных атомов, совершенно достаточно для объяснения всех явлений, связывавшихся в представлениях ученых с существованием космической теплоты планеты. Больше того, из наблюдений Стретта с несомненностью выявился факт величайшей важности в строении земной коры: радиоактивные элементы не могут находиться во всей толще земной коры в таком количестве, в каком они находятся в доступных нам горных породах земной коры. Если бы количество урана и тория и элементов, из них образовавшихся, было бы то же самое, какое мы наблюдаем вокруг нас, то температура поверхности планеты была бы совершенно иной, чем это есть в действительности; Земля была бы раскаленным или расплавленным телом. Из наблюдений Стретта следовало, что радиоактивные элементы рядов тория, урана, актиноурана не могут проникать в планете много глубже немногих сотен километров — примерно, думал он, 300 км [1071].

Наблюдения Стретта представляли не гипотезы, а факты, требующие только одной поправки, о которой я сейчас скажу. В их объяснении Стретт допускал, для упрощения математического анализа, что испускаемое при распаде атомов тепло тратится исключительно на нагревание путем излучения окружающих частей планеты [1072]. Это едва ли так; должна быть внесена поправка, но она не меняет открытия Стретта и вытекающих из него следствий.



ПЬЕР
КЮРИ

Точные эмпирические факты, установленные Стреттом, до сих пор не вошли в научное сознание геологов и не обратили на себя достаточного внимания: слишком глубоко проникли в науку космогонические построения великих ученых XVII—XIX столетий [1073].

Общий характер явлений — уменьшение радиоактивных элементов рядов U, Th, AcU с глубиной — представляется в общем установленным. Рассеяние их с глубиной уменьшается.

Холмс (1931) обратил внимание для кислых пород и на другую черту явления, а именно на то, что в биосфере (он говорит о земной поверхности) наблюдается концентрация радиоактивности: в биосфере и под сушей преобладают кислые массивные породы, граниты; граниты более молодые, близкие к поверхности, богаче радиоактивной энергией, чем глубинные: вулканические породы богаче ею, чем плутонические породы [1074]. В общем это представляется верным, но требует уточнения.

В 1909 г. Д. Джоли [1069], пользуясь данными Стретта, пытался объяснить этим путем явления горообразования, вулканизма и т. п. Его работа обратила на себя большое внимание, но не изменила общего настроения. В 1915 г. новые исчисления А. Холмса [1075],

основанные на новых фактах, не только подтвердили в общем суждения Стретта, но заставили еще более увеличить количество таким образом получаемого нашей планетой тепла. По его исчислениям, концентрации радиоактивных элементов, порядка тех, какие мы наблюдаем в горных породах, нам непосредственно доступных ($n \cdot 10^{-9}$—$n \cdot 10^{-10}$% Ra), не могут существовать за пределами 50—60 км в глубину. Прошло еще почти 20 лет. Мне кажется, мы сейчас подходим, наконец, к окончательному проникновению этих идей в научное сознание и к неизбежному, связанному с этим, коренному перелому геологических представлений [1076].

Еще очень много неясного; однако вопрос поставлен, наконец, на новую плоскость: выявляется *концентрация радиоактивных элементов в земной коре* и ставится вопрос о том, каким процессом освобождаются от них внутренние части планеты [1077]. Но сосредоточение радиоактивных элементов в земной коре [по Холмсу (1933), в 33 верхних километрах] есть гипотеза, не истекающая из точно установленных фактов. Я не могу здесь входить в ее рассмотрение. Уменьшение их количества, а не прекращение их бытия за пределами земной коры кажется более отвечающим всему известному. К этому я еще вернусь.

Вхождение этих идей в геологию встретило не только сопротивление геологов, связанное с той рутиной и недостаточной критической оценкой точности своей работы, которые неизбежны, когда работа, как в геологии, приводит к крупным успехам и ежечасно убеждает в практической значимости ее приложений. Как раз к этому времени, после долгих, упорных и тяжелых усилий работы трех поколений, подошла геология к первому крупному синтезу, созданному обобщающей работой венского геолога Э. Зюсса (1831—1914), который в 1885—1902 гг. в «Antlitz der Erde» создал прочные основы современной геологической мысли. Этот синтез шел в рамках тех источников энергии геологических процессов, которые давали космогонические гипотезы расплавленной некогда планеты.

Быстрый рост геологии с 1885 г., казалось, не оставлял места коренному пересмотру основных положений, и хотя книга Джоли в 1909 г. обратила на себя внимание, она не была настоящим образом оценена в том новом и важном, что она вносила в геологию.

Но время шло; факты накоплялись. Примерно к середине 1920-х годов выяснилось коренное противоречие между новыми и старыми представлениями. Исчисление возраста Земли, т. е. наблюденных на ней геологических явлений, и исчисление того же комплекса явлений, исходя из радиоактивного распада элементов, разошлись ни более ни менее как на 500 млн. лет. Геологи не находили места в своих расчетах этой липшей для них, казалось, длительности. Результат был сведен к этому своего рода experimentum crucis американским геологом К. Шухертом в 1924 г. При Вашингтонском национальном комитете научных исследований и Вашингтонской академии наук была образована комиссия по определению возраста Земли. В 1931 г. первый основной отчет Ко-

миссии был напечатан, и тот же К. Шухерт, пересмотрев вновь весь геологический материал и новый, в огромной массе созданный за эти семь лет, признал правильным исчисление времени, основанное, по выражению Н. Кюри (1902), на «эталоне времени», на атомном распаде. Выявилась ошибочность прежнего геологического расчета. Это было ясно и раньше для всякого, кто вдумывался в масштаб явлений — геологических процессов маленькой планеты и основного явления космоса, атомной энергии, бренности атомов. Это было понято мировой геологической мыслью, и изменение было достигнуто в период 1924—1931 гг. не только работой радиологов, но и геологической мыслью, понявшей, что против «эталона времени» нельзя бороться, его надо *принимать*; надо было критически пересмотреть те толкования геологических явлений — и их реальный ход,— которые вызвали различия, отбросить одни как ошибочные по существу (исчисление, например, возраста океана по солевому остатку), а другие взять в их реальном ходе в природе, а не в схемах (например, процессы отложения осадочных пород).

В геологию входит точный *неизменный хронометр*, позволяющий измерять не текущее время, а прошлое время. Оно запечатлено в своем ходе в геохимической структуре минералов и горных пород. Его можно вскрыть. Не может быть сомнения, чтобы радиоактивный распад менял свой темп в пределах нашей планеты: силы, для этого потребные, нужные для малейшего изменения темпа, разрушили бы планету. Ее существование — лучшее доказательство неизменности эталона времени [1078].

Геологи должны это понять. К сожалению, геологи Союза в целом — за единичными исключениями — и наши геологические учреждения в особенности не смогли во-время преодолеть рутины и остались в стороне от основного перелома геологической мысли.

Этот коренной перелом геологической мысли связан с новыми изменениями в эволюции геологических наук, с успехами в ней геохимических течений, с изучением явлений радиоактивности в этом аспекте, с изменением представлений о внутренних слоях нашей планеты и о явлениях горообразования.

Новые работы, главным образом Д. Джоли [1079], А. Холмса и Р Лоусона [1080], указали, что количество тепла, получаемого земной корой благодаря радиоактивному распаду, много больше, чем это предполагали.

Холмс и Лоусон [1081] ввели поправку на тепловой эффект калия [1082] и рубидия [1083] Их числа были, как мы видим, слишком велики для теплового эффекта калия и слишком малы для исчисления количества рубидия, но все же они значительно увеличили тепловой эффект радиоактивного распада, в главной мере благодаря большему содержанию калия (2,4%) в земной коре. Новые (1932—1933 гг.) открытия радиоактивности ряда химических элементов — самария и № 61, чрезвычайно вероятная радиоактивность № 85 и 87 [1084], новые формы искусственной радиоактивности с выделением позитронов значительно увеличивают число сильно ак-

тивных элементов, а все возрастающее убеждение, исходя из эмпирического опыта, в активности всех элементов заставляет учитывать, что тепловой эффект атомной земной материи должен быть гораздо больший, чем это дают сейчас имеющиеся числовые данные.

Могут сейчас быть приняты следующие числа (табл. 27); я оставляю в стороне рубидий, распространение которого требует проверки, давно указанной, но не сделанной [1085], и точность определения калорического эффекта которого тоже требует нового исследования.

Таблица 27

1 г урана в равновесии	в	продукт.	распада	$7{,}9 \cdot 10^{-1}$	кал
1 г тория	»	»	»	»	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	»
1 г калия	»	»	»	»	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	»

Благодаря резко бо́льшей распространенности калия [1086] в земной коре по сравнению с ураном и торием, калорический эффект чрезвычайно выравнивается; можно принять, что калий содержится в земной коре в количестве 2,4%, уран в количестве, по крайней мере, $1{,}6 \cdot 10^{-3}$% [1087]. Это число для урана представляется мне слишком малым. Гранитные породы значительно господствуют в земной коре в той части, которая находится под сушей. Вероятно, числа для урана, равные $1-2 \cdot 10^{-3}$%, и для тория $3-6 \cdot 10^{-3}$% будут наименьшие допустимые по нашим тепершним знаниям. Я думаю, что эти числа еще увеличатся при более тщательном изучении.

Можно ясно убедиться, что содержащие эти три элемента горные породы развивают непрерывно колоссальные количества тепла. Исходя из того, что до 20 км вглубь от поверхности геоида можно принимать состав гранодиорита, как отвечающий в среднем химическому составу этой части земной коры, можно вычислить, что уран, калий и торий дадут не менее $4{,}2 \cdot 10^{20}$ больших калорий в год, т. е. числа, во много, в тысячи раз превышающие энергию, получающуюся от Солнца. Даже если представить себе, что ниже быстро идут основные породы, дающие раз в пять-шесть меньше калорий, получатся числа того же порядка.

Следующая табл. 28 (А. Холмса [1088]) дает годовое выделение тепла в больших калориях на тонну вещества и на кубический километр, принимая во внимание только уран, торий и калий.

На основании того, что мы знаем о геологических процессах земной коры, приходится допустить, что темп теплового излучения радиоактивных атомов уменьшается с глубиной более быстро, чем мы это наблюдаем в верхней части земной коры.

Это указывает, что количество радиоактивных атомов с углублением уменьшается.

Такое распределение тепловых излучений находится в полном согласии с выяснившимся за это время химическим и физическим

Таблица 28
Тепловой эффект горных пород

	кал/10^6 г	10^9 кал/км^3		кал/10^6 г	10^9 кал/км^3
Гранит	15,9	42,2	Габбро	3,9	11,7
Гранодиорит	13,3	36,4	Эклогит	1,7	5,8
Базальт (покровы)	3,9	11,4	Дунит	1,9	6,6

строением этой земной коры. Исходя из геологических данных, пришли к заключению, что гранитная (гранодиоритная) оболочка с максимальным тепловым эффектом относительно быстро сходит на нет — под ней лежит оболочка из основных пород (базальтов и т. д.) (табл. 8). Мощность гранитной оболочки различна под сушей и под океанами. Под океанами базальтовая оболочка подходит к их дну, под сушей отходит на 8—16 км от земной поверхности. Земная кора имеет ясно выраженное диссимметричное строение [1089] Под океанами не только может отсутствовать вообще гранитная оболочка (Тихий океан), но под ними нет (кроме морей) ни метаморфической оболочки, ни стратисферы. Геологическое, геохимическое и минералогическое воздействие подобной диссимметрии в структуре земной коры чрезвычайно велико и может быть замечено на каждом шагу.

В тесной связи с принципом изостазиса [1090] приходится допустить, что такое распределение есть неизбежное следствие равновесия *земной коры* и самой планеты и что, таким образом, и распределение суши и океана есть основная, в общем мало изменчивая, черта ее строения.

Только изредка в большие геологические интервалы времени происходят большие изменения, которые в сильной степени нарушают структуру земной коры.

Термический режим земной коры в области океанов и в области суши различен, так как в области базальтов 1 г породы выделяет гораздо меньше калорий (для базальтов больших излияний среднее $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ кал в год), чем в области гранитов (среднее для гранитов $15{,}9 \cdot 10^{-6}$ кал. Лежащий над базальтовой оболочкой океан выделяет еще менее калорий [1091]; он представляет на нашей планете область охлаждения [1092].

Гидросфера в 3,8 км средней мощности и суша, развитая на гранитном фундаменте в несколько километров мощности, в структуре коры на 16—20 км от поверхности геоида являются термически резко различными участками планеты, в тесной зависимости от радиоактивного распада строящих их атомов.

Соответственно это явление выражается в уменьшении количества радиоактивных атомов в более глубинной, базальтовой оболочке по сравнению с более поверхностной, гранитной. Мы имеем

следующие количества в 1 см³ атомов [1093]:

Граниты .	$6{,}7 \cdot 10^{14}$U и $1{,}5 \cdot 10^{15}$Th
Базальты .	$1{,}8 \cdot 10^{14}$U и $0{,}43 \cdot 10^{15}$Th

Анализ такого строения земной коры дал возможность Джоли и Холмсу доказать, что эти различия теплового эффекта горных пород при указанном их распределении и при подчинении строения земной коры принципу изостазиса [1090] позволяют подойти к объяснению всех самых больших движений земной коры на протяжении всей геологической истории. Я могу здесь лишь коснуться этих представлений об истории нашей планеты. Выявляются лишь общие контуры. Мы только подходим к собиранию фактов, и многое еще изменится в наших представлениях. Так, повидимому, неизбежно будет допустить, как уже указывалось, что на глубинах, больших 20 км, идет более быстрое дальнейшее уменьшение концентрации атомов сильно радиоактивных элементов, чем это наблюдается в верхней части планеты.

Одной из своеобразных черт такой выясняющейся структуры земной коры является неизбежность периодичности геологических явлений, как это указал впервые принципиально правильно Джоли (1925), смен во времени периодов усиления и ослабления геологических явлений — горообразовательных и вулканических процессов, трансгрессий моря [1094]. Нет места в течение геологического времени (больше 2 млрд. лет) ни охлаждению, ни нагреванию планеты.

Такое представление вполне отвечает новейшему развитию геологии, открывающей нам периоды усиления и ослабления геологической деятельности — раз шесть с археозоя [1095]. Конечно, указанная схема еще далека от объяснения сложных и основных геологических явлений, которые обычно сводились к космической теплоте Земли. Но она дает для них более правдоподобное объяснение и связывает такие эмпирические данные, как распределение океанов и суши, явления изостазиса, разной радиоактивности кислых и основных пород, усилений и ослаблений горообразовательных процессов, которые не вытекали из старой гипотезы.

Наконец, главное, она основана на эмпирическом реальном факте, на существовании выделения тепла как следствия радиоактивных процессов, тогда как космическая теплота Земли есть предположение, основанное на космогонических гипотезах, живые корни которых лежат в чуждых современному научному пониманию космоса представлениях.

Перед выяснившимся, достаточным по мощности для объяснения данных явлений источником теплоты, реально существующим, гипотеза охлаждения Земли должна сейчас быть оставлена как ненужное и не обоснованное фактами представление.

В представлениях Джоли, Холмса и других, в их современной форме, баланс тепла, ими устанавливаемого, не полон и несомненно вызовет значительные поправки, может быть, очень существенные [1096]. Они в своих оценках принимают во внимание для потери тепла лишь лучистое тепло, поднимающее температуру среды

и теряющееся в окружающем пространстве, а также скрытое тепло плавления и застывания глубинных пород. Однако существуют другие явления, не менее важные и, быть может, более грандиозные, требующие для своего существования бо́льшего количества калорий. Такими источниками создания тепла и его поглотителями будут грандиозные механические явления, неизменно происходящие в земной коре [1097] К тому же нет никакого основания думать, что разыгрывающиеся в ювенильной области процессы, ведущие к образованию новых минералов, должны иметь экзотермический характер; на основе принципа ле Шателье мы, наоборот, должны ожидать, что здесь в первую очередь будут разыгрываться эндотермические реакции [1098]

Примером таких реакций может быть реакция образования основы самых обыкновенных и наиболее распространенных породообразующих алюмосиликатов — каолинового ядра — комплекса $Al_2Sl_2O_7$, идущая с поглощением тепла [1099].

То же самое должно иметь место при целом ряде ювенильных минералов, которые возникают в земной коре в области высоких температур и давлений. К сожалению, термохимия этих соединений, как, например, карбидов, мало изучена.

Количество тепла, поглощаемое ими при их образовании, нам неизвестно, но оно может быть очень велико и должно изменить все указанные расчеты. Возможно, что радиоактивные элементы находятся в более глубоких частях нашей планеты и, распадаясь, выделяют тепло, но в этих глубоких областях существует установившееся термическое равновесие: все выделяемое тепло поглощается на месте.

Это выяснит будущее. Несомненен во всяком случае самый основной факт — факт существования атомной активной энергии в земной коре, проникающей всю ее материю.

Эта атомная энергия всюду распределена с большой однородностью, и ее местные концентрации не имеют большого значения на земной поверхности; они могут существовать на ней лишь временно.

Эта атомная энергия в своей главнейшей части — связана не с молекулярными соединениями или кристаллическими пространственными решетками. Она связана со свободными атомами, находящимися в состоянии рассеяния, и с узлами решеток, куда эти атомы могут попадать.

Эта энергия совершенно достаточна для объяснения существования раскаленной вязкой алюмосиликатовой и кремнеземной магмы, нагретой до 1000—1200°, едва ли много выше, для образования и застывания ювенильных, *эндотермических* минералов.

Эта же энергия все время поддерживает обратимые геохимические циклы всех химических элементов земной коры, непрестанное движение их атомов, большие круговые процессы их миграций. Эта энергия проникает живые организмы.

Бросая теперь взгляд на отмеченные в этих очерках явления, можно, как мне кажется, вывести следующие общие заключения.

Механизм земной коры определяется свойствами атомов, ее образующих, химический состав земной коры не случаен.

Большая часть материи в ней находится в непрестанном движении — в миграциях — и образует обратимые замкнутые циклы, всегда возобновляющиеся и тождественные (геохимические циклы). Они возобновляются на поверхности *энергией Солнца*, поглощенной живым веществом [1100], а в глубинах — силой атомной энергии, испускаемой *радиоактивным распадом*.

Этот механизм, повидимому, не вечен. Деятельность человечества и, быть может, всего живого вещества производит на земной поверхности изменения, последствия которых во времени от нас ускользают. Радиоактивная материя разрушается при условиях, в которых мы не видим возможности воссоздания погибших атомов. Создается геологически длительно необратимый или не вполне обратимый *новый химический состав планеты*.

Это представление, подобно всякому человеческому представлению, служит лишь слабым отблеском необъятного величия космоса, всюду и всегда являющегося нам как порядок, а не как творение хаотического случая.

В четвертый раз на протяжении 10 лет пересматривая и передумывая при новых изданиях «Очерков» быстро растущий научный материал фактов, я вижу ярко, что сейчас в геохимии радиоактивных элементов мы подходим к выявлению новых научных достижений другого порядка, чем те, которых я только что касался,— не крупных обобщений порядка природы, а *крупнейших новых областей новых фактов*.

Мне как ученому, как натуралисту, эти проявления научной мысли и научной работы — *области новых фактов* — кажутся даже более важными, чем выявления «законов» природы.

Медленным, тяжелым, точным, количественным учетом — прежде всего измерением — и не менее точным научным описанием окружающего двигаются вперед наука и естествознание в частности. Миллионы, невообразимое количество фактов охватываются удобными, для этого вновь создающимися, приемами. И только при углублении и учете так обработанного бесчисленного эмпирического материала — при максимальной точности и тонкости учета и описания — может наука двигаться вперед.

Только временами, в эпохи расцвета научной мысли, вскрываются новые возможности такого охвата научных фактов, бесчисленных явлений природы и превращения их в орудие проникновения в неизвестное — вскрываются *новые области фактов*.

Задачей науки — и каждого ученого, в ней работающего, когда время приспело для такой новой работы,— является энергично, настойчиво, непоколебимо, свободно, отбиваясь от всяких заглушений сторонней науке, формой человеческого мышления — философской или религиозной,— идти вперед по открывающемуся пути.

Для ученого ясно, что нельзя объять необъятное, словами и понятиями выразить природу, реальность, нас окружающую и нас самих. Можно лишь необъятное ярко *ощущать*, если его *пережи-*

вать в научной работе над конкретными фактами. В процессе работы над научными фактами, активно входя в природу в отдельных эмпирических в нее углублениях, ученый этим *действием* переживает реальность мира так полно и так глубоко, как человек не может это делать в других формах своего сознания.

Входя действенно, научной работой, в новые области фактов, раньше для человека — и в построенном им научном мире — не существовавших, человек с особенной интенсивностью и силой проникает в реальность, подходит к истине, ее сознает.

Это самое большое и глубокое — и полное,— что доступно Homo sapiens faber, стихийно своим существованием связанного с биосферой, неразрывную часть которой он составляет.

Мне кажется, в историческом факте (или историческом анекдоте?) из жизни Ньютона прекрасно выразилось то настроение, которое часто овладевает ученым в конце жизни, посвященной такому точному изучению реальности. Ньютон, стариком, подводя итоги своей научной работе, говорил, что он чувствует себя в положении мальчика, разбирающего камешки на морском берегу и из этих камешков строящего детские постройки — свое миропредставление ученого... Это чувствовал человек, который глубже других на протяжении веков научно охватил порядок природы.

Изучая неуклонно в течение долгой жизни бесконечную природу, бездонную реальность, охватывая и углубляясь в бесчисленные факты, ученый ярче чем кто-либо может сознавать невозможность охватить ее в простых и ясных словесных образах. Это чувство не имеет места у мыслителя, стоящего далеко от эмпирического установления научных фактов, от их собирания и сравнения. Эта невозможность связана с тем, что сам человек, Homo sapiens faber, есть лишь преходящая стадия эволюции форм живого вещества, тесно связанного с вечно изменчивой природой, в которой неразрывно и стихийно он сам и потенциально то новое будущее проявление жизни, которое его заменит — будущий не Homo sapiens — проявляется.

В научной работе человек охватывает глубоко и полно реальность, только *работая* в эмпирических фактах и в эмпирических обобщениях; такая *работа* вводит его в окружающую реальность глубже, чем всякая иная форма человеческого познания.

Ньютон думал, что он мог выйти из положения мальчика на морском берегу, строящего домики из камешков, уйдя в эту иную область познания. Почувствовав себя «мальчиком», он искал удовлетворения исканию истины на более ясной, как ему казалось,— опоре, в другой более логически ясной форме познания, в философски-теологических, не отделимых в его время, да и теперь, друг от друга построениях.

Мы видим сейчас из дали трех столетий, какое из двух представлений Ньютона о реальности, о мире, было по существу наиболее глубоким: эмпирическое ли проникновение реальности научным наблюдением и связанное с ним и проверяемое опытом и наблюдением математически выраженное опытное знание, или

философское теологическое построение, которое Ньютон создавал, думая, что он этим путем ближе и глубже приблизился к пониманию реальности?

Сомнений быть не может. Первый путь был более глубоким и прямым, хотя, как мы это видим теперь, понимание Ньютоном им создаваемого не является нашим пониманием, пониманием науки XX столетия. Этим путем Ньютон стал тем человеком, который вскрыл перед наукой огромные *новые области научных фактов* и определил этим научную работу вплоть до нашего времени. Это его основное жизненно-историческое достижение.

Сейчас, далеко за пределами ему доступного, но по им проложенным путям, начинают вскрываться *новые области научных фактов* — создание текущего XX столетия.

Поэтому, когда вскрываются, как сейчас, на этой почве в геохимии радиоактивных элементов новые возможности создания новых областей эмпирических фактов и обобщений, как должен ученый стремиться ввести их в жизнь! — ибо он знает из прошлого, что этим путем несравнимо больше и глубже, чем философскими или научно-философскими построениями, проникает человек в неизвестное окружающее, увеличивает свое познание, расширяет свою жизненную мощь.

В геохимии радиоактивных элементов следующие новые области новых эмпирических фактов и связанных с ними эмпирических обобщений сейчас возникают. Их еще нет, но они зарождаются.

Это, во-первых, точное изучение *геологического времени*, пользуясь *недвижным* (случайным в том смысле, что он причинно не связан ни с каким явлением, характерным для солнечной системы) *эталоном времени*. Необходимо разложить кажущееся нам цельным разнообразие мира на реально существующую мозаичную во времени его структуру. Надо геологическое время выразить в неподвижных числовых единицах и установить его проявление в земной коре. Задача огромная: надо собрать миллионы неизвестных фактов и их обобщить. И, во-вторых, надо создать *радиоактивную карту* земной коры *на фоне геологической карты*. Надо выразить ее как в количественном учете рассеяния и концентраций радиоактивных атомов, так и в том тепловом эффекте, какой они производят своими сгущениями и разрежениями. Эта задача еще бóльшая и совсем не затронутая. Впервые в прошлом году становится на этот путь наш Радиевый институт.

И, наконец, задача еще бóльшая, бóльшая по количеству необходимых для этого, совсем отсутствующих, фактов и потребного для этого научного опыта. Надо количественно учесть то изменение, которое на фоне геологического времени производится α-излучениями, γ- и β-лучами в *химических* равновесиях нашей планеты — в ее поверхностных оболочках прежде всего. Надо найти и познать *радиохимию планеты*, часть новой области геологии — *радиогеологию*. Здесь, вероятно, ключ решения многих основных геологических проблем. Только став прочно в этих новых областях фактов, геохимия подойдет к выявлению «законов» земной коры и сможет научно проникнуть за ее пределы.

ПРИМЕЧАНИЯ, РАЗЪЯСНЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ

1. *E. Le Roy.* La pensée intuitive, II, p. 123. P., 1930: — «Couches hétérogenes de la réalité».

2. Р. Бошкович — иезуит и гражданин Дубровицкой республики. Не итальянец, как иногда утверждают и против чего он всегда протестовал. (*V. Varičak.* Matematicki rad Boscovićev, 1, p. XXV, Z., 1910—1912; *R. Boscovich.* Les éclipses. Trad. par l'abbe Béruel, p. IX, 1779). О Бошковиче существует огромная литература, сильно растущая в последнее время, так как его идеи сохраняют большой интерес до сих пор; они живы и сейчас. Основным источником должен считаться непрерывно продолжающийся ряд работ в изданиях Югославской академии в Загребе («Rad Jugoslav. Akademii», N 87, 88, 90, Z., 1887—1888): Zivot i ocjena djela R. Boškovica — работы *Ф. Рачкого, А. Торбара, V. Dvořak'a*; № 181—185, 190, 193 (Z., 1910—1913) — работы *V. Varičak'a*; ср. также № 225 (Z., 1917—1921) — работы проф. *Майцена.* № 230, 232 (Z., 1925—1926), 241 (Z., 1931) — работы *V. Varičak'a.* Здесь полно указана литература. Дополнительные указания литературы даны мною в прежних изданиях этой книги: см. *В. Вернадский.*— Geochemie in ausgew. Kapiteln, стр. 285, Z., 1930. Научной биографии Бошковича, к сожалению, еще нет. Интересный обзор своих научных работ дал сам Бошкович: *R. Boscovich.* Les éclipses, p. 532, P., 1779.

3. Он принял французское подданство в 1773 г. и несколько лет (1773—1782) провел в Париже в качестве академика и директора «Optique de la Marine». Иезуит, он имел многочисленных друзей и могущественных врагов (в том числе д'Аламбера). Интересно отметить совершенно противоположную оценку научного значения Бошковича в XIX и XX вв. Он, для нас один из величайших ученых, казался в 1841 г. крупному астроному Ф. Араго «личностью, к которой Лагранж и д'Аламбер относились с величайшим презрением» и «посредственным иностранцем» (*F. Arago.* Oeuvres complétes, II, p. 139—140, P., 1854). Интерес к Бошковичу идет, все повышаясь, с середины XIX в., в связи с ростом новой физики, но он никогда не прекращался и в предшествовавшее этому столетие.

4. *R. J. Boscovich.* Philosophiae naturalis theoria, Vienna, 1758. Был ряд изданий в XVIII в. В 1922 г. вышла перепечатка в Чикаго и в Лондоне (Open Court) с английским переводом *J. Child.* Первые зачатки этой теории были даны в 1748 г. (*V. Dvořak.* l. c., p. 479, 1887—1888). Бошкович дал разъяснения своей теории в примечаниях к латинской поэме о мироздании, которую написал его друг и единоплеменник, папский вельможа И. Стай (И. Стойкович): *J. Staj.* Philos. recentioris libri decem., III, p. 417, R., 1792. *L. Cermelj.* Boščovičev nauko materiiprostoru-času v luci relat teorii, p. 48, Ljubl., 1923.

5. *J. Playfair.* «Trans. of R. Edinb. Soc.», 5, III, p. 78, E., 1805. Геттон оказывал огромное влияние личными беседами. Печатать он стал к концу жизни (1788). Его сочинения читались и понимались современниками с трудом и только благодаря комментариям Плэйфера (*J. Playfair.* Illustrations of the Huttonian theory of the Earth, E., 1802; *Его же.* Collected Works, E., 1822) вошли в жизнь и оказали огромное влияние на геологическую мысль поколений. Плэйфер указывает, что сочинения Бошковича стали известны в Англии только около 1770 г. и могли быть доступны Геттону много позже того, как у него сложились научно-философские представления. Лучшей биографией его является биография Плэйфера (*J. Playfair.* «Trans. of R. Edinb. Soc.», 5, III, p. 39, E., 1805; перепечатана в его «Collected Works», IV, E., 1822, p. 33 и сл.). См. любопытные воспоминания о Геттоне Фергюсона (*O. Ferguson.* «Trans. of Edinb. Soc.», 5, III, p. 113 и сл., E.,

1805). О его значении в геологии см. *A. Geikie.* The Founders of geology, p. 150, L., 1897. Его физические и философские сочинения, насколько знаю, остались незамеченными и не оценены историками мысли. Они заслуживают внимания.

6. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», отд. мат. и ест., с. 519 и сл., Л., 1932.

7. В труде, который он закончил за несколько недель до своей смерти — «Kosmotheoros»,— Х. Гюйгенс высказывает свои самые сокровенные мысли о строении мира, являющиеся основой всей его научной работы. Два принципа огромной важности очень ясно в нем выражены: тождество материального состава и сил во всем космосе и понятие о жизни, как о чем-то, резко отличном от косной материи, и как о явлении космическом («Kosmotheoros», p. 17 и сл., Ed., 2, Fr. et L., 1704). Гюйгенс принял во внимание принцип Реди, значение коего он воспринял всецело («Res mirabilis atque ab omni aero incognita» — *C. Hugenius.* Opera varia, p. 689, 1724). «Космотеорос» не был должным образом оценен биографами Гюйгенса; см. несколько интересных замечаний у *F. Hoefer.*, Nouv. biogr. génér., 25, p. 676, P., 1861. Принцип единства состава материи и сил научно точно выражали еще до Гюйгенса Т. Браге (1546—1601) и Г. Галилей (1564—1642); см. *В. Вернадский.* Очерки и речи, II, с. 22, 1922. «Космотеорос» Гюйгенса был дважды издан в русском переводе — в 1717 и в 1724 гг. (перевод *И. В. Паузе* — «Книга мироздания»); см. *П. Пекарский.* История Акад. наук, I, с. XVI, XIX, П., 1870.

8. *W Huggins.* Scientific papers, p. 33, 486, 504, L., 1909; *W. Huggins.* L'analyse spectrale des corps terrestres, 1856. Trad. par. ab. Moigno, P., 1866.

9. *В. Вернадский.* Мысли о современном значении истории знаний. «Труды Ком. по ист. знаний Акад. наук», I, Л., 1927.

10. Значение Бойля в истории человечества только начинает выявляться. Лучшая биография его (Бёрча) написана в XVIII в. и, очевидно, не могла оценить его значения в истории нашего мышления. См. *T. Birch.* The life of the Hon. R. Boyle. L., 1744 (также в первом томе сочинений Бойля, им изданных); *R. Boulton.* Life of R. Boyle (в первом томе сочинений Р. Боултоном: *R. Boyle.* Theolog. Works, 1. L., 1715). Он интересуется Бойлем главным образом как теологом. *F. Masson.* R. Boyle. A biography, L., 1914 (оценивает Бойля с литературно-культурной точки зрения); *J. Fulton.* A biography of the Hon. R. Boyle, Oxf., 1932 («Proceed. of Oxf. bibliogr. Soc.», 1), основная работа для будущей биографии Бойля; дает литературу о нем. См. также *J. Fulton.* R. Boyle and his influence in the thought of the XVII cent., «Isis», 18, p. 78, Br., 1832. Характеристика Бойля, данная недавно *П. Вальденом* («Zeitschr. für angewandt. Chemie», 43, S. 199, 1930), возбуждает большие сомнения и едва ли правильна. Юнгиус, которого он выдвигает, не был экспериментатором.

11. В своих лекциях Руэлль касался «явлений природы» и растительного царства. Он думал, что химический анализ растений может заменить чисто ботанические методы в выработке классификации видов растений (*D. Diderot.* Oeuvres complètes, изд. 1. Assezas, VI, p. 407—408, P., 1875). Научной биографии Руэлля не существует; см. *F. Hoefer.* Histoire de la chimie, II, p. 386 и сл., P., 1843; *P. Cap.* Etudes biogr., I, p. 231 и сл., P., 1857. Очень возможно, что по отношению к растениям на него влияли многочисленные химические изыскания XVII и XVIII вв., связанные с резким различием химических продуктов, полученных из разных растений. Ср., например, интересное введение *Д. Додара* к коллективной (1676) работе Парижской академии (*D. Dodart.* Mémoires de l'Acad. R. des Sciences, 1666—1669, IV, p. 153 и сл., P., 1731).

12. *L. Lavoisier.* Traité de chimie (1787). Oeuvres, I, p. 325, P., 1868; Opuscules physiques et chimiques, ib. I, p. 445; Oeuvres, II, p. 870. P., 1872.

13. О значении Бюффона, очень часто недооцениваемого, см. *В. Вернадский.* Очерки и речи, II, с. 66, 69, 1922; *В. Вернадский.* История минералов земной коры, I, с. 12, 1924. Из более новой сверх указанной там литературы см. *L. Roule.* L'histoire de la nature vivante d'aprés l'oeuvre des grands naturalistes français. J. Buffon, P., 1925.

14. См. *В. Вернадский.* О значении трудов М. В. Ломоносова в минералогии и геологии. Ломоносовский сборник. Мат. для истории химии в России, М., 1901. В 1901 г. еще не было геохимии в нашем понимании и нельзя было рассматривать мысль Ломоносова с этой точки зрения.

15. Среди технологов, временами ярко подходивших к геохимическим проблемам, правильно будет вспомнить здесь И. В. Германна, человека неутомимой энергии и огромных знаний. Главную часть своей жизни (1782—1815) он провел в нашей стране; здесь влияла и складывалась его мысль. Это был горный деятель и академик. И. Ф. Германн (B. F. von Hermann, 1755—1815) родом из Штирии. Ему мы обязаны открытием Кузнецкого каменноугольного бассейна (1796) (*B. Hermann.* «Nova Acta Acad. Petrop.», 11, p. 372, P., 1798). Германн изъездил в многолетних экспедициях всю территорию тогдашней России и геохимические наблюдения рассеяны в его многочисленных трудах на немецком, русском и французском языках, имеющих интерес и сейчас. С геохимической точки зрения очень любопытна его книга «Естественная история меди», I, пер. с рукоп. И. Гаврилова. II., 1789. Здесь Германн является выразителем целого движения — охвата технологии отдельных химических элементов на почве изучения их нахождения в природе и их химических и физических свойств. О И. Ф. Германне см. *М. Цион.* Русск. биограф. словарь, Герберский — Гогенлоэ, с. 48 и сл., М., 1916; *Gümbel.* Allgemeine Deutsch. Biogr., 12, S. 215, L., 1880; *C. von Wurzbach.* Biogr. Lexic. d. Kais. Oesterreich, 8, S. 380, W., 1862; список его трудов см. *F. Sartori.* Oester. Tibur, S. 359 и сл., W., 1819 (мне был недоступен); «Вестник Акад. наук СССР», 6—7, 1931; 1, 1932.

16. О Г. Дэви см. *G. Cuvier.* Eloges histor. (Biblioth. classiques), p. 321; *R. Hunt.* Dictionary of nation biogr. 5, p. 637 и сл. L., 1908; *J. Gregory.* The scientific achievments of Sir Humphrey Davy, L., 1930. Любопытна для его мировоззрения его книжка, появившаяся незадолго до его смерти: *H. Davy.* Consolations in travel of the last days of a philosoph. L., 1851.

17. *M. Neuburger.* J. Reil, p. 22, 50, St., 1913; *H. Steffens.* J. S. Reil, Eine Denkschrift, Halle, 1815. Любопытны заметки Стеффенса в его автобиографии (Was ich erlebte, IV, p. 181, L., 1841). Очень характерна для Рейля программа, составленная им для основанного им журнала «Archiv f. Physiologie», 1, 1796. Рейль с чрезвычайной ясностью подчеркнул, что в основе всех явлений, происходящих в живых организмах, лежит их вещество. «Я буду искать основу всех проявлений тел животных, которые не находятся как причина и следствие в связи с представлениями о веществе животных, в первоначальном различии его элементов (Grundstoffe) и в их смеси и форме» (*J. C. Reil.* Von der Lebenskraft, Her. K. Sudhoff. S. 3 и 11, L., 1910). См. также замечания *H. Driesch.* Geschichte des Vitalismus, 2 Aufl., S. 94, L., 1922; *R. Benecke.* Leopoldina, 5, p. 120, H., 1929.

18. Полной, настоящей биографии Гумбольдта, отвечающей нашему о нем представлению в XX столетии, нет. Много материалов для суждения о его личности и духовной жизни находится в изданной большой переписке и в его собственных сочинениях. Естествознание первой половины XIX в. проникнуто его мыслью, и в истории идей этого времени мы встречаемся с ним на каждом шагу. Научная судьба Гумбольдта очень своеобразна. Этот человек поразительной трудоспособности, влияния на научную мысль и на научную организацию своего времени, необычайной широты интересов и знаний, мыслил, как Бюффон, «картинами природы», выражая их, однако, более точными цифрами. Начав все колоссальные работы: «Description d'un voyage aux pays equinaux» и «Kosmos» и включив туда множество драгоценнейших наблюдений, он не обработал их и не пошел по тем путям, какие перед ним открывались. Если бы он в своей научной работе шел иным путем, не обрабатывал бы в таком масштабе описаний путешествия, его достижения были бы иными. Гумбольдт был чрезвычайно близок к синтезу геохимических проблем. Сейчас еще и подробное описание его путешествий и его «Космос» заключают множество драгоценнейших указаний, далеко не охваченных современной наукой. Несмотря на то, что Гумбольдт считается основателем географии растений, его оценка в истории географии до сих пор не сделана. Фитосоциология, экология, явления,

связанные с биоценозами, могут быть во всех основных чертах прослежены в своих первых ярких проявлениях в его работах. См. *H. Bruhns.* Alex. von Humboldt, 1—3, L., 1872 (сборный труд); *A. Dove.* Allgem. Deutsch Biographie, 13, S. 358, L., 1881. Из русских: *А. Скребицкий.* «Вестник Европы», II, 1870—1871; *Д. Анучин.* А. фон Гумбольдт. М., 1915 (предисловие к переводу его «Средней Азии», 1). Мне кажется, оценка Гумбольдта Анучиным не дает о нем правильного представления. См. еще *В. Вернадский.* Очерки и речи, 2, с. 80, 81, 1922.

19. О Хладни см. *W. Bernhardt.* Dr. E. Chladni, Der Akustiker, Witt., 1856; *F. Kohlschütter.* E. F. Chladni, H., 1897. В его работах много автобиографических данных, особенно связанных с ходом его научной мысли. Ср. *E. F. Chladni.* Die Akustik, S. XIII и сл., L., 1802; *Его же.* Ueber Feuermeteore, S. 6 и сл.. 10 и сл., 320 и сл., W., 1819.

20. *E. Howard.* «Philos. Trans. of R. Soc.», p. 168 и сл., 1802; *Count de Bournon.* ib, p. 203.

21. См. его «Leçons de philosophie chimique», P., 1837 (переиздание — P., 1878); *J. Dumas et J. Boussingault.* Essai de statique chimique des êtres organ. P., 1841, 3 éd., P., 1842. *A. Hoffmann.* Zur Erinnerung an J. B. Dumas, B., 1885; *P. van Thieghem.* Notice sur la vie et les travaux de J. B. Dumas, P., 1912; *S. Kannizzaro,* «Bull. Soc. Chim.», 45, 130, 1884; *C. de Camberousse.* Le génie civil, 5, 409, p. 1884. Некрологи см.: «C. R. de l'Acad. de Sci.», 98, P., 1884 (p. 933 — *Rolland,* 934 — *Comte d'Haussonville,* 936 — *J. Bertand,* 940 — *J. Wurtz,* 944 — *Melsens*); *M. Maindron.* L'oeuvre de J. B. Dumas, P., 1886 (библ.); *E. Hjelt.* Berzelius — Liebig — Dumas, B., 1918; *W. Tilden.* Famous chemists, L., 1921; *J. Dumas.* La vie de J. B. Dumas, P., 1924.

22. Ср. особенно его «Economie rurale», I, 2 éd., P., 1851. «Agronomie, chimie agricole et phisiologie», 3 éd., I—VIII, P., 1886—1895 (перепечатка его статей; в 8-м томе биография, составленная *P. Déhérain*). Очень любопытны его воспоминания (недоконченные) — Mémoires, I—V, P., 1892—1901. См. еще некрологи «C. R.». 104, P., 1887 (p. 1339 — *T. Schlösing,* 1342 — *Troost,* 1345 — *Jansen*); *N. Pringsheim.* «Ber. Deutsch. Botan. Ges.», 5, S. IX, 1887; *A. Lacroix.* Notice historique sur J. B. Boussingault, P., 1926.

23. Его работы: «Boden kunde», 1—2, 2 Aufl., L., 1844 (1-е издан. в 1837 г.); «Von. d. Substanzen d. Ackerkrumme u. d. Untergrunds» («Erdmanns J. f. techn. und ökon. Chemie», 2—3, L., 1828). О его значении см. *В. Вернадский.* Очерки и речи, 2, с. 89, 1922.

24. Его идеи в работах: «Die Chemie in ihrer Anwendung auf d. Agricultur und Physiologie», Br., 1840 (9-е изд. Zöllner, Br., 1876, русск. издан. *П. Ильенкова.* М., 1870). Все его работы полны отражением его оригинальной личности. Важна его переписка. О нем см. *J. Kohut.* J. Liebig, L., 1904 (лит.); *J. Volhardt.* J. v. Liebig. L., 1909; *E. Hjelt.* Berzelius — Liebig — Dumas, L., 1918 («Samml. chem. u. techn. Vortr.»); *W. Ostwald.* Grosse Männer., 3—4 Aufl., L., 1910, S. 154 и сл.

25. Я оставляю здесь в стороне споры о приоритете или неправильные оценки современников (приоритеты Дюма — Либих — Шпренгель). Суд истории иначе оценил работу каждого, и эти четыре лица (еще Буссенго), каждый внесли достаточно в решение этих задач, работая разными путями и по существу независимо. Несомненно, независимо от них к тем же идеям в то же время приходили и другие, например, в 1838 г. бельгиец Ж. Морран — см. *J. Morren.* Notice sur Ch. Morren, Brux., p. 45, 1860.

26. О значеии Берцелиуса в минералогии см. *В. Вернадский.* О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. М., 1891. История минералов в земной коре, I, с. 6. Л., 1924; о нем также *Söderbaum.* Berzelius. 1—3, Stockh., 1929—1933; *J. Berzelius.* Själbiogr. Anteckningar. St., 1901.

27. Исторический очерк см. *В. Вернадский.* История минер. земной коры, 2, в. 1. Л., 1933.

28. *O. Erdmansdörfer.* Mineralogie einst und jetzt, p. 11, Heid., 1931; *В. Вернадский.* «Miner. u. Petrogr. Mitteilungen», 44, p. 169, 1933.

29. *C. Schönbein.* «Annal. Phys.», 45, p. 277—280). L., 1838; *Его же.* «Mitteilungen aus d. Reisebuche eines deutsch. Naturforsch S. 99, Bas., 1842. Это случайно найденные его высказывания. Надо пересмотреть его многолет-

ные журнальные статьи в южногерманских газетах и журналах: «Schwäbische Merkur», 1833—1848, «Allgemeine Zeitung», 1843, «Studtgardter Morgenblatt», № 76, 1838 и др.,— о их значении можно видеть из его писем.

30. *W. Kahlbaum und Schaar.* C. F. Schönbein, I—II, Bas., 1900—1901 (лит.). Издана его переписка с Фарадеем и Либихом; *E. Färber*, Buch. d. gross. Chemie, her. v. *G. Bugge.* 1, S. 458, L., 1929; *М. Блох.* Биогр. справочник, Выдающиеся химики XIX—XX вв., с. 660, Л., 1931 (лит.). См. очень яркую характеристику у *J. Piccard.* Verhandlungen d. naturf. Ges. in Basel. 12, S. 28 и сл. B., 1900 (приложение).

31. *Bence Jones.* Life and letters of M. Faraday, 2ed., L., 1870. Я не знаю сводки идей Фарадея о химическом элементе.

32. Mitteilungen aus dem Reisebuche eines deutsch. Naturf., S. 99, Bas., 1842.

33. *C. Bischoff.* Lehrb. d. chem. u phys. Geol., 1—2, Bonn, 1847—1855; английское издание, переработанное: Elements of chem. a. phys. Geol., 1854—1859; 2-е немецкое издание, 1—3, Bonn. 1863—1866, Suppl., B., 1871.

34. *Elie de Beaumont.* «Bull. d. 1 Soc. Géol. d. Fr.» (2), 4, p. 1249, P., 1846.

35. *J. Breithaupt.* Paragenesis d. Mineralien, Fr., 1849.

36. О К. Бишофе см. D. F., «Geological Magazine» 8, p. 45 и сл., L., 1871; *Gümbel.* Allgem. Deutsch. Biographie, 2, S. 665, L., 1875. Неправильную оценку, дающую крайне неполное понятие о его значении в науке, см. *P. Diergart.* Studien z. Geschichte d. Chemie Festgabe. E. v. Lippmann, her. *v. J. Ruska,* B., 1927, 1, 195. Очень интересны для биографии Бишофа предисловия к разным томам его многолетнего труда, дающие яркую картину его духовной эволюции и отражающие его личность: I., S. VII и сл., B., 1847; II, 1, S. 1 и сл., B., 1851 (Einleitung); II, 2, S. III и сл., B., 1855; I, S. V и сл., B., 1863 (Einleitung, S. 1—24). Бишоф охватывал огромный материал в непрерывном изменении своей личности, все время его обрабатывая и подходя к новым понятиям и обобщениям.

37. Об Эли де-Бомоне см. *C. S-te Claire Deville.* Coup d'oeuil histor. sur l'hist. de géol. et les travaux de Elie de Beaumont. P., 1878; *J. Bertrand.* Eloges academ., p. 97, P. 1890. Discours pron. aux funérales de Elie de Beaumont, P., 1874 (то же в «C. R. de l'Acad. des Sci.», vol. 79 — речи *J. Dumas, C. S-te Claire Deville, A. Daubrée, Laboulay.* Inauguration d'une statuê de Elie de Beaumont à: Caen, P., 1876 (изд. Instit. de France).

38. Один из самых крупных представителей вековой фрейбергской школы минералогии. Все его работы носят отпечаток очень оригинального ума и тонкого, точного наблюдателя. О нем — *Gümbel.* Allgemein. Deutsche Biogr., 3, 293, L., 1876; *F. v. Kobell.* «Sitz. Münch. Acad.», 4, 75, 1874.

39. Профессор в Ренне, оригинальный ученый. Он изучал химический состав растений и морской воды, распространение серебра, магматические процессы. См. *В. Вернадский.* Géochimie, p. 8. P., 1924.

40. Профессор в Лионе. См. *В. Вернадский.* Géochimie, p. 8. P., 1924.

41. W. Hennwood — точный и оригинальный исследователь металлических месторождений в Корнваллисе. См. *W. Hennwood.* Observations on metalliferous deposits, I—II, Pens., 1871.

42. *Д. И. Менделеев.* Основы химии, 2-е изд., П., 1868; 6-е изд. П., 1896 (перепечатаны в 1929 и 1932 гг.). Блестящие лекции Д. И. Менделеева в Петербургском университете остаются незабываемыми для немногих еще оставшихся в живых его слушателей. В них он еще больше, чем в книге, подчеркивал значение естественных природных процессов — земных и космических: химический элемент являлся в них не абстрактным, выделенным из космоса объектом, а представлялся облеченным плотью и кровью составной, неотделимой частью единого целого — планеты в космосе. Мне выпало счастье слушать его курс в 1881—1882 гг. во всегда переполненной большой 7-й аудитории университета. Сколько в это время рождалось мыслей и заключений, нередко шедших совсем не туда, куда вела логическая мысль лектора, действовавшего на нас всей своей личностью и своим ярким красочным обликом.

43. *G. Kirchhoff und R. Bunsen.* «Annalen d. Phys. u. Chemie», 110 и 111, L., 1860—1861. Р. Бунзен был не только крупным химиком; он был минералогом, вдумывавшимся в химические проблемы планеты. Он много дал для химии вулканизма и петрогенеза. Проблемы геохимии были ему очень близки. См. *R. Bunsen.* Gesammelte Schriften, I—III, L., 1904.

44. См. *В. Вернадский.* Материалы для спектроскопии земной коры, Избр. соч., т. I, М., 1954, с. 486; О рассеянии химических элементов. Там же, с. 519.

45. См. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 1926, с. 215; *В. Хлопин и М. Пасвик-Хлопина.* «Bull. Soc. Chim. de Paris», 51, p. 1227, P., 1932; *E. Wagner, K. Heller.* «Zeitschr. f. allgem. u. anorg. Chem.» 200, L., 1932.

46. *J. Pratt.* «Philos. Trans. of R. Soc.», 145, p. 53, L., 1855; *G. Airy.* ib., 101; *G. Dutton.* «Bulletin of phil. Soc. of Washington», 2, 51, 1889. Об истории этой проблемы и соответствующей литературе: см. *A. Born.* Isostasie und Schweremessung, S. 2, B., 1923; *W. Bowie.* Travaux de I Sect. de Géodésie. de l'Union Intern., 4, M., 1927. *W. Bowie.* Isostasy. N. Y., 1927.

47. *F. Clarke.* Data of geochemistry, W., 1908; 5-е изд., W., 1924. О Кларке см. «Nature», 128, p. 214, L., 1931; *W. Schaller.* «Americ. Mineralogist», 16, 405, Men., 1931.

48. *F. Clarke.* The evolution of matter. W., 1924 («Prof. papers of U. S. Geol. Survey»). Первая работа, здесь перепечатанная, была напечатана в 1873 г. в «Popular Science Monthly».

49. При огромном достоинстве этой книги нельзя не отметить несколько бросающихся в глаза пропусков, которые особенно резко выявляются в последних изданиях книги. Кларк не учел в достаточной степени роста знания с 1908 по 1924 г. Так, в книге совсем не приняты Кларком данные о почвах — огромнейший и ценнейший материал, без которого не могут быть правильно учтены данные о составе морской и речной воды, тщательно отмеченные Кларком. Совершенно остался в стороне сероводород, геохимическая роль которого огромна. Не принят во внимание состав живого вещества, помимо скелетной части. Наконец, несомненно, литература военного и послевоенного времени — не американская — указана очень неполно.

49а. Главные работы С. Гента перепечатаны в его «Chemical and geological essays», N. Y., 1875, 4-е изд., 1891. «Mineral physiology a. physiography», 1886; 2-е изд. 1890. Биографический очерк и библиографию см. *F. Adams.* Biogr. mem. of T. Sterry Hunt, W., 1932 («Biograph. Mem. of Nat. Acad. of Sci.», XV).

50. *F. Clarke and H. Washington.* The composition of the Earth's crust, W., 1924 («Prof. papers of U. S. Geol. Survey», 127). Первая работа в 1889 г.: *F. Clarke.* «Bull. of philos. Soc. of Washington», XI, p. 111, W., 1889. Об исчислениях Фохта и также моих см. *В. Вернадский.* Опыт. опис. минер., I, с. 121, 741, II., 1908—1914; История минералов земной коры, I, с. 41. Л., 1925—1927.

51. *А. Ферсман.* Химические элементы Земли и космоса. Л., 1924.

52. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926, изд. исправленное и дополненное на фр. яз.: La biosphére, P., 1929.

52а. См. исторические указания о росте геохимической мысли в России и об условиях работы в Московском университете: *В. Вернадский.* Геохимия в Союзе, «Наука и техника СССР, 1917—1927», I, с. 242 и сл., М.-Л., 1927.

53. О связи этого направления с научной работой и мыслью Бюффона см. *В. Вернадский.* История минералов земной коры, I, 12—13, 1925.

54. Если позволено мне будет здесь дать несколько личных воспоминаний, я не могу не вспомнить той творческой работы, которую в моей молодости я пережил в кругу молодежи, группировавшейся в Минералогическом кабинете Петербургского университета вокруг моего учителя В. В. Докучаева. В. В. Докучаеву пришлось читать минералогию и кристаллографию, хотя научный интерес его шел в другом направлении. В это время он все силы своего большого ума и большой воли направил в сторону почвоведения, где значение его личности и данного им направления живо до сих пор. Благодаря почвоведению интерес к генезису минералов был у Доку-

чаева очень силен, и это отражалось на его лекциях и на тех беседах, которые велись среди молодой и талантливой окружавшей его молодежи. Труды К. Бишофа оказали большое влияние в этой среде и тщательно здесь изучались. Пробудившийся у меня здесь интерес к этим вопросам встретил у В. В. Докучаева активное сочувствие. По его настоянию появилась и моя статья о генезисе минералов в Энциклопедическом словаре Брокгауза, отражавшая интересы того времени. См. мою статью о В. В. Докучаеве: *В. Вернадский.* Очерки и речи, II, 1922.

55. Работы, связанные с геохимией, *В. И. Вернадского:* Лекции описательной минералогии, I, М., 1899. Опыт описательной минералогии I, II, 1908—1914; II, Л., 1918—1922. Минералогия, I, М., 1910; II, М., 1912 (3-е изд.). Заметки о распростр. хим. элем. в земной коре, I—VII («Изв. Акад. наук», 1909—1916). О цезии в полевых шпатах, (там же, 1909). К вопросу о распространении скандия (там же, 1908). Парагенезис химических элементов в земной коре (Дневник XII съезда русских естеств. и врачей, М., 1909—1910, Очерки и речи, I, 1922). О необходимости исследования радиоактивных минералов России, 3-е изд., П., 1914 (I-е изд., 1910). Титан в почвах («Почвоведение», 1910). Задачи дня в области радия («Изв. Акад. наук», II., 1911, Очерки и речи, I, 1922). О воробьевите и химич. структуре берилов («Тр. Геол. музея Акад. наук», 1908). О рубидиевых и цезиевых полевых шпатах («Изв. Акад. наук», 1911). О газовом обмене земной коры («Изв. Акад. наук», 1912, Очерки и речи, I, 1922). Радиоактивные руды в земной коре («Временник Общ. им. Леденцова», М., 1912). К вопросу о химич. составе почв («Почвоведение», 1913). Sur la microcline à rubidium («Bull. Soc. Minér. Fr.», 1913). Краткий отчет о ходе исследования радиоактивных месторождений («Изв. Акад. наук», 1914). Материалы по спектроскопии земной коры, I—II («Изв. Акад. наук», 1914—1915, второй — с *Б. А. Линденером*). О радиоактивных химических элементах в земной коре («Практич. медицина» за 1915 г.). О необходимости срочного исследования руд редких платиновых металлов («Отчеты о деят. Комиссии по изуч. ест. произв. сил», № 5, 1916). Об использовании химич. элементов в России («Русская мысль», 1916). О простых соотношениях некоторых природных газов, выведенных Муре («Изв. Акад. наук», с. 1249, 1916, Очерки и речи, I, 1922). Записка об изучении живого вещества с геохимической точки зрения («Изв. Акад. наук», т. 15, 1921, с. 120). О задачах геохимического исследования Азовского моря и его бассейна (там же, с. 99). О геохимическом анализе почв («Бюллетень III Всероссийского съезда почвоведов в Москве», 1921, № 3—4, М., 1921). Начало и вечность жизни. П., 1922. Химический состав живого вещества, П., 1922. Химические элементы и механизм земной коры («Природа», № 3—5, 1922). Живое вещество и химия моря, Пг., 1923. Ход жизни в биосфере («Природа», № 10—12, 1925). История минералов земной коры, I, Л., 1925—1927; История природных вод, Л., 1933. Определение геохимической энергии однолетних цветковых растений, Л., 1926. Размножение организмов и его значение в механизме биосферы, I—II («Изв. Акад. наук», № 9, 1926). Очередная задача в изучении естественных производительных сил («Научный работник», № 7—8, 1926). Изотопы и живое вещество («Докл. АН СССР», 1926, дек., с. 215). Биосфера, Л., 1926 (франц. изд., 1929). О рассеянии химич. элементов (Отчет Акад. наук за 1926 г. I, 1927). Новые задачи в химии жизни («Тр. Бальнеолог. ин-та Кавк. мин. вод», 1927, в. 5). Бактериофаг и скорость передачи жизни в биосфере («Природа», № 6, 1927). Геохимия в Союзе («Наука и техника СССР», т. I, М.— Л., 1927). Эволюция видов и живое вещество («Природа», № 3, 1928). Об элементах редких земель в массивных горных породах («Докл. АН СССР», № 2, 1929). О концентрации радия живыми организмами (там же). О геохимических постоянных культурных растений (там же). Considérations générales sur la composition chimique de la matiére vivante, («Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР», I, 1930). О классификации и химическом составе природных вод («Природа», № 9, 1929). Изучение явлений жизни и новая физика («Изв. Акад. наук», 7 серия, № 3, 1931). О биогеохимическом изучении явлений жизни («Докл. АН СССР», № 6, 1931). О влиянии живых организмов на изотопические смеси элементов (там же). О хи-

мическом элементарном составе рясок, как видовом признаке (там же). Об условиях появления жизни на Земле («Изв. Акад. наук», 7 серия, № 3, 1931), на франц. языке — «Revue général des sciences», № 43, 1932). Классификация природных газов («Природные газы», № 2, Л., 1931). О поле устойчивости жидкой углекислоты в биосфере («Докл. АН СССР», № 11, 1931). Пластовые воды биосферы и стратосферы («Социал. реконструкция и наука», № 2, 1932). Об исследовании на радий нефтяных месторождений Союза («Докл. АН СССР, № 3, 1932) (*с В. Г. Хлопиным*). Проблема времени в современной науке («Изв. Акад. наук», 7 серия, № 4, 1932). Торий или мезоторий в морской воде («Природа», 5, с. 413, 1932). Die Radioactivitat und die neue Probleme d. Geology («Zeitschr. f. Electroch.», 38, S. 519, 1932). Radium und Mesothoriumhaltige Gewässer (вместе с *В. Г. Хлопиным*), там же, с. 527). Stability of the Liquid Carbon Dioxide in the Ocean («Nature», v. 130, S. 607, 1932). Geochemie und Ozeanographie («Miner. Petrogr. Mitteilungen», 44, p. 168, 1933). Биогеохимия и ее значение для изучения биосферы (Л., 1932). Об изучении космической пыли («Мироведение», № 5, с. 32, М., 1932).

56. Напечатаны частью в «Природе» в 1914 г.

57. Работы *А. Е. Ферсмана*, имеющие отношение к геохимии: Количественный состав земной коры в проц. числе атомов («Изв. Акад. наук», 1912), Геохимия и рудное дело («Уральский техник», 1913). К вопросу о генезисе минералов и их взаимных соотношениях («Труды СПб. общ. ест.», 43, 255, 1912). Новые пути минералогии («Русская мысль», 2, 32, М., 1912). Явления диффузии в земной коре («Природа», № 7—8, 1913). Исследования в области магнез. силикатов («Изв. Акад. наук», 2, 32, 430 с., 1913). Химическая жизнь Крыма в ее прошлом и настоящем («Записки Крымск. общ. ест.», 4, 1914). Химическая жизнь земной коры («Природа», № 1—3, 1914). Соединения переменного состава в земной коре (Сб. в честь 25-летия научн. деят. В. И. Вернадского, М., 1914). К минералогии каменноугольных отложений Боровичей («Изв. Акад. наук.», № 5, 1915). Материалы к исследов. магнезиальных силикатов («Тр. Минералог. музея Акад. наук», 7, с. 205, 1916). Отчет по командировке на добычу бора, иода и серы в Керченско-Таманском районе («Отчеты КЕПС», 7, с. 128, 1917). К исследованию озер юга России (с *Н. Ефремовым и Г. Уразовым*. «Матер. КЕПС», № 28, 1919). Пути к науке будущего, Л., 1922. Причина распространения некоторых элементов («Природа», № 6—7, с. 102, 1922). Парагенезис минералов Мурзинки (там же, 1922). Геохимия России I, П., 1922. Об одной закономерности распределения хим. элементов («Докл. АН СССР», 1923). Химические элементы Земли и космоса, Л., 1923. Химия мироздания, П., 1923. К вопросу о содержании редких земель в апатитах («Докл. АН СССР», 42, 1924). Ueber die Natur d. Pegmatitbildung (там же, с. 59). О характере гиперогенных процессов в местностях с пустынным климатом (там же, с. 97). Задачи геохимии и Минералог. музей Акад. наук («Природа», № 7—9, с. 65, 1925). О возрасте урановых минералов в пегматитовых жилах («Изв. Акад. наук», с. 775, 1926). Химические проблемы промышленности, Л., 1924. Драгоценные и цветные камни, II, 1925 (миграция элементов в пегмат. жилах). Тюямуюнское месторождение радиевых руд в Фергане, (М., 1925). Геохимич. проблемы серных бугров в пустыне Каракумы (с *Д. И. Щербаковым*, «Матер. КЕПС», 59, 1926). Процессы замещения в гранитных пегматитах («Докл. АН СССР», 1926). Монголо-охотский металлич. пояс («Поверхность и недра», 1926). К морфологии и геохимии Тюя-Муюна («Труды по изучению радия», III. Л., 1927). Строение и состав Земли («Научное слово», 6—7, М., 1928). К химическому составу Земли и метеоритов («Докл. Акад. наук, 203, 1928). L'histoire de l'atome dans l'écorce terrestre, Scien., 1927). Die Migration d. chem. Elemente in der Erdrinde («Die Natur — wissenschaft in Soviet U.», B., 1929). Проблемы нерудных ископаемых, (М., 1929). История атома в истории Земли («Природа», 4, с. 293, 1929). Geochemische Migration der Elemente, Halle, 1930. Законы эволюции и химии земной коры («Природа», 3, с. 217, 1930). Геохимические проблемы Союза («Тр. СОПС АН СССР», II, 1931). Геохимия дуги Хибинских тундр («Докл. Акад. наук», А., 367, 1931). О новой закономерности гранитных пегматитов (там же, 115,

1931). К геохимии золота (там же, 193). Геохимические проблемы Сибири, М.— Л., 1931. Ueber d. geochem. genetische Klassification d. Granitpegmatite («Min. Petr. Mitt.», 41, S. 64, 1931). Geochem. Diagram («N. J. f. mineralogie», 64, 663, 1931). Zur Geochemie d. Gatnitpegmatite («Min. Petr. Mitt.», 41, 200, 1931). Пегматиты, их изучение и практическое значение, 1, Л., 1931, 2-е изд., 1932. Периодический закон химических элементов («Докл. АН СССР», 261, 1932. Сравнительные очерки геохимии Хибинского и Монча комплексов (там же, 133). Перспективы распространения полезных ископаемых территории Союза, Л., 1932. Геохимия, т. I—IV, 1934—1939.

58. Работы *Я. В. Самойлова*: Месторождения тяжелого шпата Костромской губернии («Изв. Акад. наук», 1910). О сульфате бария в теле животных. К минералогии фосфорных месторождений («Труды Ком. иссл. фосф.», 1911—1914). О распространении оксфордо-секванских баритов («Изв. Акад. наук», 1912). К вопросу о генезисе некоторых минералов осадочн. пород («Материалы познания строения России», 1913). Palaeophysiology («Miner. Magazine», 1917). К вопросу о перемещении кремнезема («Записки геол. отд. Общ. любит. ест.», 1917). Биолиты как орудие постижения жизни прежних геол. эпох («Природа», 1921). Химический состав цехштейн. моря («Изв. Акад. наук», 1921). Железо-марганцевые желваки со дна Черн., Балт. и Баренц. морей (с А. Титовым, «Труды геол. и минер. муз. Акад. Наук», 1922). Palaeophosiologie und ihre Geolog. Bedeutung («Zeitschr. Geol. Ges.», 1922). Очередные работы в обл. изуч. осадочных пород («Тр. Инст. прикл. минералогии», 1923). Эволюция минер. состава скелетов орган. Изучение известняков с палеофизиолог. точки зрения («Изв. Моск. отд. Геол. ком.», I, 1923). Задача изучения соврем. осадков морского дна («Почвоведение», 1924). Минерал. состав скелетов беспозвон. Баренц. и Карск. морей (с *К. Ф. Терентьевой*, «Тр. Инст. прикл. минералогии», 1924). Les biolithes («Comp. Rendus du Congrès Gèolog. Intern.», 1924). Отложения кремнезема органогенного происхождения — кремнеземные биолиты (с *Е. В. Рожковой*, «Тр. Инст. прикл. минералогии», 1925). О сероводороде и каменноугольных известняках Донецк. бассейна (с *В. Зильберминцем*, «Тр. Исследов. Инст. минер. и петрогр.», I, 1925). Биолиты, Л., 1929 (Сборник статей с биографией и указателем литературы).

59. *В. Вернадский*. Очерки и речи, I, с. 59 и сл., 1922.

60. Главные работы *Де Лонэ*: Traité de gîtes metallifères, I—III, P., 1913. La géologie et les richesses minéral., P., 1911. «La science géologique», 2 éd., P., 1912.

61. *A. Stelzener und A. Bergeat*. Die Erzlagerstätten, I—II, 1904—1906. A. Bergeat, ученик А. Штельцнера, обработал материал и развил идеи талантливого исследователя А. Штельцнера, что Штельцнеру помешала сделать смерть.

62. Из многочисленных работ И. Фохта можно отметить: Gesätze d. Mineralbildung in Schmelzen («Archiv f. Mat. Nat.», 13—14, 1889—1890). Studier over Slager («Bih. Acad. Stockholm. G.», 1884). Die Silicatschmelzlösungen («Vidensk. Selsk. Skrifter Christ.», 1903—1904). Die Sulfidsilikatlösung (там же, 1918). Beitr. z. genet. Classific. d. durch magmat. differ. u. durch pneumatol. enstch. Erzforkom. («Zeitschr. f. prakt. Geol.», 1894—1895). Norske Erstforekomster. Kr., 1884. The physical chemistry of the magmat. differ. of ign. rocks, I—III, Chr., 1924—1929. Problems of the geology of ore deposits («Trans. Amer. Instit. Miner. Eng.», 1901). Ср. «Zeitschr. f. prakt. Geol.», 225, 1898; 10, 1899; 223, 1906.

63. *C. van Hise*. A treatise on metamorphism, W., 1904.

64. *V Lindgren*. Mineral deposits, L., 1933.

65. Ср. мои статьи: «Природа», 1928, с. 25 и сл., «Наука и техника СССР в первое десятилетие», изд. «Работник просвещения», Л., 1927.

66. *В. Брёггер* (родился в 1851 г.), ученик Т. Чьерульфа (*T. Kjerulf*, 1825—1888), несмотря на свои 83 года, неуклонно и плодотворно работает до сих пор. Из его многочисленных превосходных работ в данном аспекте имеют особое значение: *W. Brögger*. Eruptive Gesteine d. Kristiania gebeit («Vidensk. selsk. Skrifter.», 1894—1897). Die Mineralien der Sienitpegmatitgänge der Südnor — wegischen Augit und Nephelinsienite, L., 1890 («Zeitschr.

f. Crystal.», 16, весь том: основное сочинение, сохранившее свое значение до сих пор). Die Mineralien d. Südnorwegischen Granit — pegmatitgänge, I. Chr., 1906, II, Chr., 1922 («Videnskr. Selsk skrifter»). Die Eruptivgesteine d. Kristianiagebiet, I, 1894, O — IV, Kr., 1921.

67. Из многочисленных работ В. Гольдшмидта надо отметить: Kontaktmetamorphosen in Kristianiagebiet («Videns. Selsk. Skrifter», Chr., 1911). Der Stoffwecksel d. Erde («Electrochem. Zeitschr», 28, 1922). Geochem. Verteilungsgesätze d. chem. Elem., I—VIII («Videnskr. Selsk. Skrifter», Chr., 1922—1938) (основная работа). Ueber. r. Raumerfüllung d. Atome (Ionen) in Krystallen und über d. Wesen. d. Lithosphaere («N. Y. f. Min.», B., B. 57, A., L., 1928). Ueber. Atomabstände in Metallen («Z. physik. Ch.», 133, L., 1928). Krystallchemie und Roentgenforschung («Ergebr. d. techn. Roentgenkunde», 2, 1931). Krystallkemi, St., 1929 («Kosmos», 7). Kristallchemie («Fortschr. d. Miner.», 15, 1931). Elemente und Minerale pegmat. Gesteine («Nachr. Ges. Gött.», 1930). Krystallstructure and chemical. constitution («Trans. Faraday Soc.», 25, 1929). О геохимии германия (с *C. Peters*, «Nachr. Ges. Gött.», 1930, 1931, 1933, «Zeitschr. physik. Chem.», 146, 1930), галлия (с *C. Peters*. «Nachr. Ges. Gött.», 1931), скандия (там же), бора (там же, 1932). Geochem. Betrachtungen («Fortschr. d. Miner.», 17, 37, 1932). Zur Geochimie der Edelmetalle (с *C. Peters*. «Nachr. Ges. Gött.», 377, 1932). Die Natur — gesch. d. Eisenfamilie («Stahl und Eisen», 18, 1929). Kristallochemie u. ihre Bedeutung f. d. techn. Stoffkunde («Metallwirtschaft», 173, 1928). Zur Geochimie d. Alkalimetalle (с *H. Berman, H. Hauptmann, C. Peters*. «Nachr. Ges. Gött.», 1933). Geochimie («Handwört d. Naturwiss.», 2, Aufl, III, 1933).

68. Об изучении геохимических проблем во Франции (и литературу) см. мое французское издание: La Géochimie, p. 6, P., 1924. По истории геохимии — замечания *А. Е. Ферсмана*. Химические элементы Земли и космоса, с. 151, Л., 1923. Из новых обзоров о задачах геохимии см. *V. M. Goldschmidt*. Beiträge zur Géophysik, 1926; *J. Durand*. Bulletin de la Soc. Chim. de France, 39, p. 5, P., 1926; *В. Вернадский*. О рассеянии химических элементов, Л., 1927 (отчет Акад. наук): *G. Berg u. F. Behrend*. Chemische Geologie, St., 1927; *E. Herlinger*. Fortschr. d. Min., Krystall. u. Petrogr., 12, 1927; *P. Niggli*. Fennia, 50, № 1, 1928 («Sederholm.— Festband»); *А. Ферсман*. «Научное слово», № 6—7, М., 1928; *А. Ферсман*, Геохимия, I. Л., 1934. Его я не мог здесь использовать.

69. «Труды Биогеохим. лаборатории Академии наук», I—IX, 1949. Ср. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

69а. *В. Вернадский*. Геохимия в Союзе («Наука и техника СССР», 1917—1927», I, с. 247, М., 1927).

70. *W Harkins*, «Nature», 1933.

71. Ср. астрономические соображения: *J. Jeans*. «Nature», 118, p. 33, L., 1926 (Append.); *L. de Launay*. «C. R.», 183, p. 1318, P., 1926; *R. Swinne*. Mitteilungen d. Zentral. Siemens und Halske, 10, B., S. 14, 1931.

72. Я принял во внимание критическую сводку О. Гана (*O. Hahn*. «Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.», 66, S. 3 и сл., B., 1933) и общепринятые изотопы радиоактивного распада U — Th — Ac.

73. Может быть, больше 1000 км (северное сияние).

74. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, с. 121, 740, II., 1908—1914.

75. В этой таблице положение химических элементов, начиная с IV декады, может значительно измениться по мере лучшего изучения земной коры. Все изменения до сих пор в подавляющем большинстве случаев приводили к увеличению припятой массы элементов. Для декад IV — XIII мы имеем положения элементов минимальные, а не максимальные. Редкие земли, бериллий и галлий, вероятно, сильно поднимутся. Галлий — если подтвердится окончательно его постоянное нахождение с алюминием,— должен быть перенесен в VII, может быть даже VI декаду. Ср. *J. Bardet et A. Tschakirian*. Traité de chimie minér publ. par J. Pascal, 1, P., p. 437, 1932.

76. *W. Phillips*. An Elementary introduction to the knowledge of Minerals, 2 ed., P. XLIX, LX, LXXIII, LXXIX, LXXXII, L., 1819 (1-е издание в 1815 г.). *W. Phillips*. Outlines of geology, p. 40, L., 1826.

77. *J. Phillips.* A guide to geology, 3ed., p. 8, L., 1836.

78. *H. de la Bèche.* Researches in theoretical geology, p. 7, L., 1834.

79. *Elie de Beaumont.* «Bull. d. la Soc. Geol. d. France» (2), 4, p. 1251, P., 1846.

80. *A. Daubrée.* «Bull. de la Soc. Géol. de France» (2), 28, p. 332, P., 1871.

81. *F. Clarke.* «Bull. of philos. Soc. of Washington», p., 131, W., 1889; Data of Geochemistry, 5-th ed., P. 22 и сл., W., 1924; *F. Clarke a. H. Washington.* «Proceedings of national. Acad. of Sc.», 8, p. 110, W., 1922; *F. Clarke a. H. Washington.* The Chemistry of the Earth's crust, W., 1924 («Prof. Paper U. S. Geol. Survey).

82. *J. H. Vogt*, «Zeitschr. f. prakt. Geol.» B., S. 225 и сл., 1898, S. 10, 1899, S. 223, 1903.

83. Более новые исчисления см. *А. Ферсман*, Хим. элементы Земли и космоса, П., 1923 (принимает во внимание изотопы); «Научное слово», № 6—7, 1928; *В. Вернадский*, История минералов земной коры, I, с. 41, III, Л., 1925—1927. Новые исчисления Кларка и Вашингтона (1924) здесь приняты во внимание, поскольку это казалось правильным; замечания см. там же, стр. III—IV; ср. *G. Berg u. F. Behrendt*, Chem. Geologie, 1927; *P. Niggli*, Fennia, 50, 6, W. Hells., 1928; *J. u. W. Noddack*, Die Naturwissenschaften, 18, S. 758—759, B., 1930. В последнее время начинают собираться точные данные для отдельных элементов — так, см. для Be, B, Sc, Ge, Ga — работы В. Гольдшмидта и его сотрудников (прим. 67), для Bo — *H. Washington.* «Amer. Mineral.», 16, 41, 1931; для Nb, Ta — *G. Hevesy, E. Alexander u. K. Würstlin.* «Zeit. f. anorg. Ch.», 194, S. 316, 1930; для Pb — *G. Hevesy.* «Fortschr. d. Mineral.», 6, 147, B., 1932.

84. *G. Oddo.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 87, 266, 1914. «Gas. Chim. Ital.», 63, K., 1933, 355 и сл.

85. *W. Harkins*, «J. of Americ. Chem. Soc.», 39, 859, ib., 41, 1920; «Philosoph. Magazine», 42, 386, 1921.

86. Об этом см. *A. Paneth u. J. Hevesy.* Lehrbuch d. Radioactivitie., 2 Aufl., 107, 177, L., 1931 (считают доказанным). Ср. указания на разные правильности в связи с периодической системой и со строением ядра: *F. Aston.* «Nature», p. 293, L., 1924; *E. Rutherford.* «Philos. Magazine», 4, 22, 1927; *Sonder.* «Zeitschr. f. Kryst.», 57, S. 611, L., 1923; *P. Niggli.* Fennia, 50, № 6, H., 1928; *А. Ферсман.* «Научное слово», М., 1930. Как в указанных раньше работах Гаркинса, так и в этих исканиях вопрос распространения элементов связывается с их строением из протонов и т. п. Область этих явлений, в таком ее аспекте, оставлена мною здесь в стороне, так как точных данных для суждения еще не достаточно.

87. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926.

88. *В. Вернадский.* Об изучении космической пыли («Мироведение», № 5, с. 34, 1932.

89. *V M. Goldschmidt.* «Neues Jahrbuch f. Miner.», Beil, B., 57, Abt. A., p. 1128, L., 1928.

90. *В. Вернадский.* Биосфера, с. 19, Л., 1926.

91. Я оставляю в стороне — ввиду малой исследованности — рассмотрение очень общего свойства химических элементов — их изотопических смесей, т. е. сложного их атомного состава. В тех крупных делениях, которые мною здесь выводятся, мне кажется, это можно сделать безопасно.

92. Классификация была впервые напечатана в журнале «Природа» 3—5, с. 31 и сл., 1922.

93. Количество редких земель, вероятно, должно быть значительно увеличено. В табл. 2 возможно, что церий и лантан передвинутся на одну декаду. Новейшее обсуждение этого вопроса см. *J.* и *W. Noddack* «Die Naturwissenschaften», 18, S. 759, 1930, они дают $7{,}5 \cdot 10^{-3}$%.

94. *C. Moureu.* «J. de Chim. physique», 11, p. 139, P., 1913.

95. Недавно фон Гевеши указал на выделение α-частиц атомами самария (*H. Hevesy u. Pahl.* «Nature», 1932, 1933. Для бериллия см. *Lange a. Raitt.* «Physic. Review», 43, p. 585, 1933; *Rayleigh.* «Nature», 131, p. 724, 1933).

96. О гидратах Kr, Ar, Xe ср. *G. Tammann u. G. Krige.* «Z. anorg. Chem.», 146, 17, 1925. Общую сводку о соединениях благородных газов см. *C. Lapp.* «Revue génér. des Sc.», 37, 305, 1927; *F. Struwe, R. Johow u. E. Prietsch.* Gmelin's Hdb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., 1, S. 225, L. 1926 *J. Mellor.* «Treat. on anorg. chem.», 7, 941, L., 1927.

97. *В. Хлопин.* «Докл. Акад. наук», 1931; *Его же.* Природные газы, II, Л., 1932, с. 61 и сл.; *Б. А. Никитин.* Исследования по химии инертных газов, «Докл. Акад. наук», 24—564, 25—567, 1939.

98. О понятии структуры (организованности) биосферы см. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934, с. 12.

99. *В. Вернадский.* Опыт описательной минералогии, I, с. 232, 262, II., 1908—1914.

100. *В. Вернадский.* Там же, с. 231, 1914.

101. Например, *J. Priestley.* Experiments and ofservations on different kinds of air, 1, 2ed., p. 268—269, L., 1775. О значении Лавуазье см. *J. Dumas.* Leçons sur la philos. chimique, p. 183, 190; P., 1887; Leçons de la chimie, p. 292, P., 1860 («Soc. Chim. de Paris»).

102. *J. Pringle.* Discource on the different kinds of air, p. 24—25, L., 1779.

103. *J. Dumas et J. Boussingault.* Essai de statique chimique des êtres organisée, 3 ed., P., 1884.

104. *C. Buschof.* Lehrbuch der chem. und physische Geologie, I—II, Br., 1847—1855, 2 Aufl., 1863—1871; Populäre Briefe, I—II, Br., 1848—1849; *J. von Liebig.* Chem. Briefe, Br., 1844, 6 Aufl., 1877; *C. Mohr.* Geschichte d. Erde, L., 1866, 2 Aufl., 1875. О циклических процессах химических элементов в земной коре см. *A. Lotka.* Elements of physical biology, p. 180 и сл., Balt., 1925. Их ясно понимал еще раньше Е. Снядецкий.

105. Новейшая сводка у *J. Bardet et A. Tschakirian.* Traité de chimie miner. Publ. par *J. Pascal.* 1, p. 436, P., 1932. О слюдах доклад С. А. Боровика в Ломоносовском институте Акад. наук в 1933 г.

106. См. *В. Вернадский.* «Природа», П., с. 30—39, 1922. Отдельные атомы могут обладать движением и как бы дистиллировать в космическое пространство. Если такой процесс действительно происходит, то, может быть, нечетные атомы будут в действительности преобладать в космическом пространстве, и преобладание в космосе четных атомов может оказаться кажущимся. Интересно отметить в связи с этим сходство химического состава поверхностных областей Земли, Солнца и звезд. *В. Вернадский.* Биосфера, 1926, 13.

107. *G. von Hevesy und Pahl.* «Nature», 130, 4, 1932, 131, 1933 *F. Joliot.* «C. R.», 196, 1933; *Lange und Raitt.* «Physic. Review», 43, 585, 1933; *Rayleigh.* «Nature», 131, 124, L., 1933. Любопытное совпадение, указывающее на состояние нашей научной мысли. Я изложил в ноябре 1932 г. на I Всесоюзной конференции по радиоактивности соображения — с точки зрения радиоактивности — заставляющие обратить внимание на эту группу. Работа Гевеши и Паля появилась в декабре 1933 г.

108. Лантан — № 57 — иногда отделяется, с теоретической точки зрения, от этой группы. См. *A. Dauvillier et L. de Broglie.* «C. R. de l'Acad. d. Sc.», 173, p. 617, P., 1921 («J. Phys. et Radium», 5, p. 17, P., 1924). Это отделение лантана имеет выражение и в периодической системе Д. И. Менделеева, так как кроме La и Ce, для других редкоземельных элементов в ней нет места, и приходится, если учитывать вертикальные и горизонтальные ряды таблицы, помещать все элементы редких земель в клетку церия.

109. *R. Vogel.* «Zeitschr. f. allgem. und anorg. Ch.», 102, 178, L., 1918.

110. Ортиты очень быстро истираются и этим путем исчезают. Возможно образование ими каких-то быстро исчезающих вадозных минералов. См. *П. К. Лещенко.* «Наука и техника», 2—3, Од., 1925. Более поздний доклад (предсмертный) на минералогическом совещании в Ленинграде в 1927 г. Явление требует изучения. Если наблюдение Лещенко подтвердится, это будет первое указание на участие элементов редких земель в природных водных растворах. Ср. *M. Stuart.* «Rec. Geol. Survey India», 5, 157, 1920.

111. О «геологически вечном» см. *В. Вернадский.* «Miner. und Petrogr. Mitt.», 44, p. 173, 1933.

112. Я назвал их так в 1921 г. в цикле лекций по геохимии, прочитанных мною в Российской Академии наук. См. *В. Вернадский.* Биосфера, с. 83, Л., 1926.

113. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926, с. 83.

114. Изучение рассеяния химических элементов, его законов и свойств систем, которые они образуют, едва затронуто. Обыкновенно не изучают рассеяния ни в минералогии, ни в химии; их не отличают от механических смесей и от разведенных твердых растворов. В моей речи о парагенезисе химических элементов, произнесенной на съезде русских натуралистов в Москве в 1910 г., я выделил их как особые химические системы, микрокосмические смеси. Переиздание этой речи см. *В. Вернадский.* Очерки и речи, I, с. 78, 1922. Ср. мои статьи: Материалы для спектроскопии земной коры, I, «Изв. Акад. наук», с. 996, II., 1914. О радиоактивных химических элементах в земной коре, «Практическая медицина», 10—11, с. 160, 1915. О рассеянии химических элементов, Л., 1927. Часть рассеянных атомов, вероятно, улавливается при затвердевании и попадает в кристаллические решетки. Ср. работы В. Г. Хлопина и его сотрудников для радия, 1924 г. Общие сводки — *В. Хлопин* (с *А. Полесицким, А. Ратнером и П. Толмачевым*). «Ber. d. deutsch. Chem. Ges.», 64, S. 2653 и сл. B., 1931; *R. Pohl.* «Naturwissenschaften», 16, 484, B., 1928.

115. Очевидно, речь идет только о иоде и броме, входящих в химическую формулу минерала — в растворитель изоморфной смеси или в один из господствующих ее компонентов.

116. Иодистые соединения ртути выброшены из списка минералов в новейшей сводке минералов Э. Дана и Форда (см. *E. Dana and W Ford.* A textbook of mineralogy, 4 ed., 4, 1932). Мне кажется, это мнение ошибочно. Формулы симбита и токорналита неточны, но существование иодистой ртути в природе мне представляется установленным. См. *J. Domeyko.* Mineralogjia, II, p. 432, Sant. d. Chili, 1897.

117. *A. Hayes.* «J. of natural. history», 3, p. 279, Bost., 1840—1841; *J. Blake.* «Amer. J. of Sci.», 44, p. 6, 1843; *A. Hayes.* ib., 47, 215, 1844. А Гайес думает, что он нашел в селитряных месторождениях Тарапаки новый иодат натрия и хлороиодат магния. Его доказательства не вполне убедительны. Требуется проверка новыми методами.

118. Возможно, что существует иодно-свинцовая руда, которая по формуле близка $2Pb(Cl, J)_2PbO$. См. *J. Domeyko.* Mineralogjia II, Sant., d. Ch., 1897. Об эффлоресценциях сернокислого церия (из монацитов) см. *Stuart.* «Rec. geol. Survey India», 11, p. 156, C., 1920.

119. *A. Dietze.* «Zeitschr. f. Krystall.», 19, S. 447, 1891; *R. Penrose.* «J. of Geol.», 18, p. 19, 1910.

120. Иод, добываемый из селитры, достигает 70% мировой добычи иода, однако его добывают (с 1872 г.) в среднем не более как из 10% содержащей его руды. *A. Ranc.* «Revue scient.», p. 208, P., 1920. В 1916 г. добыто было приблизительно 1300 т. И геология и минералогия селитряных месторождений изучены плохо. См. лит. у *W. Roman.* «Gmelin's Handbuch der anorg. Ch.», 8, 1, S. 28, B., 1931.

121. *A. Moesta.* Ueb. das Vorkommen d. Brom — Chlor — und Iodsilberverbindungen in der Natur. Marb., S. 42, 1870; *J. Burgess.* «Econ. Geol.», 6, p. 12, 1911; 12, p. 589, 1917; *A. Knopf.* ib., 13, p. 622, 1908. Обычно иодистые соединения в небольшом количестве попадают из поверхностных вод. Образование этих иодидов очевидным образом не имеет значения в их общей истории.

122. *A. Chatin.* «J. de chim. et de pharm.», 3, 17, p. 419, P., 1850; 18, p. 241, P., 1850; *A. Gautier.* «C. R.», 129, p. 1905, P., 1889; *Bourcet.* De l'iode dans l'organisme, P., 1900. Всеобщность в организмах — во всех их частях — от $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ % иода доказана в последнее время многочисленными измерениями Т. Фелленберга и его помощников. *T. von Fellenberg.* Unters, üb. das Vorkommen von Iod in der Natur, «Biochem. Zeitschr.», 139, 1927, 116, 413, 152, 129, B., 1924; *T. von Fellenberg.* Das Vorkommen der Kroislauf u. der Staffwechsell des Iods. Ergebniss, d. Physiol., 25, 1926; *T. v. Fellenberg und G. Lunde.* «Norsk Geolog. Tidskift», 9, 60, 1926 *G. Lunde und T. v. Fellenberg.*

«Zeitschr. f. anorg. Ch.», 165, 225, 1927; *W. Benson and C. Carter.* «Am. J. Sci.», 5. 14, 1927; *E. Wilke-Dörfurt.* «Lieb. Ann.», 453, 1927; *C. Lunde, Gerland.* «Beitr. Z. Geophysik». XII, 413. 1927; *G. Lunde.* «Tidskrift f. Kjemi», 7, Oslo, 1927; *G. Lunde.* Iodets biokemi og kretslop i naturen, «Norges Apoteker Tidskrift», 1928; *W Roman.* «Die Naturwissenschaften», 18, S. 792, B., 1930; *I. Stoklasa.* «Zeitschr. f. angew. Ch.», 40, 20, 1927; *C. Oppenheimer.* Iod als Bioelement, «Chemik. Zeitung», S. 925, B., 1929; *K. Closs.* Ueb. d. Vorkommen des Iodes im Meer und in Meeresorganismen. Oslo, 1931; *S. Miholič.* Rad XI god. skupa Yougoslav. Medic. Drujstva, 1929; *W. Roman.* «Gmelin's Handb. anorg. Ch.», 8, B., 1931; *K. Scharrer.* Chemie und Biochemie d. Iods, 1928; *J. Reith.* De micro iodium bepaling in Naturlijke Grondstoffen, Utr., 1929.

123. См. об истории открытия иода *C. Matignon.* «Revue scient.», 9, 20, p. 744, P., 1913; *L. Toraude. B.* Courtois et la découverte de l'iode, P., 1921.

124. *A. Gautier.* «C. R.», 128, 1078, P., 1899; 129, p. 9, P., 1899. В верхних слоях, кроме организмов, иод находится и в сложных органических соединениях, богатых N, Mn и P. А. Готье считает, что они находятся в состоянии раствора. Возможно, что это организмы, остатки которых прошли через фильтры. Содержащие иод тела, несомненно, биогенные. *A. Chatin.* «Annuarie de la societé météorol. de France», 7, Sep., p. 35, P., 1859 *T. Fellenberg.* «Bioch. Zeitschrift», 152, S. 145 и сл., 170, 1924; *A. Gautier.* «C. R.», 128, S. 647, 166, P., 1899; 132. 1, 1901.

125. *S. Miholič.* «Glasnik chem. drustva Jugoslav.», 3, p. 47, B., 1932 *Его же.* Jubiläumsfestschrift 50 Jahre Slatina Radenci. Mar. s. a., p. 15; *Его же.* Rad XI God. skupa Jugoslav. likarsk. drustva, p. 75, B., 1929; *А. П. Виноградов.* Происхождение иода и брома в нефтеносных водах, «Докл. Акад. наук», 1, 4, 1934; «Тр. Биогеохим. лаборатории», 5, с. 19, 1939.

126. О возможной радиоактивности иода и брома см. *H. Herzfinkel.* «Die Naturwissenschaften», S. 51, B., 1929; *Л. С. Селиванов.* Геохимия и биогеохимия рассеянного брома, «Тр. Биогеохим. лаборатории», 8, с. 5—72, 1946.

127. *В. Вернадский.* О рассеянии химических элементов, Избр. соч., т. I, с. 528, 1954; *Его же.* История природных вод, I, с. 109, Л., 1933.

128. Форма такого нахождения иода остается неясной. А. Шатен принимал существование эманаций — рассеянных паров иода — в атмосфере. А. Готье доказывал, что наши современные методы позволяют находить в ней иод лишь в нерастворимых соединениях, вероятно органических (иод в живом веществе). Однако существуют явления, где свободный иод несомненно проникает в окружающую среду и между прочим в атмосферу. Так, в подобном состоянии он находится в термах (*W. Skey.* «Trans. of New Zeal. Inst.», 10, p. 445, W., 1877; *J. Wanklin.* «Chem. New.», 54, p. 300, L., 1886), выделяется некоторыми водорослями при жизни или после их разложения (*М. Голенкин.* «Bull. de la société des Natur. de Moscou», 8, M., p. 258, 1894; *H. Kyllin.* «Archiv f. Botanik», 14, 5, S. 2, 1915. Ср. *В. Вернадский.* Опыт описат. минералогии, с. 160, 743, II., 1908—1914, Pass. *T v. Fellenberg*, «Bioch. Centrblat», 152, S. 167, B., 1924). Иод находится в виде органического соединения очень лабильного, чрезвычайно легко его выделяющего. *M. Freundler.* Rech. sur la variation de l'iode chez les algues marines., p. 6, P. 1923. О большом выделении иода живыми водорослями (например, Laminaria flexicaubi и др.) см. *P. Dangeart.* «C. R.», 186, 872, 1372, 1928. Ср. *C. Sauvageau.* ib., 181, 871, P., 1925.

129. См. обзор и литературу *O. v. Deincs.* «Gmelin's Handb. d. anorgan. Ch.», S. 3—31 (лит.), B., 1931.

130. *T. Harnack.* «Zeitschr. f. physiol. Ch.», 24, 418, 1898 (иодоспонгин); *F Hundeshagen* («Zeitschr. f. angew. Chem.», S. 473, B., 1895) и в неполных анализах отмечает для Aplinisinidae и Spongidae тропических стран до 14% иода.

131. *E. Wilke-Dörfurt.* «Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.», 186, 163, 1930.

132. *E. Wilke-Dörfurt.* «Lieb. Ann.», 453, 297, 1927; *G. Lunde und T. v. Fellenberg.* «Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.», 165, 245, 1927; *E. Ehmann.* «Chemie d. Erde», VI, J. S. 350, 1930.

133. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926; *Его же.* Биогеохимические проблемы, 1, Л., 1934.

134. *Cl. Bernard.* Leçons sur les phênom. de la Vie, 1, p. 67 и сл., P., 1878; *К. Тимирязев.* Солнце, жизнь и хлорофилл, Сборник статей, Л.— М., 1923.

135. *J. Moreau.* Oeuvres de F. Vicq d'Azyr, 1, 41, P., 1805; *Cf. F. Vicq d'Azyr.* l. c., IV, p. 13, 81, 299, 302, 308, P., 1805; II, p. 29, P., 1805.

136. *G. Cuvier.* Le règne animal distribué d'après son organisation, 1, p. 12—13, P., 1817; *Cf. G. Cuvier.* Rapport histor. sur les progrès des sciences nat. depui 1789 et sur leur êtat actuel, 1808, nouv. éd., p. 182—183, P., 1827. Ср. *E. Russel.* Form and function, p. 33, L., 1916.

137. *F. Houssay.* La morphologie dynamique, p. 11, P., 1910; *Его же.* Force et cause, p. 28, 183, 190, P., 1920. О Ф. Гуссе (1860—1920) и его идеях см. *G. Matisse.* Le mouvement scientifique contemp. en France, 1, p. 60, P., 1921; *G. Bohn.* Le mouve — ment biol. en Europe, p. 121, P., 1921; *L. Bounoure.* «Isis», 7, p. 433, Br., 1925.

138. *J. S. Haldane.* The philos, basis of life, pp. 14, 31, L., 1931 (указ. другие свои работы). Хальдан ясно отличал представление *о жизни* от представления (и изучения) *организма*; им он пользуется при толковании опытов биологии и проявления организма в среде (i. c., 154). Такое представление о жизни отвечает понятию живого вещества в геохимии.

139. *В. Вернадский.* Проблема времени в современной науке, «Изв. Акад. наук», 1932, с. 527.

140. Об этих идеях Ньютона см. *J. Bloch.* «Isis», 1, p. 409, Br., 1913.

141. О Кулоне (*C. Coulomb*, 1736—1806) см. *Delambre*, «Mémoires de l'Inst.», 7, I, P., 1806; Hist. de la classe, p. 206. Раньше Кулона эту правильность нашел Пристлей (*H. Peacock.* J. Priestley, p. 21, L., 1919).

142. Очень ярко выступают эти идеи в представлениях некоторых химиков до Лавуазье, например, во французской литературе XVIII в. развивал их Г. Венель (1723—1775) в любопытном историческом введении к «Encyclopédie méthod. Chimie». Он указывает на книгу Сенака (1723); сам Венель — видная фигура в кругу энциклопедистов — ничего не представлял собой как химик. Ср. *E. Bloch.* «Isis», VIII, p. 126 и сл. (лит.), Br., 1927. Для понимания растворов см. *П. Вальден.* Теория растворов в их теоретич. последоват., перевод *Н. Страхова* под ред. *М. Блоха*, с. 29, 31 и сл., 199, Л., 1921.

143. Несколько данных об этом см. *J. Merz.* A history of Europ. thought in XIX cent., I, p. 343, 354, L., 1904. Но история этих идей, связанная со всеобщим тяготением и с динамическими представлениями в биологических науках, очень мало известна. «Органические молекулы» Бюффона входят в рамки этих идей.

144. *T. Brandt.* «Recue il des actes de l'Acad. d. Sc. de Saint — Petersbourg», p. 113, Pét., 1832.

145. *C. Wolf.* Von d. eigenthüml. und wesentl. Kraft d. vegetabl. sowohl auch der animal. Substanz als Erläuterung zu zwei Preisschriften üb d. Nutritionskraft, Pet., 1789.

146. *J. Sniadecki.* Teorya jestesw. organiczn, 1, S. 210, W., 1804. Это замечательное произведение по глубине мысли и последовательности. Оно сохраняет интерес до наших дней. Снядецкий не «натурфилософ» (там же, p. 97, 119). Его труд (не кончен: вышло 2 тома) был составлен между 1792 и 1804 гг. *J. Sniadecki.* I. c., I, p. 1—3, 104. Труд Снядецкого был переиздан (без изменений) в 1838, 1861 и 1905 гг. Из многочисленной литературы о Снядецком см. *J. Wrzosek.* J. Sniadecki, I—II, 1910 (библиография II, 339).

147. Критика аналогичных идей: *G. Cuvier.* «Mémoires de la classe des sc. mat. et phys, de l'inst. Nat. de France», 7, P., 1806. Histoire de la classe, p. 76. Пытался прилагать их к объяснению жизни Сен-Симона.

148. Мы находим бессознательный возврат к этим идеям и в биологии, например, у Ф. Гуссе, когда он говорит в 1915 г.: «Аппетит есть в сущности сродство» (*F. Houssay.* Force et cause, p. 179, P., 1920).

149. По расчетам Аррениуса (*S. Arrenius.* Lehrbuch der cosm. Physik., II, S. 475, L., 1903), $1{,}19 \cdot 10^{15}$ т. Это число мне кажется минимальным. Принимая количество угольной кислоты по Кроггу (*A. Krogh.* Meddelelser om Grenland, 26, p. 416, K., 1904) как $2{,}4 \cdot 10^{12}$ т получим для кислорода $2{,}1 \cdot 10^{15}$ т; это скорее максимум.

150. Принимая в среднем 6 см³ в литре для свободного кислорода в морской воде (уд. вес 1,027, количество $1{,}4 \cdot 10^{18}$ т, вес 1 л O_2 (газообраз.) 1,42892 г), Стевенсон (*J. Stevenson.* «Philos. Magaz.», 5, 1, p. 430, L., 1900) считал это количество приблизительно равным атмосферному.

151. *W. Halbfass.* Das Wasser im Wirtschaftsleben der Menschen, «Fr. a. M.», p. 6, 1911, Urania, VI, 10, Wien, 1913 (по автореферату см. «Intern. Revue f. Ges. Hydrobiol.», 6, p. 553, L., 1913—1914).

152. См. также *G. Stoney.* «Philos. Magaz.», 5, 47, p. 566, L., 1899.

153. *В. Вернадский.* Опыт описат. минералогии, 1, 624, II., 1914.

154. *E. Allen.* «J. of Franklin Inst.», 193, p. 62, 1922.

155. *T. Jaggard.* «Americ. J. of Sci.», 4, 44, 1917; *A. Day.* Some causes of volcanic activity, Phil., 1924 (Franklin Inst.). Накаливание лавы на земной поверхности было известно уже Дэви, но это явление ложно объяснялось им.

156. Мне кажется, что действие «растворенного» хлорофилла, указываемого в некоторых организмах, недостаточно экспериментально изучено.

157. *Th. de Saussure.* Recherches sur la végétation, pass., P., 1804.

158. *В. Вернадский.* Опыт описат. минералог., I, с. 649 и сл., 1914.

159. *В. Вернадский,* Там же, I, с. 636 и сл., 1914.

160. Возможно, что происходит слабое развитие свободного кислорода, которое в настоящее время не может быть учтено количественно и которое не связано ни с какими биохимическими процессами. Это можно было ожидать для глубоких слоев метаморфических земных оболочек. Ср. *В. Вернадский.* Опыт описат. минералог., I, с. 650—651, 1914. Ср. *С. и. М. Schlumberger.* «C. R.», 174, p. 479, 1922. Эти явления следует наблюдать в связи с исследованием содержания газа в минеральных источниках и массивных породах. О нахождении свободного кислорода, не связанного с воздухом, в некоторых таких газах см. *C. Mouren.* «J. Chem. Soc. London», L., 1923.

161. *В. Вернадский.* История природных вод, I, Л., с. 165, 1933; *Его же.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934.

162. Об этом понятии см. *В. Вернадский.* О классификации природных газов, «Природные газы», 2, Л., 1931, с. 12; *Его же.* История природн. вод, I, с. 30, 1933.

163. *В. Вернадский.* Там же.

164. Об истории свободного кислорода в земной коре см. *В. Вернадский.* Там же, с. 600 и сл., 772, 780. История минералов земной коры, I, вып. 2, с. 223, Л., 1927.

165. *G. Carruthers.* «Nature», 41, p. 153, L., 1890.

166. Г. Каррутерс дает 24 420 билл. индивидуумов ($2{,}4 \cdot 10^{12}$) и «weight of mass 42 580 millions of tons». Если взять «billions» в смысле миллиона миллионов, то получится полное соответствие.

167. *В. Вернадский,* там же, L., с. 139.

168. *Д. Шарп.* Насекомые, перев. с прим. Н. И. Кузнецова, с. 17, П., 1910.

169. *В. Вернадский.* Изучение явлений жизни и новая физика, «Изв. Акад. наук», № 3, с. 427, 1931; Об условиях появления жизни на земле, там же, № 5, с. 639; Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934.

170. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, II, М.— Л., 1939.

171. *R. Hesse.* «Sitz. Preuss. Acad. d. Wiss.», B., 1929. См. «Die Naturwissenschaften», 32, S. 641, 1931.

172. *Van Tieghem.* Traité de botan., Ed. Constantin., 12, p. 633, P., 1918. Проф. Н. И. Кузнецов (1922) насчитал всего 155 000.

173. В моей работе над природными водами (История природных вод, I, Л., 1933) я указал на существование многочисленных видов природных вод, которые не принимались во внимание минералогами. Около 525 из них известны и могут быть учтены. Они входят в число 2 500, указанное в тексте. Всех видов вод, вероятно, окажется не менее 1 500. Можно думать, что число всех минеральных видов в конце концов не превысит 6 000.

174. Эти вопросы рассмотрены мною (1926) в более углубленной форме в моей книжке «Биосфера», Л., 1926.

175. *W Crookes*, «Annales de Chim. et de physique», 5, 19, p. 195, P., 1880. Эта идея принадлежит Фарадею (1816).

176. В предисловии к русскому переводу работы *Мопа*, Метеорология, X и XVI, СПб., 1876.

177. Область высоких слоев стратосферы вполне отвечает вакууму физики — физической пустоте, в котором, однако, в самых предельных случаях в каждом кубическом сантиметре заключаются десятки тысяч, если не сотни тысяч, атомов. В космическом вакууме немногие единицы атомов заключаются во многих кубических сантиметрах реального пространства-времени.

178. *E. Pollaci.* «Gaz. chim. ital.», 32, p. 83, R., 1902. Кроме 13 элементов, указанных Поллачи, нужно добавить редкие земли, найденные в каррарском мраморе проф. Косса, а также Zn, Mn, Cu, находящиеся по мнению В. Клата и П. Лепара, во всякой извести.

179. *A. Cissarz.* «Metall und Erz», 27, 316, 1930; «Zentralblatt für Mineral.», A., 425, 1929.

180. *А. Лозинский.* «Тр. Кавказского бальнеолог. института», 1927.

181. *P. Lenard und V Klatt.* «Annalen Physik.», 3, 38, S. 100, L., 1899; U, 15, S. 665, 1904.

182. *H. Geitel.* «Handb. d. Radioactivität», I, S. 431, L., 1920.

183. *Rouelle et d'Arcet.* Experiences faites d'après celle que M. Sage a communiquées à l'Academie Royale des Sciences le 23 Mars 1778 sur la quantité de l'or qu'on retire de la terre végétale entre autre et des cendres des végétaux, P., S. 1, 1779. Они доказали, что это количество гораздо меньше, чем думал Саж, но они нашли золото в пепле виноградных лоз во Франции.

184. *U. Hjarne.* Tentaminorum chemic in R. Laboratorio Hafn perfect., t. 11, Ed. *J. Wallerius*, S. 37—38, S., 1753 (труд, написанный в 1738 г.).

185. *Генкель, Беккер*, «все, так сказать, придерживаются мнения, что золото по большей части находится или в земле или в растениях скорее потенциально, чем как природное золото, и в особенности в очень малых количествах» (*Rouelle et d'Arcet.* I. c., p. 2, 1779). Нахождение золота в состоянии рассеяния вполне доказано работами Ф. Габера. См. *F. Haber.* «Ch. Ztg.», 50, 319, 1926; *F. Haber und Jännicke.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 147, 156, 1925; *F. Haber.* «Zeitschr. f. angew. Ch.», 302, 1927; *Его же.* «Zeitschr. u. Ges. f. Erdk.», S. 8 и сл., B., 1928. Исчисления Берга количества золота в организмах (*R. Berg.* «Bioch. Zeitschr.», 198, 424, 1928) встречают серьезные возражения Г. Бертрана (*G. Bertrand.* «C. R.», 114, 1932, p. 413).

186. *T. Thomson.* History of R. Society, p. 209, L., 1812; ср. *H. Davy.* Elements of Chemic. philos., I, p. 337, L., 1812.

187. *H. Talbot.* «Chem. News.», 3, p. 261, L., 1861 (перепечатка работы 1826 г.); ср. *G. Kirchhoff.* «Ann. d. Physik», 118, S. 97, L., 1862.

188. *G. Kirchhoff und R. Bunsen.* «Ann. d. Physik», 110, S. 169, 1859.

189. См. *В. Вернадский.* Опыт описат. минер., I, с. 218—219 (лит.), П., 1908—1914. Главным образом *E. Gueymard.* 1849—1854; *G. Lunde* и *M. Johnson.* «Zeitschr. f. anorg. Chemie», 161, 172, 1927; 167, 1928; *H. Schneiderhöhn.* Chemie d. Erde, 4, 279, 1929; *H. Schneiderhöhn und H. Morritz.* Festschrift d. Platinschmelze Siebert, 257, 1931; *W Noddack.* «Zeitschr. f. physik. Chemie», Bodensteinfesband, 890, 1931; Ср. *О. Звягинцев.* Проблемы Урало-Кузнецкого комбината, I, с. 210 и сл., 1933.

190. *J. Forchhammer.* «Philos. Trans.», 155, p. 203, L., 1865.

191. См. *В. Вернадский.* История прир. вод, I, Л., с. 34, 1933.

192. Ср. примечание 106.

193. См. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», № 6, 1931, с. 137—152.

194. *В. Вернадский.* О рассеянии хим. элементов, Л., 1927.

195. *J. Murray.* Oceans, L., 1910.

196. *C. Claret de Fleurieu.* Voyage autour du monde de M. Marchand. IV. P., An. VIII, p. 9, 1786.

197. *E. Süss.* Entstehung der Alpen, 1875, Antlitz der Erde, L., 1883—1909.

198. *F. Vicq d'Azyr.* Traité d'anat. et de physiol., I, p. 6, P., 1786.

199. *F. Ratzel.* Der Lebensraum. Tüb., 1901 (Festgabe für A. Schöffle).

Идея высказана им много раньше. См. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934, с. 17.

200. См. *В. Вернадский.* La Géochimie, P., 1924; первое издание этой книги — *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926; 2-е франц. изд. 1929.

201. В номенклатуре нет определенности — иногда кору выветривания называют биосферой и т. д.

202. Самостоятельно к этим представлениям подходили в разных местах отдельные исследователи. Мне кажется, наиболее последовательно к ним приобщились в XIX в.— в конце — в области русского и связанных с ним — культурных центров. Как будто, впервые в печати высказал эти идеи — мимоходом — Седергольм в Гельсингфорсе; их развивал (отрезанный от мира в тюрьме) И. Д. Лукашевич. Независимо вырабатывалось то же представление в Москве (в XIX в.). История этих идей еще не написана и не осознана. Для истории московского центра работы см. *В. Вернадский.* Геохимия в Союзе, «Наука и техника СССР, 1917—1927», I, с. 244 и сл.. М.—Л., 1928.

203. *W Gibbs.* «The scientific papers», I, p. 553, L., 1906. Ср. интересные замечания у *L. Henderson.* The Order of Nature, C., (Mas.), p. 124, 1917.

204. К сожалению, этот неизбежный вывод из эмпирических данных обычно не учитывается сейчас в геохимии, так как научная мысль находится еще под властью старых космогонических идей, связанных с кантлапласовскими представлениями. Они сейчас являются анахронизмом и, вероятно, в ближайшее время исчезнут. За пределами земной коры в глубине Земли мыслима и очень высокая и очень низкая температуры. Это область гипотез и схем, только иногда и научных.

205. Можно думать, что «химический состав» — атомы — внутри планеты, в гипотетическом металлическом ядре, благодаря несомненному большому давлению и возможной (мне кажется вероятной) низкой температуре не являются нам известными атомами. Могут повторяться явления, аналогичные тем, какие наблюдаются в звездах с высокой средней плотностью.

206. *В. Вернадский.* Биосфера, с. 85, Л., 1926. История минералов земной коры, 1, 2, с. I и XVIII, Л., 1927.

207. О лучистой оболочке см. В. Вернадский I., с., с. 85, 101, 1926.

208. *В. Вернадский.* История прир. вод, I, с. 42 и сл., Л., 1933.

209. О стратисфере см. *Д. Соболев.* Земля и жизнь, I, с. 9, К., 1926.

210. Это максимальное число, сейчас полученное для возраста карельских гранитов К. А. Ненадкевичем (см. *А. Ферсман.* «Изв. Акад. наук», 775, 1926). Нет ничего невероятного, что столько же «геологического времени» лежит ниже этого числа, т. е. придется внести поправку того же порядка, как $2 \cdot 10^9$ лет. С поправкой число К. А. Ненадкевича (для Синей Палы в Карелии) будет $1{,}852 \cdot 10^9$ лет. См. *А. Knopf.* «Bull. U. S. Nation. Res.», № 80, p. 7, W., 1931.

211. *C. Schuchert.* «Bull. of U. S. Nation. Research Council», 80, p. 7, W,. 1931. С начала кембрийской эры для Северной Америки теоретическая мощность процесса отложения осадочных пород равна 83,9 км.

212. *C. Schuchert.* The evolution of the Earth and its inhabitants, publ. by Yale Univ., p. 61—63, 1918.

213. Это наблюдается для 1, 2, 4, 6 и 7 земных оболочек.

214. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934, с. 20.

215. Пока опыты с давлением не дошли даже до 20 000 атм. Состояние вещества при 30 000 атм/см^2 является, таким образом, не проверенным опытом; возможно, что это не меняет сути дела в явлениях нами изучаемых: глубокие барические пространства в земной коре не проявляются.

216. *F. Pošepni.* The genesis of the ore deposits, «Trans. of Americ. Instit. Min. Eng.», 22, p. 149, № 4, 1893; *E. Suess.* Verhandlungen d. Versammlungen d. Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Aerzte, 74, p. 134, 141, Karlsbad, 1902; для газов ср. *R. Delkeskamp.* «Zeitschr. f. prakt. Geolog.», S. 33, B., 1909. Я употребляю эти термины, обобщая их по отношению ко всем химическим реакциям и к их продуктам в различных земных оболочках.

217. *P. Lenard u. V Klatt.* «Annal. d. Physik», 3, 38, 1, 100—101, 1887; 4, 5, 227, 643, 665, 1904. Ср. прим. 339.

218. Так, луяврит из Румы (агрегаты в нефелиновом сиените) содержит 2,76% MnO, согласно анализу Пизани (*A. Lacroix.* Les syenites néphélinitiques de l'arch de Los., p. 38, 105, P., 1911). В метаморфических породах количество марганца еще больше — до 10,36% Mn (гондит из Индии). *L. Fermor.* «Mem. of geol. Survey of India», 37, p. 349, C., 1909.

219. Количество марганца больше в колумбитах (ниобаты), чем в танталитах (танталаты). *W Hidden.* «Am. Sci.», 5, p. 299, 1922.

220. *L. Fermor.* The manganese ore deposits of India, p. 297, C., 1909 («Mem. Geol. Surv. of India», 37, p. 297). Кандурит — богатая манганатами «массивная» порода, описанная Л. Фермором (I. c., p. 243 и сл.), по-видимому, вторично измененная, метаморфическая.

221. Он всегда встречается в горячих вулканических фумаролах. Ср. *Ch. Sainte-Claire Deville.* «Bull. Soc. Geol.», 2, 14, p. 262, P., 1857.

222. *Ch. Sainte-Claire Deville.* «C. R.», 54, p. 880—881, P., 1862.

223. *J. Vogt.* «Zeitschr. f. prakt. Geol.», S 232, B, 1906 *J. Vogt.* Om mangarik sjomalm i storsjoen («Norg. Geol. und Aarbok.», VI, 1905). S. 29, C., 1915; *F. Beyschlag, P. Krusch u. J. Vogt.* Die Lagerstätten d. nutzbaren Mineralien, 2, S. 584, St., 1921; *J. Vogt.* The physik. chem. of magn. different., I Skrift, Vid. Selsk., 15, p. 130, 1924.

224. *J. Vogt.* I. c., 1924.

225. *F. Clarke and H. Washington.* The composition of the earth's crust., p. 5, W., 1924.

226. *F. Clarke and H. Washington.* «Proceed. of Nation. Acad. of Sci.», p. 114, W., 1922.

227. *H. Washington.* «Americ. J. of Sci.», 4, 38, p. 90, № 9, 1914; *H. Washington.* I. c., p. 766, 1920; *H. Washington a. F. Clarke.* I. c., p. 5, W., 1924.

228. Важно было бы проверить старые определения, так как указания больших количеств марганца очень редки. Обычно, применяя более точные методы анализа, подходят к его количествам, не превышающим нескольких десятых долей процента. Из имеющихся указаний больших количеств следует отметить, что породы soufrière (сольфатары) Антильских островов содержат до 2,46% MnO согласно анализам К. Сент-Клер Девилля («Bull. Soc. Geol. de Fr.», p. 2, P., 1850; p. 465, 1851). Более новые анализы М. Рауля дают всего 0,10 и 0,16% MnO (по любезному указанию А. Лакруа), но, может быть, что не те породы, которые изучал Сент-Клер Девилль. Ср. еще *A. Streng.* «Ann der Phys.», 90, S. 120, L., 1853 — базальт с 1,32% MnO. Тефрит из Лаахской обл. содержит 1,35% MnO, согласно анализам Hilbert. *R. Brauns.* «N. Jahrb. Min.», Beil.— Bd. 56, 487, 1928; анализы Hilbert монхикитов из Намиля дали 1,25% MnO (*E. Kaiser.* Die Diamantwüste Süd-westafric. B. 1, S. 304, 1926). Тингваит в Хибинах содержит 1,57% MnO. А. Ферсман указывает для щелочных базальтов 1,7% MnO (*А. Ферсман.* Geochem. Migrat. d. Elem., I, S. 35, 52, Halle, 1929). Марганец увеличивается в конце извержения (до 0,8% Mn) (там же, 53).

229. Следовало бы различать ряд разновидностей, богатых марганцем,— марганцевые роговые обманки, марганцевые пироксены, марганцевые слюды. По-видимому, наиболее богаты им роговые обманки. Роговые обманки из амфиболита из Багии содержат до 1,59% Mn (*H. Washington.* «Amer. J. of Sci.», 4, 38, p. 88, 1914). Натровые роговые обманки — рибекиты, баркевикиты, кросситы, так же как энигматит (титаносиликат, богатый Fe и Ca), дают марганцевые разности (см. *J. Vogt.* «Vidensk. Selsk. Skrifter. Matt. Nat. Kl.», 15, K., S. 129, 1924 — до 3,04% MnO). Манганогеденбергит, уже признанный, и манганантофиллит (о нем *F. Slavik a. V. Vesely.* «Rozpr. Cesk. Akad.», 2, 36, № 46, P., 1927) являются членами большого ряда. Несомненно существование марганцевых разностей черных слюд, помимо манганофиллита. По сопоставлению Фохта (I. c., 1924) есть 22 анализа таких слюд, заключающих больше 1,0% MnO (до 2,1%),— «черные слюды», сборная группа, содержащая несколько минералов. О минералах марганца см. также *А. Болдырев.* Курс описат. минералогии, 2, с. 112 и сл., Л., 1928. Для окислов и кислородных соединений (манганитов) см. *J. Ozcel et S. Pavlovitsch.* «Bull. de la Soc. Miner. Fr.», 54, p. 101, P., 1931.

230. *A. Lacroix.* Les syenites néphélin. de l'archip, de Los., p. 9, P., 1911. «Nouv. Arch. du Museum d'hist. nat.», 3; *F. Zambonini.* «Doelter's Handbuch d. Mineralchemie», III, S. 68, L., 1918.

231. Ср. *R. Köchlin.* «Centr. f. Min.», A. St., S. 115, 1932.

232. Так, с этой точки зрения заслуживает серьезного химического исследования желтый арденнит, формула которого возбуждает сомнение (ванадиосиликат, богатый Al и Mn), и еще более карфолит — эмпирическая формула которого $H_4MnSi_2Al_2O_{10}$. Может быть, Mn_2O_7?

233. Существуют природные карбонаты, кажущиеся белыми. О цвете марганцевых соединений см. *F. Ephraim.* «Gmelin — Kraut's Handbuch d. anorg. Chemie», III, 2, S. 23—236, 1908.

234. Характер марганца в марганцовистых лимонитах неизвестен. По-видимому, он не всегда находится в них в механической подмеси, но входит в химическую формулу.

235. *J. Vogt.* Om manganrik sjömalm, S. 6, Chr., 1915 («Norg. Geol. und Aard», 6).

236. *J. Murray a. A. Renard.* Challenger Report. Deap sea deposits, p. 341, L., 1891; *J. Murray a. Irvine.* «Trans. of R. Soc. of Edinb.», 37, p. 721, E., 1895; *W. Gümbel.* «Sitzungsber. d. math.— natur. Kl. d. Acad. d. Wiss. zu München», 8, S. 197, 1878; *J. Murray a. Hjort.* The depths of the Ocean, p. 156, L., 1912; *A. Agassiz.* Memoirs of Mus. of compar. Zool. at Harvard, 33, C., 1906 (любопытна карта); *C. Chun.* Aus. d. Tiefen d. Weltmeers, Aufl. 1, S. 162, 1903; *J. Murray a. E. Phillipi.* Wiss. Ergebn. d. deutsch. Exped. «Valdivia», 10, 4, 1, S. 187 и сл., 1908; *Я. Самойлов и В. Титов.* «Тр. Геолог. музея Акад. наук», 3, с. 29 и сл. (библ.), П., 1922; *J. Murray.* «Trans. of R. Soc. of Edinb.», 51, 1, p. 252, E., 1923—1924; *Я. Самойлов и Т. Горшкова.* «Тр. Пловуч. морск. научн. института», 14, с. 29, М., 1924; *G. Molengraaf.* Proceed of section of science. Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 23, 2, S. 997, A., 1921.

237. *F. Klarke.* Data of geochemistry, 5 ed., p. 518, W., 1924. Анализ В. Гильдебрандта и Е. Сюлливана из смеси «красной глины» 51-й станции.

238. В Черном море впервые были найдены Н. Андрусовым. См. *Я. Самойлов и В. Титов.* «Тр. Геолог. музея Акад. наук», 3, с. 61 и сл. (библ.), П., 1922. В северных морях впервые были найдены А. Норденшильдом, см. *Я. Самойлов и В. Титов.* Там же, с. 90 и сл., 1922. Для моря Лаптевых см. *Л. Попов.* Исследование морей СССР, I, с. 202, Л., 1932.

239. *Я. Самойлов и В. Титов.* Там же, с. 80 и сл., 1922; *J. Vogt.* «Zeitschr. f. prakt. Geologie», S. 217, B., 1906.

240. *J. Buchanan.* «Proceed. of R. Soc. of Edinb.», 18, p. 18, E., 1890.

241. *E. Naumann.* Södra och melleresta Sveriges sjö och myrmalmer, St., 1922; *J. Vogt.* Om manganrik sjömalm i Storsjoen, 1915 («Norges Geol. Unders. Aarbok», VI).

242. *J. Vogt.* Там же, 222, 1906; *B. Aarnio.* Geotekniske Meddelanden Geolog. Komm. i Finnland., 20, 1, S. 40 и сл., 1918; *J. Vogt.* Om Manganrik sjömalen, S. 33, C., 1915 («Norges Geolog. Unders. Aarbok»), VI.

243. *П. Борисов.* Геолог. очерк и полезные ископ. Олонецк. губ., П., 1910; *А. Иностранцев.* Геолог. очерк Повенецк. уезда, с. 714, П., 1877; *М. Кругловский.* «Тр. Центральн. управл. промышл. развед.», 3, с. 54 и сл., М., 1923.

244. *P. Griffith.* «Trans. of Amer. Inst. Min. Eng.», 91, p. 974 и сл., N. Y., 1893 (в Квебеке); *D. Hewett.* «Bul. U. S. Geol. Survey», 795, p. 217, W., 1928 (Альберта и т. д.). В. Идаго (там же, с. 214) конкреции почти не заключают железа.

245. *D. Hewett.* Там же, с. 1928.

246. *F. Katzer.* «Oester. Zeitschr. f. Berg und Hüttenw», 46, S. 45, W., 1898.

247. *А. Набоких.* Строение и происх. разн. гориз. почв Ю. России, П., 1911; *Его же.* Intern. Mitteilungen üb. Bodenkunde, 4, S. 216, 1914; *S. Dulugia.* Le manganèse dans les soles de la Roumanie, p. 79, P., 1914; *W. Robinson* (Soil Science, 29, 1929) связывает с образованием конкреций $CaCO_3$ главным образом MnO_2 (пиролюзит) в песчаных почвах. *Г. Тумин* (Материалы к оценке земель Смоленс. губ., 5, с. 65, С., 1909) указывает для конкреций в суглинистом подзоле до 18,1% Mn_3O_4.

248. *L. Fermor.* Там же, p. 380 и сл., 1909.

249. *W Kelley.* «The J. of ind. a, engin. chemistry», 1 ed., p. 533, 1909. Эти почвы не могут быть объяснимы вулканическим их происхождением, так как вулканические породы никогда не дают таких концентраций марганца. В частности, таких концентраций нет и на Гавайских островах, судя по сводке Г. Вашингтона (*H. Washington.* Chem. Analys. of igneous rocks, W., 1917). На нахождение здесь конкреционных образований указывает и то, что эти почвы выделяют хлор при действии HCl (т. е. содержат MnO_2).

250. *J. Murray a. A. Renard.* Deap sea deposits, p. 363, L., 1891 («Challenger Rep.»).

251. Этот процесс не изучен, особенно для черноземов. См. во французском издании моей книги La Géochimie, p. 86—87, P., 1924.

252. *F. Beyschlag, P. Krusch u. J. Vogt.* Die Erzlagerstätte, 1, St., S. 215, 1914.

253. *А. Архангельский.* Геолог. строение СССР, Европ. ч., с. 257, М., 1932.

254. *К. Богданович.* Производительные силы России, IV, 3, с. 9 и сл., П., 1920; *С. Сахелашвили.* «Южный инженер», Екат., 1917; W. de la Sauce. Beitr. Z. Kenntn. d. Manganerzlagerst. Halle, 1926 («Abh. Z. Prakt. Geol.», 8); *В. Богачев.* «Изв. Общ. исслед. Азербайджана», 7, Б., 1928 (лит.); *А. Гогава.* «Минер. сырье», 6—7, 1928; *Ф. Саваренский.* Мат. по общ. и прикл. геол., 133, с. 5, Л., 1929; *К. Марков.* «Тр. Глав. геол.-разв. упр.», 27, Л., 1931; *Г. Мефферт.* «Изв. Геол. ком.», 43, 867, 1924; *В. Сельский.* «Тр. Сев.-кавказск. ассоц. научно-исследов. инст.», 16, 171, П., 1926.

255. *Н. Соколов.* «Тр. Геол. ком.», 18, 2, П., с. 90 и сл., 1901; *К. Богданович.* I. c., с. 3 и сл., 1920; *Ф. Саваренский.* I. c., 1929.

256. *N. Dale.* «Proceed. of the Americ. philos. Soc.», 54, p. 371 и сл., 1915. Н. Дэль принимает эти конкреции родохрозита за первичные (с. 445). Однако его точное описание этого месторождения ясно указывает на шедшую здесь химическую метаморфизацию морских слоев без полного изменения их морфологического характера. Во фреатических областях родохрозит очень часто заменяет вад.

257. *J. Pardie.* «Bull. of Un. St. Geol. Survey», 725, p. 232 и сл., W., 1922; 795, 1927.

258. *J. Vogt.* «Zeitschr. f. prakt. Geol.», S. 228, B., 1906.

259. *А. Архангельский.* Геолог. строение СССР, с. 282, 302, М., 1932.

260. О марганце в керченских рудах см. *Я. Самойлов.* I. c., с. 73—74, 1922. Количество железной руды в окрестностях Керчи (плиоценовые слои), по-видимому, того же порядка, как и в Лотарингии и в Люксембурге (мезозойские отложения). Недавние исчисления (немного менее миллиарда тонн, по *К. Богдановичу.* I. c., IV, 2, с. 20, П., 1920) должны быть сильно увеличены согласно новым исследованиям. К сожалению, многочисленные анализы оолитовых руд Лотарингии не указывают количества находящегося в них марганца. Ср. *L. de Launay.* Gîtes minér. et métall., 2, p. 489—490, P., 1913; *L. Cayeux.* Les minérales de fer de Lorraine, P., 1919. Есть ли он в этих рудах в заметных количествах? О необходимости увеличить запасы руд железа, богатых марганцем, в Керченском районе см. *В. Лучицкий.* «Тр. Центр. управ. промышл. развед.», 1, с. 36, М., 1922. Только для части рудных месторождений Керчи количество указаний и, вероятно, имеющейся руды оценивается в $1{,}4 \cdot 10^9$ т. Сд. *С. Константов.* «Изв. Геол. ком.», 46, 15, П., 1927.

261. *J. Walther.* «Abhandlungen d. math.-phys. Kl. d. Sachs. Ges.», 16, S. 456 и сл., L., 1891; *J. Walther.* Das Gesetz der Wüstenbildung, S. 21 и сл., B., 1900. Ср. *C. White.* «Amer. J. of Sc.», 5, 7, p. 413, № 1, 1924 (до 77,5% MnO_2); *G. Linck.* Handbuch der Bodenlehre, 3, 490 (лит.), B., 1930. Для пустынь, кажется, первый обратил внимание *De Rosiére* (во время наполеоновского исследования Египта) («Description de l'Egypte», p. 567, 1813), для тропических рек — А фон Гумбольдт («Voyage aux pays équinoxials», 2, 4), (Ориноко).

262. *L. Fermor.* I. c., p. 395, 1909.

263. *G. Linck.* I. c., p. 504, 1930.

264. *L. Fermor.* I. c., p. 380, 1909.

265. *В. Вернадский.* История прир. вод., 1, 2, с. 159 и сл., Л., 1933.

266. Ср. *V. Goldschmidt.* Die Metallwirtschaft, 10, S. 265, 1931.

267. *В. Обручев.* Рудн. местор., 1, 136, 1928. Ср. для сибирских руд. *Васильев.* «Изв. Зап-сиб. отд. Геол. ком.», 9, 3, с. 64, Т., 1930.

268. *E. Harder.* «Bull. of U. S. Geol. Soc.», 427, p. 14, W., 1910.

269. *H. Miser.* «Bull. of U. S. Geol. Soc.», 660, p. 65 и сл., (библ.), W., 1918.

270. *H. Molisch.* Die Pflanzen in ihren Beziehungen zum Eisen, 71, J., 1892. *Его же.* Die Eisenbakterien, S. 13, 1910.

271. *Schorler.* «Centralblat f. Bakter.», 2, 12, S. 684 и сл., 1, 1904.

272. *D. Jackson.* «Trans. of Americ. Microsc. Soc.», 23, p. 32 и сл., Linc., 1902.

273. *M. Beijerinck.* Folia microbiol., 2, D., p. 125 и сл., 1913.

274. *H. Zikes.* «Centralbl. f. Bakter.», 2, 43, S. 541, J., 1915; *R. Lieske.* Ib., 49, S. 413 и сл., 1920; *С. Виноградский.* Там же, 57, 1, 1922. Ср. *Н. Холодный.* Die Eisenbakterien, B., 1926 (общая сводка). См. также *G. Thiel.* «Econ. Geol.», 29, p. 301, 1925; *Н. Холодный.* Planta, 8, 252, B., 1929; *Н. Холодний.* Збірник праць Дніпров. біолог. станції, 5, с. 239 и сл., К., 1930; *С. Zapffe.* «Econ. Geol.», 26, 739, 1931.

275. *J. Buchanan.* «Proc. of R. Soc. of Edinb», 18, p. 18, E., 1892.

276. *Н. Соколов.* «Тр. Геол. ком.», 18, 2, с. 47, П., 1901.

277. *J. Murray a. E. Philippi.* Wissensch. Ergebnisse d. deutschen Expedition «Valdivia», 10, 4, S. 190, 1, 1908.

278. *Я. Самойлов и А. Титов.* «Тр. Минер. и геолог. музея Акад. наук», 3, с. 106, П., 1922.

279. *C. Scheele.* «Kg. Sv. Vet. Akad. Handlinger», 35, S. 190; S. 1774.

280. Ср. *A. von Humboldt.* Florae freibergensis specimen, p. 134, B., 1793.

281. *A. Chevallier u. E. Cottereau.* («Ann. de l'hyg. publ.», 42, p. 160 и сл., P., 1849) дают историческую сводку старых наблюдений.

282. *Th. de Saussure.* Recherches chimiques sur la végetation, p. 303, P., 1804.

283. *G. Carradori.* Giornale di fisica, pub. da Brugnatelli, 5, p. 365, Pisa, 1812. Работа Г. Каррадори была напечатана в «Giornale scientif. letterar. di Pisa», 1, 214, Pisa, 1810 и в 5-м издании его «Dei fertilità della terra», p. 13, 1815, которых я не мог достать. Эти исследования примыкают к другим современным исканиям, например, А. Гумбольдта. Ср. *Einhof* (1810). «Bibliothèque Britannique», Agriculture anglaise, 17, p. 411, Gen., 1812.

284. *F. Wurzer.* «Schweigger's J. f. Chemie u. Ph.», 58, S. 481, Halle, 1830.

285. *Sarzeau.* «J. de pharm.», 3, 16, p. 657, P., 1832.

286. *Fürst zu Salms-Horstmar.* «J. f. prakt. Ch.», 46, S, 202 и сл., L., 1849.

287. *J. Forchhammer.* «Pog. An.», 95, p. 84 и сл., L., 1855. Oversigt af Danske Vidensk, Selsk. Forh. Kj., p. 395, 398, 1855.

288. *E. Gorup Bezanek.* «Lieb. Ann.», 100, S. 106, 118, L., 1856; p. 220, L., 1861. Он считал его необходимым для животных. *G. Bertrand.* «Revue génér. de chimie», 8, p. 213, P., 1905.

289. *D. Leclerc.* «C. R.», 75, p. 1213, P., 1872.

290. *F. Dunnington.* «J. of the Amer. Chem. Soc.», 2, p. 3—4, N. Y., 1878.

291. *E. Maumené.* «C. R.», 98, p. 1416, P., 1884; «Bull. Soc. Chim. de France», 42, p. 305, P., 1884.

292. *A. Griffith.* «C. R.,», 114, p. 840, P., 1892; 131, p. 422, P., 1900.

293. *P. Pichard.* «C. R.», 126, p. 1888, P., 1898.

294. *G. Bertrand et M. Jouvilliers.* «Annal. de l'Instit. Pasteur», 26, p. 29, 291, P., 1912; *G. Bertrand et Rosenblatt.* «Bull. Soc. Chim. de Fr.», 4, 31—32, 125, P., 1922; *G. Bertrand et Rosenblatt.* «Annal. de l'Instit. Pasteur», 35, p. 821, P., 1921; *G. Bertrand et R. Vladesko.* «Bull. Soc. Chim. de Fr.», 4. 29—30, p. 915, P., 1921; *G. Bertrand.* «Revue génér. de Chim.», 8, p. 205, P., 1905; *G. Bertrand et F. Medigréceanu.* «Bull. Soc. Chim. de Fr.», XI, p. 665, P., 1912; «C. R.», 154, p. 941, 1450, P., 1912; 155, p. 82, P., 1912; «Annal. de l'Instit. Pasteur», 27, p. 1 и сл., P., 1913.

295. *F. Jadin et Astruc.* «C. R.», 155, p. 406, P., 1912; 156, p. 2023, P., 1913; 159, p. 268, P., 1914; «J. de pharm. et chim.», 105, p. 155, P., 1913; «Revue Scient.», 54, 589, 1916.

296. *H. Bradley.* «J. of biol. chem.», 8, Balt, p. 237, 1910—1911.

297. *Е. Успенский.* «Ж. опытн. агрономии», 16, с. 300, 450, П., 1915.

298. *A. Phillips.* Papers of the dep. of marine biology, II, p. 92, W., 1917 («Carnegie Public.», 251).

299. *D. Wester.* «Biochem. Zeitschr.», 118, S. 160, B., 1921; «Pharm. Weekblad.», 59, S. 52, A., 1922; «Archiv de Pharm.», 261, p. 1, 1922.

300. *M. Fox a. H. Ramage.* «Proceed. R. Soc. B.», 108, p. 162, L., 1931.

301. *А. П. Виноградов.* «Докл. Акад. наук», 1929, 227; *А. Виноградов и М. Неуструева.* Там же, 1930, 127.

302. *В. Вернадский.* Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры, Пг., 1922.

303. *C. Petersen.* Report of the Dan. Biol. Station, 20, p. 21, Cop., 1911; ib., 22, Cop., 1915.

304. К сожалению, не существует полных точных анализов организмов, содержащих марганец и им богатых. Даже новые численные определения марганца даются часто лишь для золы, причем ее количество по отношению к живому организму всегда сомнительно, например в анализах Жодена и Астрюка потеря от прокаливания до 120° приравнивается воде. Хотя новые анализы Жодена, Астрюка. Бертрана, Вестера, Розенблата несомненно доказали присутствие марганца во всех растениях, они не дают нам ясного понятия о его численном распределении. Для разных видов большей частью имеются анализы различных частей одного и того же организма, а не анализы живого вещества. Было бы необходимо иметь точные количественные определения марганца в целых организмах, богатых этим металлом: в ферробактериях, в диатомовых (например, *Cocconeae*), жгутиковых (например, для *Anthophysa vegetans* O. Müll.), зостерах, гидропаядеях (например, для *Trapa*), плаунах, водорослях (например, *Padina*), уредineях, хвойных. Следует предполагать, что существуют разнообразные растения, богатые марганцем, так как встречаются почвы, содержащие большие количества этого металла, покрытые флорой, не изученной не только химически, но часто и морфологически. Марганец в почвах обыкновенно не превышает $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-1}$ их процента, но существуют, как мы видели, почвы, количество марганца в которых доходит до 7%. В то же время есть растения, живущие на марганцевых рудах, к сожалению, совершенно не изученные, а между тем они несомненно могут поглощать из них много марганца. О растительности на выходах марганцевой руды в нагорье Рани Чиатури см. *С. Сахелашвили.* К геологии и петрографии Чиатурских марганцевых месторождений, с. 10—11, 1917. Животные организмы, по-видимому, менее богаты марганцем.

305. *M. Beijerinck.* Folia microbiologica, 2, p. 128. Delft.. 1913.

306. *D. Jackson* («Trans. of Amer. Microscop. Soc.», 23, p. 36, L., 1902) дает для сухих охристых осадков *Crenothrix*, содержащих марганец (*Gren. polyspora*, согласно *Б. Шорлеру.* I. c., с. 684, 1904), 23,8% Mn А. Бейтин и его сотрудники (*A. Beythien, H. Hempel, L. Kraft.* «Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmit.», 7, S. 218, B., 1904) нашли для высушенных колоний («*stark inkrustierte Crenothrixfaden*») до 36% Mn (49,98% Mn_3O_4). С геохимической точки зрения в живое вещество *Crenothrix* следует включить биогенно выделенные им «вады», вероятно, проникнутые органическими соединениями.

307. *G. Bertrand.* «Revue génér. de chim.», 8, p. 211. P., 1905; *J. Murray u. E. Philippi.* Wissensch. Ergebnisse d. deutsch. Tiefsee Exped., «Valdivia», 10, 4, S. 190, 1, 1908; *Я. Самойлов и А. Титов.* 1922, с. 106. Работы последнего времени доказали, что железо-марганцевые и железные конкреции в морях (Черное, Печорское, Белое моря) и соленых озерах образуются бактериями и жгутиковыми организмами. Это близкие, но не те же самые организмы, которые образуют железо-марганцевые конкреции в пресных водоемах, В. С. Буткевич различает здесь бактерии — *Callionella reticulosa* (в Белом море), *Calionella tortuosa* (в Печерском море) и жгутиковые — *Perseus marinus* (там же). *Б. Перфильев.* «Изв. Геол. ком.», 45, с. 814, Л., 1927; *В. Буткевич.* «Тр. Морск. научн. инст.», III, 3, с. 5, 63 и сл. 1928. Ср. *Н. Холодный.* «Микробиол. ж.», 153, 1929. Ср. *J. Grüner.* «Bulletin of Minnesota Geolog. Survey», 19, 1924.

308. *С. Виноградский.* «Botan. Zeitung», S. 261, B., 1888; «Centralbl. f. Bacteriol.», 2, 57, 1, 1922. Ср. замечания Прингсгейма: *E. Pringsheim.* «Die Naturwissenschaften», 20, S. 482, B., 1932.

309. *M. Beijerinck.* Folia microbiol., 2, p. 126, Delft, 1913.

310. *Е. Успенский.* Там же, с. 327, 1915.

311. См. примечаний 326. Работа Фрэнсиса была мне недоступна. См. *J. Laudermilk.* «Am. J. of Science», 5, 21, p. 54, 1931.

312. *J. Laudermilk.* I. c., p. 54, 61, 1931.

313. *H. Swoboda.* Carinthia, 2, p. 192, 1902.

314. *W. Prantl.* «Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chem.», I, S. 47, 642, Heid., 1907; *A. Miolati.* «Abegg-Auerbach's Handb. d. anorg. Chem.», 2, S. 686—687, L., 1913.

315. *В. Вернадский.* I. c. I, с. 688, 775 (библ.), 1914; *Его же.* Истор. минерал. земной коры, 1, 2, с. 230, Л., 1927.

316. Для озона,— если включить стратосферу в состав биосферы. Образование его за ее пределами, однако, кажется возможным.

317. *F. Czapek.* Bioch. d. Pflanz., 3, S. 138, 1921.

318. Бертран уже в 1895 г. открыл лакказу. См. еще прим. 294. Ср. *M. Fox a. M. Ramage.* «Proc. R. Soc. B.», 108, L., 1931.

319. Такая геохимическая роль марганца в биосфере была уже в 1847 г. указана К. Бишофом. См. *C. Bischof.* «Gelehrte Anzeig. Kgl. Akad. Wiss.», S. 134, 1847. Из новых работ см. *G. Bertrand.* I. c., 1905; *Я. Самойлов и А. Титов.* I. c., p. 56, 1922.

320. *В. Вернадский.* История прир. вод, I, 1, Л.; 1933, 26.

321. *J. Murray a. R. Irvine.* «Trans. of Edinb. R. Soc.», 37, p. 725, E., 1895. Необходимо иметь новые, более точные определения марганца.

322. *J. Murray.* «Scottish geograph. J.», 3, 77, E., 1887.

323. *F. Clarke.* Data of geochemistry, 5 ed., p. 118, W., 1924. Он дает $2{,}73 \cdot 10^9$ т для всей массы разведенных солей, ежегодно приносимых реками. Это немногим более половины цифры, данной Мерреем.

324. *B. Aarnio.* «Geotekn. Meddel. Geolog. Komm. i Finnland», 20, S. 59, H., 1918.

325. *O. Aschan.* «Zeitschr. f. prakt. Geol.», 57, B., 1907. См. подробную статью в «Bidragtill känned. of Finl. Natur.», 66, H., 1908. Он допускает деятельность микроорганизмов. Ср. *O. Aschan.* «Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.— Natur. Kl.», G., 1932.

326. *W Francis.* Proceed. of R. Soc. Queensland, 32, 1920. Мне эта работа известна лишь в извлечении.

327. *W Mason.* «Chem. News», 61, L., 1890, p. 123. Ср. данные для минеральных вод Франции — *A. Astruc.* «Ann. Inst. Hydrol.», II, p. 1924, с. 77 и сл.

328. *C. Young.* «Trans. of Kansas Acad. of Sc.», 23—24, p. 38—39, Top., 1911.

329. *J. van Bemmelen.* «Zeitschr. f. anorg. Chem.», 22, S. 337, H., 1908.

330. См. *А. Виноградов.* «Докл. Акад. наук», 1929, 127; *А. Виноградов и М. Неуструева.* Там же, 1930, 127.

331. *G. Bertrand.* «Revue général. de chim.», 8, p. 209, P., 1905; *V. Lindgren.* Mineral deposits, 3 ed., p. 383, N. Y., 1928; *F. Clarke.* I. c., p. 539—542, 1924.

332. *И. Багашев.* Минеральные источники Забайкалья, 15, М., 1905; *F. Clarke.* Data of geochemistry, 5 ed., p. 190, 196, W., 1924.

333. *F. Clarke.* I. c., p. 30, 1924.

334. Ср. *C. van Hise.* Treatise on metamorphism, p. 989, 1199, W., 1904.

335. *J. Vogt.* «Zeitschr. f. pr. Geol.», 228, B., 1906.

336. Ср. *B. Gossner u. E. Jig.* «Centralbl. f. Min. A. St.», S. 11—12, 1932.

337. Ср. *L. de Launay.* Gîtes minéraux et métall., 2, p. 534, P., 1913.

338. *P. Lenard u. V. Klatt.* «Ann. d. Physik», 4, 15, S. 227, 665, L., 1904.

339. К сожалению, Ленард и Клатт не дали точных указаний о минералах и породах, из которых они извлекли свой кальций. Неизвестно, изучали ли они также кальциевые силикаты и алюмосиликаты. Они говорят, что имели в распоряжении известь всякого происхождения.

340. Они во многих случаях наблюдали максимальную фосфоресцепцию, соответствующую минимум 0,002% Mn в CaS. Беря $2 \cdot 10^{-2}$ % Mn в природном Ca за максимум и количество кальция в земной коре (см. табл. 2, с. 33), мы получаем указанные в тексте числа.

341. *T. Watson a. R. Beard.* «Proceed of U. S. Nat. Museum», 53, p. 555, 559, W., 1917.

342. *L. Teisseranc de Bort.* «C. R.», 134, p. 987, P., 1902; «C. R.», 148, p. 593, P., 1909; *R. Assmann.* «Sitz.— Ber. d. preuss. Akad.», 2, 495, B., 1902. Об этом открытии см. *E. Obst u. K. Brüning.* Supan's Grundriss d. phys. Erdkunde, 7 Aufl., 1, S. 111, L., 1927.

343. *C. Schuchert.* The evolution of the Earth and its inhabitants, p. 41 (Yale Univ.), N. Y., 1918.

344. *H. Washington.* «Bull. of the Geol. Soc. of America», 33, p. 403, W., 1922; *W. Bowie.* Isostasy, 1927. Работы последнего времени заставляют смотреть на большую величину (ближе к 100 км) как более верную. Ср. *H. Jeffreys.* The Earth, 2 ed., L., 1929.

345. Даже граница каких-то изменений около 30 км от поверхности геоида, вскрываемая сейсмическими наблюдениями, лежит вне поля нашего зрения — вне опыта и наблюдения — в явлениях геохимических миграций.

346. *R. Oldham.* «Quart. J. Geol. Soc.», 82, p. 67, L., 1926.

347. Базальтовую геосферу некоторые исследователи заменяют эклогитовой. Ниже ее допускают перидотитовую (Холмс). В общем важно едва ли возбуждающее сомнение нахождение под гранитной оболочкой тяжелых горных пород (уд. вес 3,0—3,3). Базальтовые породы (в широком смысле) реально наблюдались в условиях, допускающих такое научное толкование их генезиса. По-видимому, мы имеем здесь земную оболочку основных пород из трех сменяющихся, все более тяжелых книзу пород, из трех геосфер — базальтовой, экологитовой, перидотитовой.

348. Едва ли она сплошь расплавленная — вероятно, расплавлена только местами (магматические очаги). Расплавление связано с радиоактивным распадом. Плоскость ее ограничения очень далека от параллелизма с геоидом. Наши представления постоянно меняются, и здесь еще нет необходимой точности. Как пример можно привести для «изостатической» поверхности следующее представление (1928) фон Вольфа (F. v. Wolff. «Jahrb. d. Hall. Verb. Erforsch. d. mitteldeutsch Bodenschätze», S. 16, 1928). Изостатическая поверхность (каковой является первая спложиая геосфера, т. е. базальтова геосфера) находится на глубине

50—60 км в среднем под Европой,
60 » » » Сев. Америкой,
25 » » » » Арктикой,
0—5 » » » » Тихим океаном.

Новые данные вносят поправки, но все это еще не установившиеся представления.

349. *В. Вернадский.* История минер. земной коры, II, в. 1, Л., 1933.

350. Это очень условная граница, пока связанная не столько с тем строением, какое выражается в подземных геосферах, как с тем соотношением, какое существует между вызывающими миграции химических элементов (атомов) космическими силами, сосредоточенными в биосфере, и теми силами, которые определяют собственные силы Земли (радиоактивный состав земной коры и силы земного тяготения в первую голову). Точное эмпирическое установление этой величины есть важная ближайшая задача. Одно время принятая (Ф. Кларк) величина 16 км мне представляется слишком малой; может быть мала и величина 20 км и придется еще опуститься на несколько километров.

351. См. прим. 67.

352. См. прим. 57.

353. Как я уже указывал (прим. 205), допустимо представление, что сдавленный атом не будет представлять то тело, которое мы в земной коре получаем. Удельный вес земного ядра, больший, чем средний удельный вес Земли, может являться следствием не материального различия с составом земной коры, а различия в состоянии атомов (например, потери части электронов, большего значения протонов) аналогично тому, что выявлено как возможное Эддингтоном, например, для спутника В Сириуса. При суждении о металлическом ядре и при аналогии с метеоритами (что связано с богатством никелем в ядре нашей планеты) упускаются из виду тектиты. О них см. *A. Lacroix.* Les tectites, «Archives du Museum d'Hist. Nat.», P., 1932. Лакруа оставил в стороне тектиты Америки и не дает, таким образом, полной сводки известного. Явление тектитов еще значительнее.

354. *F. Arago.* Oeuvres, éd. par *J. Barrel*, I, p. 350—351, P., 1865 (биография Фурье). Эти идеи встретили живую оппозицию еще задолго до работ Фурье, в XVIII в., например со стороны Роме де Лиля. Ср. *J. Romé de l'Isle.* L'action du feu central démontrée nulle à la surface du Globe, 2 ed., P., 1781 (1-е издание 1779 г.).

355. Очень интересны и заслуживают большого внимания идеи М. Люжона (*M. Lugeon.* «C. R.», 190, p. 1097, P., 1930), который связывает застывание в образование гранитных магм благодаря превращению механической энергии в тепловую во время геотектонических процессов. Эти идеи требуют числовых подсчетов. Гранит явится по этому представлению продуктом переплавленных пород биосферы.

356. Было бы важно численно сравнить тепловой эффект гравитационной энергии орогенических процессов и атомной энергии их вещества. Я могу здесь эту проблему лишь отметить.

357. Мы не можем сейчас ясно выявить себе ту энергию, какую Солнце получает от окружающих его небесных светил. Очень возможно, что оно получает от них не меньше энергии, чем планеты его системы получают от него. Может быть, солнечная энергия есть в некоторой мере энергия звезд или туманностей, передаваемая нам Солнцем.

358. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926, с. 13.

359. *F. Clarke a. H. Washington.* The composition of the Earth's crust, W., 1924 («U. S. Geol. Surv. Prof. Paper», 127).

360. Ср. прим. 353.

361. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926, с. 13.

362. *C. Payne.* «Proc. Nat. Acad. Washington», XI, p. 192, W., 1922.

363. *А. Ферсман.* (Химические элементы Земли и космоса, с. 146, Л., 1924) связывает это с особым строением ядра кремния аналогично Fe и Mg.

364. Проблема об особом положении SiO_2 в земных явлениях занимала уже Фарадея (1837). См. *Bence Jones.* The life and letters of Faraday, II, p. 80, L., 1870.

365. *F. Clarke.* «Bull. of U. S. Geol. Surv.», 228, p. 19—20, 1904. В «Data of geochemistry» (p. 33, W., 1924) он определяет содержание кварца в массивных породах в 12%. Принимая во внимание сланцы и песчаники (по его указаниям), мы получим 12,8% свободного кремнезема во всей земной коре.

366. *F. Clarke.* I. c., p. 33, 1924.

367. Кремнезем чрезвычайно устойчив. При обыкновенной температуре лишь HF разрушает структуру Si — O. *A. Stock.* «Ber. d. deutsch. Chem. Ges.», 50, S. 176, B., 1917. Ср. о химии кремния *A. Stock.* «Zeitschr. f. Electroch.». 32, S. 347, B., 1926.

368. *A. Stock.* I. c., S. 171, 1917; ср. *J Mellor.* A compr. treatise on inorgan. chemistry, VI, 1, 19.

369. Очень характерно, что простая молекула SiO_2 неизвестна. Мы всегда имеем полимер Si_nO_{2n} (*Д. Менделеев.* Основы химии, 6-е изд., с. 500, П., 1896). Ему приписывают формулу $Si_2O_4 — Si_6O_{12}$ (*A. Stock.* «Berichte d. deutsch. Chem. Ges.», S. 179, B., 1917). Пары SiO_2, которые наблюдаются в природе и в наших лабораториях, должны тоже отвечать полимерам $(SiO_2)_n$.

370. См. историю вопроса: *В. Вернадский.* О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., МОИП, 1, 91, 100 с., 1891.

371. *W. Bragg.* The structure of silicates, 2 ed., L., 1932; *E. Schiebold.* «Cbl. f. Min.», 64, S. 316, St., 1931; «Ergebnisse exact. Wissensch.», II, 352, 1932; *V. M. Goldschmidt.* Stereochimie, her. f. Freudendberg, L., 1932.

372. Ср. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 339, 1933.

373. Во всем дальнейшем изложении я буду основываться на представлениях о строении силикатов и особенно алюмосиликатов, вытекших из моего изучения этих тел. Прошло сейчас более тридцати лет, как мною были даны основы этих представлений, являющиеся по сути эмпирическими (*В. Вернадский.* О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., МОИП, 1, 91, 1891). Мне кажется, что и сейчас эти основы отвечают наблюденной с тех пор огромной массе фактов лучше других теорий. История кремния в этой книге является для меня отчасти проверкой правильности взятого мною в 1891 г. направления в истолковании химии алюмосиликатов. Я надеюсь дать критическую сводку имеющихся данных в III томе моей «Истории минералов земной коры», если смогу его написать. См. еще *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, L., 1933.

374. Ср. указанные работы Брегга и Шибольда. Более новые данные с 1932 г. в «Zeitschr. f. Krystall.», где даются подробные критические рефераты новых исследований.

375. История вопроса см. *В. Вернадский.* Там же, с. 43 и сл., 1891. Более новые данные см. *A. Werner.* Neuere Anschauung. in anorgan. Chemie, 3, Br., 1913.

376. См. *V Goldschmidt.* Geoch. Verteilungsgesetze d. chem. Elem. I—VIII, Kr., 1922—1938.

377. *С. Морозевич.* «Min. u. Petr. Mitteilung.», 18, S. 56 и сл., W., 1898. По-русски менее полно.

378. Его получают, нагревая каолин до 450°.

379. О силлиманите как ангидриде алюмокремневых кислот см. *В. Вернадский.* О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., 1891.

380. Заслуживают серьезного изучения поглощающие свойства леверрьерита ($Al_2Si_2O_7 \cdot nH_2O$). Вода ливерррьерита не есть гигроскопическая вода физиков и химиков. В земной коре находится и в соединения входит не химически чистая вода, а раствор. Этим, вероятно, объясняется большая роль леверрьерита в явлениях поглощения в почвах и в изменении состава пластовых вод. Происходит энергичный обмен катионов. Ср. *C. Renick.* «Water supply papers. U. S. Geol. Survey», 520, W., 1924. Ринне предложил назвать безводный $Al_2Si_2O_7$, полученный нагреванием накрита (т. е. $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) или каолина, метанакритом. В земной коре такое тело не найдено.

381. См. стр. 105.

382. *P Termier.* Annales des mines, 17, p. 732, P., 1889; «C. R.», 108, p. 1071, 1889. Этот минерал был встречен несколько раз до Термье; его принимали за остаток организмов. *P. Termier.* I. c., *L. Cayeux.* Introduc. à l'étude der roches sédim., p. 230, P., 1916; *Wherry a. T. Larsen.* «J. of Washington Acad. of Sc.», 7, p. 208, W., 1917.

383. *P. Termier.* I. c., *L. Cayeux.* Contribution à l'étude micr. des terrains sédim., p. 327, 436, Lille, 1897 («Mém. Soc. Géol. du Nord»); *L. Cayeux.* I. c., 1916.

384. *В. Вернадский.* Об ангидридах глин (группе леверрьерита), Докл. РАН, А, с. 27, 1923.

385. Вероятно, делянуит соответствует ангидриду $Al_2Si_4O_{11}$ (*E. Wherry a. E. Larsen.* I. c., p. 215, 1917), если пренебречь лабильной водой. Может быть сюда же относится и бейделлит, характер воды которого неясен. О нем: *T. Larsen a. E. Wherry.* «J. Wash. Acad. of Sc.», 15, p. 465, W., 1925.

386. О геохимическом значении воды см. *A. Lotka.* Elements of physical biology, Balt, 1925; *В. Вернадский.* История прир. вод, 1, Л., 1933.

387. Для пресной воды и льдов по *W Halbfass* (Urania, VII, W., 1913); изложение автора в «Intern. Revue d. Hydrobiologie», 6, p. 553, L., 1913—1914.

388. *А. Лебедев.* Почвенные и грунтовые воды, 2-е изд., М., 1930; ср. *В. Вернадский.* История прир. вод, 1, Л., 1933, с. 10 и сл.

389. *В. Вернадский.* История прир. вод, 1. Л., 1933.

390. *В. Вернадский.* Там же, 1, 1933.

391. *F. Clarke a. H. Washington.* «Proc. Nat. Acad. Washington», 8, 112, W., 1922.

392. Иногда даже в новых работах (например, *W Hobbs.* Earth's evolution and its facial expression, N. Y., 1921, с. 74) указывают на нахождение кислорода в вулканических газах. Однако неизвестны факты, подтверждающие это утверждение. См. *В. Вернадский.* Там же, I, 640, II., 1914. Исследования Т. Джагарда (*T. Jaggard.* «Am. J. Sc. etc.», 4, 44, 19 ff., 1917) над газами вулканов Гаваи доказали поглощение лавами атмосферных газов (кислорода и азота) и их выделение среди газов вулканов. К подобным выводам пришел и *E. Allen* («J. of Frankl. Instit.», 193, 30, 1922). Таким образом, ювенильное происхождение этого кислорода становится еще более сомнительным.

393. *I. Kant* (1754). Sämmtl. Schriften, изд. Preuss. Akad. d. Wiss., 1, 195 и сл., B., 1902.

394. *P. Lowell.* Mars and its canals, 366, N. Y., ср. *S. Arrhenius.* Das Werden der Welten, L., 1907.

395. *E. Suess.* La face de la terre, trad. par *E. de Margerie*, II, p. 84, P., 1900. О трансгрессиях, там же, III, 1610, P., 1913.

396. Его самые важные работы (1883—1885) собраны в книге *А. Карпинского.* «Очерки о геологическом прошлом Европейской России», II, 1919. Ср. его же, «Изв. Акад. наук». П., 1921.

397. Об этом понятии см. мою статью в «Min. u. Petr. Mitteilungen», 44, S. 168 и сл., L., 1933.

398. Эта диссимметрия в строении верхней части земной коры, до базальтовой геосферы, имеет большое значение в геохимии. См. *В. Вернадский.* История прир. вод, 1, Л., 1933, с. 42 и сл.

399. *E. Suess.* «Verh. d. Ges. deutscher. Naturf. u. Ärzte», 74, II, 140, 1902; *E. Suess.* La face de la terre, tr. par de *Margerie.* 3, 1463, P., 1913. Ср. *E. v. Richthofen.* Das meer u. d. Kunde des Meeres. 14, B., 1904.

400. *E. Suess.* I. c., III, 1694, 1913. Согласно Зюссу, наша планета вначале была совершенно покрыта водами моря, давала «паиталассу». Он думал, что орогенические движения стремятся восстановить существовавшее раньше такое состояние равновесия.

401. Об истории этой идеи см. *В. Вернадский.* История природн. вод, 1, 2, Л., 1933, с. 56 и сл.

401. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934, с. 12 и сл.

401б. *В. Вернадский.* История минер. земн. коры, II, 1, с. 11, Л., 1933.

401в. *В. Вернадский.* «Природа», № 8—9, с. 25, Л., 1933.

401г. *В. Вернадский.* История минер. земн. коры, II, 1, с. 13, Л., 1933.

401д. О декадах см. *В. Вернадский.* Ист. минер. земн. коры, II, 1, с. 136, Л., 1933, II, 78, 1934.

401е. Я взял таблицу у *F. Soddy.* The interpretation of the atom, L., 1933.

402. Более глубокое ознакомление с историей жизни приводит к заключению о невозможности «панталассы» как состояния равновесия Земли. Суша и океан всегда существовали одновременно в геологическом времени. См. *В. Вернадский.* Биосфера, с. 145, Л., 1926.

403. Уже Гендерсон указывал, что наиболее близким к воде химическим соединением является аммиак. Об этом см. *P. Pascal.* Traité de chimie minér., 3, p. 98, P., 1932.

404. *L. Henderson.* Die Umwelt d. Lebens. Autor. Übers, L., 1914, 68.

405. *L. Henderson.* I. c., S. 67, 1914.

406. О понятии организованности по отношению к организму и его среде (биосфере) см. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934.

407. Ср. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 7 сер. ОМЕН, № 3, с. 403 и сл., 1931.

408. Несомненно, мы имеем здесь дело с живым научным течением, так как оно вызвало серьезную и любопытную экспериментальную работу. Но думать, что этим путем можно дойти до объяснения жизни — недопустимое упрощение явления. Жизнь *неотделима* от биосферы — связана не только с организмами, но и со средой. Не только «пласмогенисты» и мор-

фологи (ср. прим. 511; ср. *S Leduc.* Théorie physicochim. de la vie, P., 1910; La biologie synthétique, P., 1912), но и химики ищут в этих явлениях разгадку жизни. Ср. *M. Moore.* Biochemistry, 127, L., 1921; *T. Donnan.* The physical chemistry of interfaces, «The Advancement of science», B., p. 23, L., 1926. В этом направлении, но без экстраполяций, идут интересные работы Люмьера (*A. Lumiére.* Rôle des colloides chez les êtres vivants, P., 1921; Théorie colloidale de la biol. et de la pathol., P., 1923). Любопытно, что уже T. Graham усматривал в коллоидах «primary source of the force appearing in the phenomena of vitality». *B. Moore.* I. c., 1921, p. 11.

409. Часто принимают, что коллоиды играют гораздо большую роль в живой природе, чем в неорганической (например, *B. J. Duclaux.* Les colloides, 7—9, P., 1920).

410. О Ф. Сельми см. *J. Guareschi.* «Memorie d. Academia di Torino», 2, 62, 159, 1911. О его работах ср. Oswald's Klassiker, 217, Klass. Arbeiten über kolloid Lösungen. Herausg. *E. Hatschek*, 135, L., 1926. Сельми ошибся, думая, что он опубликовал свои воззрения раньше Бодримона.

411. *T. Graham.* Chemical a. physical researches, red. *A. Smith*, Ed., 1876.

412. Еще недавно В. Банкрофт (*W Bancroft.* «J. Physical Chem.», 28, 256, 1924) обратил внимание на забытые оригинальные работы французского ученого А. Е. Baudrimont (1806—1850). Он является одним из предшественников Сельми и Грэгема. Ср. о нем: *P. Bary.* Les origines de la chimie colloid. *A. Baudrimont.* P., 1908. О значении его работ в кристаллографии см. *В. Вернадский.* Основы кристаллографии, I, Москва, 1903, 133—134, 143. Он был предшественником идей Е. С. Федорова.

413. *N. Fuchs.* Gesammelte Schriften, herausg. *C. Kaiser.* München, 1856.

414. Особенно в своей до сих пор интересной сводке минералогических данных: *J. A. Breithaupt.* Vollständ. Handb. d. Mineral., 1—3, L., 1836—1847.

415. *F. Cornu.* «Miner. u. Petr. Mitteil.», 28, 196, 1909; «Centralblat. f. Min.», 324, 335, 1909. «Verh. d. Geol. Reichsanstalt», 41, W., 1909; «Zeitschr. f. Geol.», 17, 12, 1909. О F. Cornu см. *F. Becke.* «Miner. u. Petr. Mitteil.», 28, 111, 1909. Felix Cornu, Dr. u. L., 1923.

416. *P. von Weimarn.* Grundzüge d. Dispersoidchemie, Dr., 1911; *Его же.* К учению о состояниях материи, П., 1913; *Его же.* «Зап. Екатериносл. горн. ин-ст», 1, Владив., 1919.

417. *R. Schwarz.* «Zeitschr. f. Electrochem.», 32, 416, 1926; *R. Schwarz u. Richter.* «Ber. Deutsch. chem. Ges.», 60, 2265, 1927. Ср. еще *А. Рабинович и Е. Ласкин.* «Zeitschr. f. physikal. Chemie», 134, S. 387, 1928.

418. *W. Biltz.* «Zeitschr. f. Elektrochem.», 33, 491, 1927; *W. Biltz u. E. Rahlfs.* «Zeitschr. f. anorg. Chem.», 172, 1, 1928.

419. *H. Le Chatelier.* La silice et les silicates, 34, 58, P., 1914; *А. Рабинович и Е. Ласкин.* Там же, 1928.

420. Существование этих кислот можно ожидать среди тех кремнекислых гидратов, которые образуются в местах выхода вулканических газов и паров, богатых водой и свободными кислотами (HCl, H_2SO_4) и т. д.

421. Существуют указания на сходство мицеллы (SiO_2) некоторых кремневых «гидратов» с иной полиморфной разностью SiO_2, чем кварц, с так называемым «аморфным кремнеземом». Ср. *O. Mulert.* «Zeitschr. f. anorg. Chem.», 35, 207, 239, 1912 (термохимические данные).

422. Не исключена возможность, что есть и в природе опалы, представляющие действительно кристаллические гидраты в твердом состоянии. Сюда можно отнести органогенные опалы, образующиеся в губках и радиоляриях. Они дают кристаллические скелеты правильной системы. Ср. *В. Вернадский.* Минералогия, 1, 322, М., 1910. Вне организма в биосфере они не образуются. Возможно, впрочем, что мы имеем здесь дело с кремнеорганическими соединениями, богатыми водой, а не с опалами.

423. *F. Diénert et F. Wandelbulque.* «C. R.», 176, 1480, 1923.

424. Например, *A. Stock.* «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 50, 1917.

425. Синтез кристаллических гидратов алюминия не дал ничего нового по сравнению с минералогическими наблюдениями. Устойчивые кристал-

лические гидраты образуют γ-ряд Габера (*F. Haber.* «Naturwissenschaften», 13, 1008, 1925).

426. *E. Posnjak a. A. Merwin.* «Am. J. Sc.», 4, 47, 311 и сл., 1919; *F. Haber.* I. c., 1008 и сл., 1925. В новой работе *Н. С. Курнакова и Е. Роде.* («Изв. Инст. физ.-хим. анал.», III, 1, 305 и сл., Л., 1926) указывают, что существует одно кристаллическое соединение $Fe_2O_2(OH)_2$ — гетит. Турьит есть окись железа с цеолитным содержанием воды до 8% H_2O. Лимонит строится из гетита, в котором растворена вода. У ксантосидеритов (бобовых руд) отношения более сложные. Не содержат ли они всегда SiO_2 (опал)? Ср. *J. Böhm.* «Zeitschr. f. Kryst.», 68, L., 1928, 583.

427. *P. Pascal.* «C. R.», 178, 482, 1924.

428. Коллоидальное состояние гидратов Al_2SiO_5 точно не установлено. Быть может, $H_2Al_2SiO_6$ существует в землистых массах в лабильной связи с богатыми водою магнезиальными силикатами. Может быть, гидратам, отвечающим хлоритам, отвечает кочит, описанный Козу (1922) и его сотрудниками, которому он придает формулу $Al_4Si_3O_7(HO)_{10}$ (*J. Kozu, K. Seso a. K. Kinoshita.* «J. of Geological Society of Tokyo», 29, 1922). Может быть, также некоторые аллофаны и аллофаноиды относятся сюда же. См. прим. 430.

429. Каолиновые глины часто содержат гидраты окисей алюминия и железа, коллоидные опалы и т. д. Основательное изучение глин геологами, географами, агрономами, керамистами показывает, что зачастую эти тела — химически очень отличные от каолиновых глин. Есть глины, состоящие из кремнекислоты, другие (как глина мергелей) содержат хлоритовые алюмосиликаты (ср. с. 131), «сукновальные глины» состоят из магниевых водных силикатов. «China clay» состоят из чистого мусковита (см. о последних *Л. Иванов.* «Bull. Soc. Nat. de Moscou», 507, 1902).

430. По-видимому, для аллофанов будет характерна бо́льшая бедность их кремнием, чем для каолиновых глин. Анализы наиболее чистых разностей дают формулу $Al_2SiO_5 \cdot 4—6H_2O$, но характер воды неясен. Неясно, сколько можно принять гидроксильных групп. К сожалению, очень часто аллофанами называют совершенно разные тела (как и глины). См. сводку у *J. Mellor.* A compr. Treat. on inorg. Chem., 6, p. 496 (лит.), L., 1925.

431. Формула термьерита требует проверки.

432. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», с. 107, 1932. В переработанном виде — «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 337 и сл., L., 1933.

433. Ср. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», S. 359 и сл., 1933.

434. Ср. *В. Вернадский.* Лекции описат. минерал., 1, М., 1899; *Его же.* «Zeitschr. f. Krystall.», 34, S. 58, L., 1901 (слюдяное ядро); Минералогия, II, М., 1912.

435. *В. Вернадский.* Geochemie in ausg. Kap., S. 309, L., 1930.

436. 82,28% — по эмпирическим ионным радиусам Гольдшмидта, 84,34% — по теоретическим числам Паулинга.

437. Числа Гольдшмидта — в скобках числа Паулинга (обозначены Р). См. *V. Goldschmidt.* Ergebnisse d. techn. Roentgenkunde, II, p. 179, L., 1931.

438. Об его активности см. любопытные замечания у *Н. Антоневича.* Гидравлич. свойства каолин. глин, с. 64, М.— Л., 1931 (Керамич. инст., № 32). К сожалению, до сих пор область этих явлений систематически не исследована. Ср. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», с. 107, 1932.

439. *T. S. Hunt.* «Amer. J. Sci.», 3, 19, 350—351, 1880. Эти вычисления были впервые произведены Эбельменом. *H. Ebelmen.* «Rec. Trav. chim.», II, 74, P., 1865.

440. *C. S. Ross a. P. Kerr.* «U. S. Geol. Surv. Prof. pap.», 165, E. W., 1930; *R. Sohlberg.* «Amer. Miner.», 18, p. 5, 1933. На основании рентгенограмм можно отличить три полиморфные разности — накрит, диккит и каолинит одной формулы $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$.

441. Ф. Кларк относит глины осадочных пород к сланцам. По его мнению, сланцы составляют 4% весовых земной коры («Data of Geochem.», p. 33, 1920). Состав этих сланцев, содержащих каолиновые глины, показывает, что они по большей части состоят из кремнезема (кварца) и алюмосиликатов (феррисиликатов).

442. *C. van-Hise.* A treatise on metam., W., 1904.

443. *В. Чирвинский.* «Зап. Киевск. общ. ест.», 26, с. 44, К., 1917.

444. *A. Holmes.* «Geol. Magaz.», 6, 2, 102, L., 1915.

445. Эта реакция соответствует потере воды в наших лабораторных опытах. *П. Земятченский.* Этюды о русских глинах, II, с. 48, 1923; *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», с. 27, Л., 1922; Ср. *Н. Антоневич.* Там же, 1931.

446. Эта реакция соответствует искусственному превращению глины в силлиманит; ни дистен, ни андалузит синтетически не получены. Силлиманит получается обжиганием глин при высоких температурах. Ср. *В. Вернадский.* О группе силлиманита, с. 76. М., 1891. Это иногда оспаривается. Думают, что получается только муллит (например, Меллор, Боуэн и Грейг, см. прим. 461). Едва ли такое отрицание правильно. В моих опытах анализ дал в одном случае несомненно силлиманит. Может быть, влияние примесей? Может быть правильно представление о муллите (керамите) как о предельном растворе Al_2O_3 в Al_2SiO_5. Муллит отвечает формуле, близкой к $Al_6Si_2O_{13}$. Может быть, этим объясняются колебания в составе, которые постоянно наблюдаются; они наблюдались и мною (*В. Вернадский.* «Trans. of Ceramic Soc.», 24, 19, L., 1924/27) и, таким образом, приводили меня в 1891 г. к формуле $Al_8Si_3O_{18}$ (аналогичной дюмортьериту). В последнее время накапливаются данные, которые указывают, что при высокой температуре действительно может образоваться муллит, а не силлиманит, и что муллит (керамит) есть раствор Al_2O_3 в силлиманите или в близком ему соединении (см. *A. Brauns u. R. Brauns.* «Cbl. f. Min.». 1926, с. 6 и сл. (лит.)). Может быть, вопрос разъясняется указанием Росбо, что чистый муллит имеет формулу Al_2SiO_5, являясь новой, четвертой полиморфной разностью Al_5SiO_5 (*P. Rosbaud.* «Zeitschr. Elektrochem.», 32, 319, 1926). Ср. *R. Wyckoff, J. Greig a. N. Bowen.* «Am. J. Sc.», 9, 459, 1926; *P. Ewald u. C. Hermann.* Strukturberichte, S. 438, L., 1929; *W. Bragg.* The constitution of silicates, 2 ed., L., 1931, p. 19 и сл.; *E. Schiebold.* Ergebnisse d. exact. Naturwiss., S. 378, B., 1932.

447. *В. Вернадский.* О группе силлиманита, с. 48 и сл., М., 1891; Минералогия, 3-е изд., 2, с. 410 и сл., М., 1912.

448. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 6, 6, Л., 1909 Результаты новых синтетических работ *A. Buddington* («Am. J. Sc.», 5, 3, 1922, p. 37), мне кажется, укладываются в рамки высказанной здесь теории. Ср. замечания *А. Гинзберг и Х. Никогосяна.* «Изв. Акад. наук», 692, Л., 1936. Ср. другие представления *F. Machatchki.* «Centralbl. f. Miner.», S. 273, A., 1930; 28, 1931; *H. Berman.* «Amer. Miner.», 14, 1929; *Warren u. Trautz.* «Zeitschr. f. Krystall.», 75, 525, 1930; *E. Schiebold.* I. c., S. 419, 1932.

449. До 370° растворяемость в воде алюмосиликатов и силикатов очень мала. *P. Niggli u. G. Morey.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 83, 382, 1913.

450. О гидротермальных минералах и их синтезах см. *P. Niggli u. G. Morey.* I. c., 369 и сл., 1913; *E. Baur.* «Doelter's Handb. d. Mineralchemie», II, 2, 556 и сл., 1917.

451. *C. Saint-Claire Deville.* «C. R.», 54, 325, 1862.

452. *A. de Schulten.* «C. R.», 90, 1493, 1880; 94, 96, 1882 (180° анальцим); *J. Lemberg.* «Zeitschr. f. Geol. Ges.», 35, 597, 1885 (180—190° анальцим). Первые опыты Лемберга указали на образование цеолитов из их элементов (гидраты глинозема и силикаты) при гораздо более низких температурах, быть может, около 100° (*J. Lemberg.* Ib., 28, 574, 1878). Однако температура не была измерена в опытах этого точного наблюдателя. Было бы очень важно повторить эти опыты с теперешними научными средствами.

453. *R. Daly* («Pr. Nat. Acad. Washington», 3, 659, W., 1917) обратил внимание на очень распространенный процесс кристаллизации щелочных полевых шпатов в известняках при низких температурах, ниже 100°, может быть, ниже 70° Р. Дэли изучал его для Западной Европы и Северных Соединенных Штатов Америки, но это общий процесс. В России его изучали П. Земятченский, Я. Самойлов, А. Ферсман, П. Борисов, В. Чирвинский. Он входит в ряд других аналогичных процессов, каковым является, например, кристаллизация цеолита при низкой, температуре, например, в Пиренеях, исследованная А. Лакруа (*A. Lacroix.* Minéralogie de la France, 2, 335, P., 1897), или на дне моря (*J. Murray a. Renard.* Deap sea Deposits, L., 1891, «Challenger Rep.»). Это частичное проявление великого природного явле-

ния — превращения *каолиновых глин* в каолиновые силикаты в глубоких частях биосферы. Эта кристаллизация щелочных полевых шпатов не является новым образованием из компонентов (т. е. это не синтез каолинового ядра), но лишь химическим превращением тел, *обладающих уже каолиновым ядром*. Процесс идет не только в известняках, но и в песчаниках, в песках. Из более новой литературы см. *В. Багурин.* «Изв. Геол. ком.», 47, № 1, Л., 1928; *D. Reynolds.* «Geol. Magaz.», 390 (лит.), 1929; *J. Singewald u. C. Milton.* «Bull. Geol. Soc. of Amer.», 40, 463, 1929; *О. Аншелес и П. Татаринов.* «Изв. Геол. Кавк. Упр.», 50, вып. 25, с. 412, 1931. Возможно, что здесь есть и другой процесс — выделение полевых шпатов из водных растворов в пластовых водах.

454. Каолиновой кислота эта была названа *С. Вейбергом* («Тр. Геол. музея Акад. наук», 1912).

455. Точные измерения *E. Klever u. E. Kordes* («Veröff. aus d. Kaiser-Wilhelm Instit. f. Silikatforschung.», Bd. III, B., 1929/30); *С. Вологдин и Д. Чернобаев* («Изв. Донск. политехн. ин-ст», 1, с. 60 и сл., Нов., 1912) дали 12,0 кал/мол. О значении этого факта ср. *В. Вернадский.* Die Naturwissenschaften in d. Sowjet-Union. издан. O. Vogt, 343, B., 1929; здесь ошибочно напечатано «Sillimanit» вместо «Kaolinanhydrid». Ср. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 361, L., 1933.

456. Ср. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», с. 107 и сл., 1932; *Его же.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 337, 1933.

457. До сих пор продукты присоединения к каолиновым ядрам не наблюдались среди минералов метеоритов; однако соли каолинового строения среди них встречаются.

458. *C. Sainte-Claire Deville.* «Ann. Chim. et Phys.», 3, 40, 257, 288, 1854. Этот забытый мемуар и сейчас очень интересен. В нем можно найти ясные зачатки современных петрографических идей. Ср. *C. Sainte-Claire Deville.* «C. R.», 54, 880—881, 1862. О Сент-Клер Девилле см. *A. Lacroix.* Notice histor. sur le 3-me fauteuille de minér. de l'Acad., p. 33 и сл., P., 1929.

459. *В. Вернадский.* I. c., 337, 1929.

460. *H. Le Chatelier* («Bill. Soc. Minér. Franc.», 10, 206, P., 1887) первый заметил выделение пепла при этой температуре у галлуазитов и коллоидальных глин. Позднейшие наблюдения показали общий характер этих явлений. Экзотермическая реакция иногда ошибочно объясняется, например, Меллором, существованием свободного глинозема, который, как то показал Ле Шателье, претерпевает также экзотермическое превращение, однако при более низкой температуре (850°).

461. *В. Вернадский.* О группе силиманита и роли глинозема в силикатах, «Bull. Soc. Natur. de Moscou», p. 76, M., 1891; *П. Земятченский.* I. c., с. 84, 1923. Вопросу этому в последнее время посвящена огромная литература. Кроме перечисленных (прим. 446) работ см. еще *J. Mellor and Scott.* «Transaction of the céram. Soc.», XXIII, L., 1925; *В. Агафонов и В. Вернадский.* «C. R.», 1082, 1924; *В. Искюль.* Об отношениях каолинита к высокой температуре, Л., 1925 («Тр Керам. ин-ст.», 2); *А. Гинзберг, Х. Никогосян и А. Читаев.* Об изменении каолинита при нагревании, «Тр. Инст. прикл. минерал.», 22, M., 1926; *J. Greig.* «J. Amer. Ceram. Soc.», 8, 1925; *N. Bowen, J. Greig a. E. Ziess.* «J. Washington Acad. Sci.», 14, 187, 1924; *F. Neumann.* «N. Jahrb. f. Miner.», Beil. Bd. 53, 1925; *J. Norton.* «J. Amer. Ceram. Soc.», 8, 1925; *F. Raaz.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 38, 583, 1925; *Г. Уразов.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 154, 152, 1926; *R. Schwarz u. H. Merk.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 156, 1, 1926; *Л. Струтинский.* «Ж. русск. физико-хим. общ.», 59, Л., 1927; *Д. Белянкин.* «Докл. Акад. наук», 279, Л., 1928; *J. Hyslop a. A. Rooksby.* «Trans. of Ceram. Soc.», 27, 219, 1928; *K. Spangenberg.* «Keram. Rundschau», № 21 u. folg., 1927 (большой список литературы); *Г. Уразов и Н. Влодавец.* «Изв. Геол. ком.», 45, Л., 1927; *W. Eitel.* «Keram. Rundschau», 37, 1926.

462. В природе встречается несколько разных ангидридов. Литература о муллите (керамите) (ср. прим. 446, 461). Ему близок и (также с избытком Al_2O_3 по отношению к Al_2SiO_3) дюмортьерит $(Al, B)_8Si_3O_{18}$. Чистый алюминиевый дюмортьерит синтетически получен Сент-Клер Девиллем

(*Ch. Sainte-Claire Deville et Caron.* «Ann. Chim. et Phys.», 4, 5, 114, 1865). Мною получена другая полиморфная разность β-дюмортьерит без бора (*В. Вернадский.* I. c., 81, 1891). Есть ангидрид $Al_4Si_3O_{12}$, содержащий меньше Al_2O_3, чем соединение Al_2SiO_5. Он синтетически получен Фреми и Фейлем (*Fremi et Feil.* «C. R.», 85, p. 1032, P., 1877) и встречается в природе в виде ксенолита. О существовании ксенолита как минерала, отличного от силлиманита, см. *В. Вернадский.* I. c., с. 52 и сл., 1891. Дельтер (*C. Doelter.* «Handb. d. Mineralchemie», 2, 2, 14, 1917) приводит анализ ксенолита, сделанный Вииком, но не упоминает о втором анализе, проделанном Комоненом (*Komonen u. Nordenskiöld.* «Acta Soc. Fennicae», I, 375, H., 1842; ксенолит рассматривается Дельтером как синоним силлиманита. Мне кажется, что факты противоречат этому воззрению.

463. О нахождении андалузита в тектитах упоминают Р. Браунс и М. Бауэр. Это нахождение ни на Земле, ни синтетически не наблюдавшееся, может служить доказательством особого генезиса тектитов. Тщательное исследование такого парагенезиса андалузита должно быть поставлено на очередь дня. Нужна проверка.

464. *С. Вейберг.* «Тр. Геол. и минер. музея Акад. наук», 4, 160, Л., 1911. Он защищает взгляд, что между структурой каолиновых силикатов (соли кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$) и «маргаритических» силикатов (соли кислоты $H_2Al_2SiO_6$) нет большой разницы, так как различие температур их образования незначительно. Все же эта область существования калиевой соли каолинового ядра ограничена определенной температурой, ниже которой это соединение неустойчиво и переходит в другое, что именно и доказывают опыты С. Вейберга. Ср. *P. Niggli.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 98, 319, 1916.

465. О температуре плавления анортита см. *G. Morey a. N. Bowman.* «Am. J. Sci.», 5, 4, 1922.

466. *G. Morey a. N. Bowman.* I. c., p. 8, 1922.

467. Устойчивость каолинового ядра в натровых, калиевых и кальциевых соединениях очень различна. Она определяет появление определенных минералов в отдельных горных породах. Так, например, $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ (ядеит) не выделяется в кислых изверженных породах при высокой температуре в противоположность $K_2Al_2Si_4O_{16}$ (лейциту), так как альбит $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ не разлагается при высокой температуре (*G. Morey and N. Bowman.* I. c., 20, 1923). Свойства кислоты $H_2Al_2Si_7O_{12}$ (пирофиллит) кажутся при высокой температуре очень отличными от свойств $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ (каолина, ср. *H. Houldsworth a. J. Cobb.* «Trans. Ceram. Soc.», 22, St., 134. 1923) и требуют тщательного изучения. С этой точки зрения очень важны находящиеся в печати наблюдения С. М. Курбатова, что альбиты переходят при гидротермальных условиях в пирофиллиты, а не в каолины (Урал, Минусинск). Ср. любопытные указания о термических соотношениях лейцита и ортоклаза — *E. Schiebold.* «N. J. f. Min.», 64, S. 291, S., 1931.

468. Ср. *F. Clarke.* I. c., 295, 1924.

469. Алюмосульфаты (квасцы) по большей части рассматриваются как двойные соли, но это делается лишь по рутине. Образование алюмосульфатов путем разложения алюмосиликатов есть один из многочисленных фактов, доказывающих сложность строения алюмосернокислого ядра.

470. Ср. *L. de Launay.* Gîtes min. et metallif., 2, P. et L., 247 и сл., 1913.

471. *J. Forchhammer.* «Report of the British Assoc. f. the advanc. of science», 14, 155, L., 1845.

472. Условия образования алюмосульфатов при низких температурах и их отношение к алюмосиликатам еще мало изучены. Ср. *И. Смольянинов.* Этюды о русских глинах, 125, П., 1923. Месторождения каолина и алунита на Урале. Ср. *Его же.* «Тр. Инст. прикл. минерал. и метал.», № 19, М., 1926. *Д. П. Малюга.* К геохимии рассеянных Ni и Co в биосфере, «Тр. Биогеохим. лаборатории», 8, 1946.

473. О значении водных магниевых силикатов в химии земной коры ср. *И. Лукашевич.* Органическая жизнь земного шара, 2, 123, 1909; *А. Ферсман.* «Тр. Геол. музея Акад. наук», 7, 206, П., 1916. Для магния в верхних частях

земной коры ср. интересные указания К. Бишофа — *C. Bischof.* «Lehrb. d. chem. u. phys. Geol.», I, 78, Bonn, 1847.

474. *H. Washington a. F. Clarke.* «Proc. Nat. Acad. Washingt.», 112, W., 1922.

475. *Г. Чермак.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», I, 31, 1871. Ср. *C. Doelter.* «Handb. d. Mineralch.», 2, 1, 568, 1914.

476. *F. Zambonini.* Osservazioni s. compos. chim. di alcuni miner., I, Nap., 1914, 10 («Extr. di Atti. etc.», «di Soc. di Nat.», 16). Он дает общий обзор состояния этого вопроса до 1914 г.

477. *С. Морозевич.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 18, 116, 1899; *F. Zambonini* (I. c., II, 1914) указывает, что опыты Морозевича не дают еще окончательного разъяснения вопроса.

478. Следует отметить, что магниевые алюмосиликаты — каолиновые и хлоритовые — не существуют в метеоритах.

479. А. Готье первый указал на исключительную роль магния в строении хлорофилла (а не Р. Вильштеттер; см. *R. Willstätter.* «Ann. d. Chemie», 350, 55, 1906; *F. Czapek.* Biochemie d. Pfl., 2 Aufl., I, 569, J., 1912). Большие работы в этой области Р. Вильштеттера, однако, впервые выяснили характер магния в его молекулах. Ср. *R. Willstätter u. Stoll.* Untersuchung üb. Chlorophyll., B., 1913. Работы Готье: *A. Gautier.* Hommage Chevreuil., p. 48, P., 1886; *Его же.* Cours de chimie, 3, 21, P., 1892; *Его же.* «C. R.», 120, p. 355, P., 1895.

480. *В. Вернадский.* Химический состав живого вещества, с. 27, П., 1922.

481. Очевидно, содержание магния в веществе, в которое геологически превращается хлорофилл, должно быть значительно больше. С этой точки зрения чрезвычайно интересны части угля, происшедшие из зеленых масс растительных остатков,— *кларены.* В них содержание магния достигает 10% и больше. «Кларен» составляет иногда значительную часть массы угля. О таком происхождении см. *M. Stones.* «Proc. Roy. Soc.», B. 10, 480, L., 1919; *R. Lessing.* «Trans. of Chem. Soc.», 117, 264, 1920. Хлорофилл сохраняется без разложения в нижних частях илистых осадков (анаэробная среда) геологически длительное время. Известны его нахождения в постплиоценовых осадках. См. *Б. Исаченко.* «Изв. Сапропел. ком.», 2, 73, Л., 1925; *В. Любименко и М. Гаузер-Черноусова.* «C. R.», 190, p. 813, P., 1930. Ср. *А. Вериго.* «Отч. Одесск. Бальнеол. общ.», 1877—1881», с. 81, О., 1881; *Д. Черноусова.* «Zentrb. f. Miner.», 13, 314, 1930. Хлорофилл сохранялся в битуминозных сланцах верхнеюрского возраста Чувашской республики. См. *А. Орлов.* «Природа», I, с. 61 (спектр.), 1933.

482. *G. Kreps et N. Verzbinskaja.* «J. du Conseil Intern. Expl. de la Mer», V., 359, 1930; до $1{,}2 \cdot 10^{-4}$% хлорофилла в 1 м³ воды Мурманского моря. Очевидно, в планктоне количество хлорофилла должно быть в тысячи раз больше. Магния в зоопланктоне моря (Мурманское), по А. Виноградову (*В. Вернадский.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 44, S. 191, 1833), до $4{,}4 \cdot 10^{-2}$ %. Фитопланктон моря не анализирован. В пресноводном планктоне (единичные наблюдения), по А. Виноградову, $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ % (*А. Виноградов.* «Тр. Биогеох. лабор.», 1, 1928). Необходим количественный учет явлений.

483. О биогеохимической функции см. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», с. 645, 1931.

484. *H. Le Chatelier.* La silice et les silicates, 469, P., 1914.

485. Это хлориты, богатые феррисиликатом, например шамозиты. Их роль в геохимической истории железа совершенно иная, чем роль магниевых хлоритов в истории магния. Также и генезис этих хлоритов совершенно иной. Не исключена возможность, наоборот, весьма вероятно, что они биогеохимического происхождения. Это возможно для группы глауконита и хлорита, близкой к шамозиту и принимающей участие в строении новейших оолитовых руд (например, в Лотарингии), для группы бавалита или бравэзита. Последние, может быть, идентичны с шамозитами. Характерно, что феррисиликаты хлоритового строения образуются выветриванием и метаморфизмом силикатов закиси железа (группы оливина).

486. См. *В. Вернадский.* История прир. вод, 1, Л., с. 161, 1933; *Его же.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, L., S. 368, 1933.

487. О кристаллохимической структуре серпентинов, еще не вполне разобранной, см. *E. Schiebold.* «Ergebn. d. exakt. Naturw.», XI, S. 412 и сл., B., 1932. Шибольд принимает включение групп (OH) и (H_2O) (эти последние — не ионы). Это гипотеза, не вытекающая из опыта.

488. О волосных водах см. *В. Вернадский.* История прир. вод, I, 1, Л., 1933, с. 34, 93; о пластовых — там же. 2, 1934, 85. Ср. *Его же.* «Соц. реконструкц. и наука», М., с. 52 и сл., 1932.

489. Вероятно, в этих областях больших давлений разница между пластовыми водами и водами, занимающими трещины и пустоты («Истор. прир. вод.», 1, 2, Л., 1934, с. 85), исчезает.

490. *В. Вернадский.* I. с., 1, 2, Л., с. 86, 1934.

491. Энафит — один из продуктов выветривания серпентина был более подробно исследован А. Шрауфом (*A. Schrauf.* «Zeitschr. f. Krystall.», S. 45 и сл., 1881). Его формула для главного компонента соответствует $H_2Mg_3Si_2O_{10}$, но энафит содержит еще, кроме того, Al_2O_3 и Fe_2O_3 (всего 2,67%), и анализ как раз соответствует изоморфной смеси двух компонентов: $H_6Mg_3Si_2O_{10}$ и $H_2(Al, Fe)_2 \cdot SiO_6$. Его можно также рассматривать как изоморфную смесь $H_6Mg_3Si_2O_{10}$ и продукта его присоединения $H_6Mg_3Si_2O_{10} \cdot H_2(Al, Fe)_2SiO_6$. Его строение аналогично строению других водных магниевых силикатов. См. с. 128 и сл.

492. О генезисе серпентина существует сводка (и библиография) у *W. Benson.* «Am. J. Sci.», 4, 6, 694, 1918.

493. Анализ Т. Николаевского указывает для чистого кеффекелита из Бахчисарая 22,09%. *А. Ферсман.* Материалы для изучения произв. сил России, I, 3, 10, 1918.

494. Строение хлоритов резко отлично от строения хлоритоидов. О строении хлоритов см. с. 136. Хлоритоиды названы так по внешнему сходству с хлоритами. Однако и это внешнее сходство очень ограничено; твердость и уд. вес хлоритоидов значительно выше твердости и уд. веса хлоритов. Светопреломление хлоритоидов значительно больше хлоритов и т. д. В названии запечатлелась ошибка первых наблюдателей. Хлоритоиды — соли (и продукты присоединения к солям) кислоты $H_2Al_2SiO_6$ (resp. $H_2Fe_2SiO_6$). Хлориты — соли многоосновных кислот, большею частию более богатых кремнием. Хлоритоиды дают кальциевые соединения, хлориты — нет.

495. Нам еще очень мало известно о выветривании хлоритов в биосфере. По-видимому, богатые алюминием довольно стойкие. Библиография см. *C. Doelter.* I. с., 11, 2, 651 и сл., 1917; *П. Земятченский.* I. с., 173 и сл., П., 1905; *П. Борисов.* «Отчеты заседаний Пб. общества натуралистов, минер. и геол.», 172, 1905; *П. Земятченский.* I. с., 1923.

496. *E. Wülfing.* Unters. d. bunt. Mergels d. Keuperformation, St., 1899, 22 («Jahresb. d. Ver. Vaterl. Natur. Würtemb.», 56, 1900); *H. Le Chatelier.* La silice et les silicates, P., 1914; *J. L. Thiebaud.* «C. R.», 175, 447, 1922; 177, 275, 1923; *Его же.* Contrib. à l'étude des sédiments argilocaires du bassin de Paris, Nancy, 1925.

497. Анализ Е. Вюльфинга соответствует кислоте $Al_2Si_2O_7(OH)_8$, тогда как анализ Тибо — кислоте $Al_2Si_4O_7(OH)_8$.

498. *А. Ферсман.* «Изв. Акад. наук», XI, с. 25 и сл., 1908; «Записки Акад. наук», 8, 22, № 2, XI, 1923.

499. А. Ферсман допускает, что А может иметь формулу каолинового типа («Геохимия России», I, П., 1923).

500. *А. Ферсман.* I. с., 1918 (см. прим. 493).

501. *H. Le Chatelier.* I. с., 446, 469, 1914.

502. Согласно Дальмеру (*Dalmer.* «Cbl. f. Miner.», 518, 1908). Новые определения *J. Orcel.* Recherches sur la compos. chimique des chlorites, «Bull. Soc. Min. de Fr.», P., 1927; *Н. Курнаков и В. Черных.* «Зап. Минер. общ.», 55, 183, 1926.

503. *В. Вернадский.* Материалы для спектроскопии земной коры, Избр. соч., I, с. 493, 1954.

504. См. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, 353 и сл., 1933; *В. Вернадский.* «Доклады Акад. наук», с. 117 и сл., 1932.

505. *В. Вернадский.* «Соц. реконстр. и наука», № 1, Л., с. 67, 1932.

506. *Macie.* Philos. Trans., 81, p. 370, L., 1791; *L. de la Métherie.* «Crell's chem. Annalen», 2, 237, 1792; *L. Vauquelin.* «Ann. Chim.», 29, P., 1799 (An. VII); *H. Davy.* «J. of natur. philos.», ed. by A. Nicholson, 3, 138, L., 1799.

507. *O. Müller.* Zoologia Danica, V, III, Descripsit et tab. addidit, *P. C. Abildgaard.* 6—7, H., 1789.

508. *Th. de Saussure.* Rech. sur la végét., 301, P., 1804.

509. *P. Masé.* «Ann. de l'Inst. Pasteur», 28, p. 20 и сл., 1914; *там же.* 33, 139, 1919.

510. *O. Richter.* «Denkschr. d. Wien. Akad. d. Wiss. Math.-Nat.», Kl., 84, 739, 1909.

511. *A. Herrera.* Notions de biologie et plasmogénie, trad. par *Renaudet*, 49, L., 1906; *Его же.* La plasmogénie, P., 1912. Оттиск из «Revue des idées», 20—21. *Его же.* «Revue scientif.», 59, 604, P., 1921. Существует большая литература о пласмогенезе. Многие ее утверждения имеют характер гипотез и довольно грубых аналогий. Но все же значение кремния для строения организмов, может быть, оценивается здесь, в общем правильнее, чем в господствующих биологических представлениях. Интересны опыты Херреры над получением кремнеземных скелетов тканей, достигаемые осторожным прокаливанием живых тканей (*A. et A. Mary.* Principes de plasmogénie, 136, 1916). Новые проверочные опыты были бы здесь необходимы. Ср. прим. 408. Надо помнить, что еще не получено в достаточной мере механическое проникновение микроскопической пыли, кремнеземистых пылинок даже в кровь. См. *L. Lematte et E. Kahane.* «C. R.», 196, p. 577—578, 1933.

512. Этот круговорот кремния имеет геохимическое значение; например, обогащение планктона диатомеями в озерах наших широт весной и осенью или изменение распределения кремнезема на полях злаков наших широт с возрастом растений. То же явление можно заметить в лугах и т. д.

513. *В. Вернадский.* Химический состав жив. вещ., П., 1922.

514. Существование организмов, содержащих при жизни больше 10% Si, не вполне доказано. Некоторые анализы диатомей, например, анализ Т. Андерсона (см. *J. Murray a. Renard.* Deap Sea Deposits, 281. «Challenger Rep.», L., 1891), подтверждают этот факт, другие же противоречат ему, так, например, анализы Генсена (*V. Hensen.* «Fünfter Bericht d. Comm. Z. Wiss. Unters. d. deutsch. Meere», 34, 38, B., 1887) указывают для диатомей и для радиолярий количество кремния, не превышающее 2,5% Si. Однако в этом случае чистота анализированного вещества сомнительна.

515. *В. Вернадский.* I. c., 1922. Ср. *А. Виноградов.* Геохимия жив. вещ., Л., 1932.

516. *J. Murray a. J. Hjorth.* The deapths of Ocean, 165, 380, L., 1912; *J. Murray a. R. Irvine.* «Proceed of R. Soc. of Edinb.», 230—231, E., 1891; *J. Murray a. Renard.* The deap Sea Deposits, 282, L., 1891, «Challeng. Rep.»; *J. Murray.* «Intern. Revue f. Hydrob.», 12, J., 1908.

517. *L. Cayeux.* Introducf. à l'étude des roches sédim., P., 1916.

518. *C. van Hise.* A Treatise on metamorph., 850, W., 1904.

519. *L. Cayeux.* «Bull. Soc. Géol. de Fr.», 3, 22, 197, 1894.

520. *Я. Самойлов.* «Тр. Инст. прикл. минер.», 4, 7, М., 1923.

521. *V. Zanon.* «Memoire d. Academia d. Sci. di Nuova Lincei», 2. 14, p. 89, R., 1930.

522. Следующие по древности будут диатомовые из лейяса, описанные Ротплетцем (*A. Rothpletz.* «Zeitschr. Geol. Ges.», 48, 910, 1896). Они принадлежат к современному роду Pyxidicula и часто встречаются в верхнем лейясе Вюртемберга. По возрасту наиболее близко стоящие диатомовые принадлежат верхнему мелу. Из девона и силура описаны формы, которые, вероятно, относятся к диатомеям (*A. Rothpletz.* I. c., 912). Отсутствие ясных остатков диатомей в течение целых периодов (до карбона, от перми до лейяса, от лейяса до верхнего мела), очевидно, не является случайностью. В то же самое время, начиная с верхнего мела и в течение всей третичной эры вплоть до нашего времени, мы имеем мощные развития этой флоры, дающие тысячи видов. Наиболее вероятным является объяснение, данное Л. Кайе, что их остатки легче растворяются в водах вследствие особой раст-

воряемости их кремневых скелетов. *L. Cayeux.* Introduction à l'ét. des roches sédim., P., 1916; ср. *Я. Самойлов.* I. c., 1923, 5.

523. О биогеохим. функциях жизни см. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», с. 645, 1932.

524. См. цифровые данные в моей «Истории прир. вод», 1, Л., 1933.

525. О характере нахождения кремния в природных водах см. Там же, с. 104.

526. К сожалению, нет опытов над явлением окремнения. Не происходит ли этот процесс при участии бактерий? Как установил Л. фон Бух, он всегда наблюдается внутри «органических материй». Ср. *F. Pia.* Pflanzen als Gesteinsbildner, 56—57, B., 1928; *W. Deecke.* Die Fossilisation, c. 72 и сл., 1923 (В. Дееке не указывает на возможность биохимического процесса).

527. Ср. например, *B. E. Bachmann.* «Ber. d. Deutsch. Botan. Ges.», 22, 101, 1904; 29, 263, 1911; *K. Bassalik.* «Zeitschr. f. Gerungs — Physiol.», 2, 17, 1912; *E. Mellor.* Les lichens vitricoles, 117, P., 1922; *Winchell.* «Econ. Geol.», 16, 481, 1921; *K. Bassalik.* «Chemik polskir», XIII, 147, 223, 250, W., 1913.

528. См. большую литературу и обзор состояния вопроса у *Stroemme.* Doelter's Handbuch d. Mineralchemie.

529. См. например, значение бактериальной флоры при технической обработке глин (глиняное брожение) — *Rohland.* «Biochem. Zeitschr.», 39, 205, 1912.

530. *W. Logan.* Kaolin of Indiana, p. 45, 62, 70, Ind., 1919 («Dep. of conservation. State of Indiana», Publ., N 6).

531. Я уже указывал, что алюмосульфаты часто образуются в присутствии живого вещества. Обыкновенно это объясняется действием не живых организмов, но органических веществ, связанных с их разрушением. Допускают, что эти органические вещества восстанавливают соединения железа и благоприятствуют образованию сульфатов железа. Образовавшиеся сульфиды, как например, марказит, неустойчивы. Они дают при окислении серную кислоту, которая разлагает глины. Однако обычно окисление сульфидов (и особенно H_2S) в биосфере — явление биохимическое, и сульфаты образуются благодаря действию особых бактерий. Очень вероятно, что аналогичным процессом является и образование алюмосульфатов и что оно и разрушение каолинового ядра каолиновых алюмосиликатов, сопровождающее обычно образование алюмосульфатов, является также биохимическим процессом, аналогичным образованию глауконитов, алюмофосфатов и гидратов глинозема. Наблюдения Логана (прим. 530) как раз вводят в круг этих процессов.

532. Литература о глауконитах очень велика, и их строение, здесь рассмотренное, обычно толкуется иначе. Ввиду этого я привожу здесь только те работы, которые побуждают меня отклонять обычное объяснение. Помимо критической переработки опубликованных фактов, я в свое время обращался для проверки и к опыту и к наблюдению. *C. Gümbel.* «Sitz. d. Math.— Nat. Cl. d. Akad. d. Wiss. in München», 16, 1886; *J. Murray a. Renard.* Deap Sea Deposits, 387, L., 1891 («Challenger Rep.»); *К. Глинка.* Глаукониты, II., 1896; *L. Cayeux.* Contrib. à l'étude microsc. des terrains sédim., I, 170 и сл., L., 1897 («Mém. Soc. Géol. du Nord», 4); *F. Clarke.* Monographs of U. S. Geol. Survey, 43, 243, W., 1903; *L. Collet and G. Lee.* «Proc. of R. Soc. of Edinb.», 26, 246, E., 1906; *J. Murray a. E. Philippi.* Wiss. Ergebn. d. deutsch. Tiefsee Expedition, 20, 4, 175, J., 1908; *W. Caspary.* «Proc. of R. Soc. of Edinb.», 30, 367 и сл., E., 1909; *А. Архангельский.* Материалы для геологии России, 25, 11, 550, 1912; *L. Cayeux.* Introduc. à l'étude des roches sédim., P., 1916; *F. Clarke.* Data of Geochemistry, 519, W., 1924; *R. Mansfeld.* «Econ. Geol.», 15, 1920; *A. Hallimond.* «Miner. Mag.», 19, 33, L., 1922; *De Chaves.* «Boletin R. Acad. Ciencias da Cordova», 1, 55, 1922. Важную сводку дал *P. Niggli.* «Zeitschr. f. Kryst.», 57, 436, 1923; *L. Fermor.* Records of geol. surveys of India, 58, 310, 1925; *C. Ross.* «Proceed. of U. S. Nation. Mus.», 69, 1926; *K. Hummel.* «Geol. Rundschau», 13, p. 41, 97, 1922; *K. Smulichowski.* Kosmos, 44, L., 1924; *П. Пилипенко.* «Учен. записки Сарат. унив.», 5, 1926; *H. Schneider.* «J. of Geol.», 35, 281, 1927; *A. Halimond.* «Amer. Miner.», 13, 589, 1928; *Takahashi a. Yago.*

«Econ. Geol.», 24, p. 839, 1929; *В. Малышева.* Глауконит, «Мат. Ком. ест. пр. сил.», 81, Л., 1930.

533. *А. Архангельский.* I. c., 561, 1912; *L. Cayeux* (I. c., 248, 1916) рассматривает псевдоморфозы глауконита по полевому шпату как механические псевдоморфозы. Ср. новые наблюдения *К. Савич-Заблоцкого.* «Зап. Рос. минер. общ.», 56, с. 44, Л., 1927.

534. Кислота $Fe_2Si_4O_7(OH)_8$ отвечает формуле Каспари (*W. Caspary.* I. c., 367, 1909) — $(K_2, Ca, Mg, Fe)_7(OH)_6Si_4O_{12}$, ангидрид установлен Кларком. Более богатый кремнием ангидрид вытекает из формулы Шнейдера, который считает, что кальций не входит в состав глауконита.

535. *W. Caspary.* I. c., 368, 1909.

536. *M. Kišpatič.* «Neues Jahrb. f. Miner.», Bd. 34, 514—548, 1912; *F. Tučan.* Там же, 404, 422, «Гласник Геогр. Друштва», 9, Z., 1924. Наличие гидратов глинозема наблюдается в многочисленных других морских известковых отложениях и в мергелистых отложениях, на что указывал М. Франк (*M. Frank.* «Cbl. f. Min.», 273 и сл. с библиографией, 1928). Однако эти гидраты представляют, как он, по-видимому, считает, литериты суши, которые были снесены в море. Это детрит суши. Необходимо изучить с этой точки зрения илы океана и глауконитовые илы, в частности, в условиях, исключающих влияние латеритового детрита суши.

537. Значительная часть terra rossa является почвой, и там возможен процесс латеризации для объяснения образования гидратов окиси алюминия. Однако едва ли эта гипотеза объясняет terra rossa, например, Адриатического побережья. См. сводку о положении вопроса *E. Blank.* Handbuch d. Bodenkunde, 3, S. 195, B., 1932.

538. *A. Gautier* («Ann. des mines», 3, 5, 135, P., 1894) первый понял важность этого явления, изучая генезис минервита во Франции. Общий характер этого процесса был установлен А. Лакруа. Ср. *A. Carnot.* «Ann. des mines», 8, 314, P., 1895; *J. Teall.* «Quarterly J. of Geol. Soc.», 54, 230, L., 1898; *A. Lacroix.* «Bull. Soc. Min.», 28, B., 1905; «C. R.», 143, 663, 1906; «Minéralogie de la France», IV, 481, P., 1910; «Arch. de Mus. d'hist. natur.», 5, 3, 91, P., 1911; «Bull. Soc. Min.», 35, 14, 1912; *A. Gautier.* «C. R.», 158, 912, 1914; *H. Leitmeier.* «Festschrift C. Doelter», Dr., 1928.

539. Алюмофосфаты обыкновенно считаются двойными основными солями фосфорной кислоты. *A. Werner.* Neuere Anschaungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem., 3. Aufl., 212, L., 1913. Мне кажется, что изучение природных процессов позволяет придавать им более определенное строение. Ясна заслуживающая внимание и очень определенная аналогия строения алюмофосфатов, алюмосульфатов и алюмосиликатов, генетически, как видим, связанных. Она резко проявляется в рассматриваемых процессах. Алюмофосфаты можно по аналогии с алюмосиликатами, не говоря о других особенностях, рассматривать как производные алюмофосфорных кислот. Все эти тела имеют, вероятно, схожее химическое строение и содержат схожие ядра (где Al имеет четыре связи). В рассмотрение этой проблемы я не могу здесь вдаваться.

540. *С. Северин.* «Вестн. бакт. агрон. станции им. В. Феррейна», 18, М., 1911; *Его же.* «Cbl. f. Bacteriol.», 2, 28, 561, 1910; *J. Stoklasa.* Там же, 29, 385 и сл., 1911; *J. Stoklasa u. Kvička.* 61, 298, 1924; *Я. Душечкин.* «Ж. опытн. агрономии». 12, 666, П., 1911; *Его же.* «Сообщ. Всерос. общ. сахарозаводч.», 31, с. 1, П., 1914. Биохимический характер миграции фосфора почвы впервые указан П. Костычевым в 1892 г. (*С. Северин.* I. c., с. 157, 1911); *К. Рудаков.* «Бюллетень почвоведения», 2—4, 22, М., 1926; *Его же.* «Вестник бакт. агрон. станции», 24, 25, М., 1926, 1928; *Его же.* «Centralbl. f. Bacteriol.», 2, 70, 202, 1927. Ср. *М. Егоров.* «Україньск. хим. журнал», 11, с. 75, Х., 1926; *Н. Худяков.* Сельскохоз. микробиол., М., 1926; *S. Waksmann.* Soil. Microbiology, 2-е изд., 1931.

541. *M. Bauer.* «N. Jahrb. f. Min.», 2, 165, 1898; о его предшественниках см. *J. Harrison.* «Geol. Mag.», 5, 7, 445, 1910.

542. Литература о латеритах указана в следующих работах (представляющих также обзор наших теперешних знаний): *A. Lacroix.* Nouveaux arch. du Museum d'hist. nat., 5, P., 1914; *К. Глинка.* Учение о почвах, 2-е изд.,

II., 1915; *Morrow Campbell.* On laterite, L., 1917 («Ext. the Mining Magazine»), *H. Harrasowitz.* Laterite, B., 1926, «Fortschr. d. Geol.» (он оставляет без внимания биохимические явления).

543. *B. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, L., 1933.

544. *T. Holland.* «Geol. Mag.», 4, 10, 63—64, L., 1902.

545. *J. Murray a. R. Irvine.* «Proceed. R. Soc. Edinb.», 18, 245, E., 1891.

546. *B. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 121, Л., 1921; *B. Вернадский.* «С. R.», 175, 452, 1922; *H. Coupin.* Там же, 1227; *А. П. Виноградов, Е. А. Бойченко.* Разрушение каолина диатомовыми, «Докл. Акад. наук», 37, 1942.

547. Существование этого процесса доказано опытами К. Гедройца. См. *К. Гедройц.* «Ж. опытн. агрономии». 400, П., 1916; *Его же.* Осолодение почв, М., 1926; *Его же.* Почвенный поглощающий комплекс, Л., 1925. Распадение каолинового ядра происходит в природе при помощи растворов, находящихся в почве, при условиях, допускающих возможность биохимических процессов. Возможность этого для данного явления не была учтена ни Гедройцем, ни позднейшими почвоведами. Однако из описания опытов Гедройца ясно, что одновременно с распадением алюмокремневого комплекса идут в той же среде — при условиях распада — биохимические процессы. Гедройц допускает их существование для объяснения одновременного исчезновения органических веществ. Ввиду особого характера каолинового ядра и трудности распадения в биосфере эндотермического тела было бы очень важно экспериментально точно исследовать условия, в которых распадается каолиновое ядро (по-видимому, так легко) в изученных Гедройцем процессах. Помимо биохимических процессов, мыслимо ли здесь действие частичных сил? Это неясно.

548. Невозможно дать числа, ни даже определить порядок явлений в этой оболочке. По-видимому, кварц собирается уже в верхних частях в биосфере — в почвах и в некоторых областях стратисферы, тогда как большая часть свободного кремнезема собирается в более глубоких частях Земли — в верхней части метаморфической геосферы.

549. *C. van Hise.* A treatise on metamorphism, 618 и сл., 960 и сл., W., 1904.

550. Для диатомовых см. *O. Richter.* «Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss.», 84, 739, 1909.

551. Это явление объясняет образование мусковитов (гидромусковитов) и полевых шпатов, которое мы так часто наблюдаем в детритовых поверхностных породах и в известняках при низкой температуре. Ср. прим. 453.

552. Количество воды в живых организмах не может считаться до сих пор точно установленным. По-видимому, пределы ее содержания колеблются между 6—99%, причем оба эти числа могут измениться в пределах 1—2%, примерно, 6±2% — 99±2%. Есть указание на нахождение 99,7% воды для медуз. Это число вызывает сомнения, и возможно, что здесь, кроме воды, учтено большое количество легколетучих органических веществ, свойственных этим организмам. Прямые определения воды в организмах очень редки и немногочисленны; несомненно, вода находится в организмах в разных формах. Сейчас в Биогеохимич. лаборатории Акад. наук поставлена для систематического исследования проблема воды в живых организмах.

553. *F. Clarke a. H. Washington.* The composition of the Earth's crust, 34, W., 1924. Раньше («Proc. Nat. Akad. Washing.», 8, 114, 1922) они давали для него число 0,139%.

554. *C. van Hise.* A treatise on metam., 963, W., 1904; *B. Вернадский.* I. c., 559 и сл., П., 1908—1914. Ср. для Мадагаскара *A. Lacroiz.* Minéral. de Madagascar, 1, P., 152, 1921.

555. *A. Delesse.* «Ann. des mines», 5, 18, 151, 219, 1860.

556. Мне кажется, что *H. Braconnot* («Ann. Chim.», 67, 104, 1838) первый обратил на это внимание. Ср. *A. Delesse.* I. c., 253 и сл., 1860. Во всех наших химических анализах природных тел благодаря обычной методике эти летучие составные части количественно не учитываются и нами упускаются. Это общее явление — необходимая поправка к нашим знаниям, которую нельзя забывать.

557. *C. van Hise.* I. c., 963, 1904.

558. Изменения в составе живого вещества при учете состава газов должны быть очень значительны. Количество углерода при этом увеличивается. Эта проблема поставлена в Биогеохимической лаборатории Акад. наук.

559. *В. Вернадский.* Опыт. опис. минер., I, 124, П., 1908.

560. Согласно данным Кларка (*F. Clarke.* Data of geochemistry, 5-е изд., 35, W., 1924), осадочные породы содержат в среднем 1,98% С. *В. Чирвинский* («Зап. Киевск. общ. естеств.», 26, 70, К., 1917) нашел для осадочных пород, слагающих разрез Киева, гораздо более низкое число для содержания углерода: 0,68%.

561. *О. Rosenheim.* «Proc. Roy. Soc.», 76, 398, L., 1905. Ср. *R. Daly.* «Am. J. Sci.», 4, 23, 100, 113, 1907.

562. О геохимической энергии и размножении организмов см. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 1926, 1927; *Его же.* Биосфера, с. 31, Л., 1926.

563. Эта реакция была уже указана Гумбольдтом (*A. v. Humboldt.* Kosmos, 1, 334, B., 1845).

564. *В. Вернадский.* I. с., с. 1, 562—563, П., 1914. Для Австралии см. *H. Lensen.* «Econ. Geol.», 17, 58, 1922.

565. *M. Berthelot.* «Bull. Soc. Chim. France», 11, 284, 1869.

566. *H. Abich.* «Jahrb. f. d. geol. Reichsanstalt», 29, 177, W., 1879.

567. *Д. Менделеев.* «Revue scientifique», 2, 409 и сл., P., 1877; *Его же.* Нефт. промышл. в Сев. Америке, П., 1877; *Его же.* Нефть, «Энцикл. слов. Брокгауза», 20, 947, П., 1897.

568. *H. Moissan.* «C. R.», 122, 1465, 1896.

569. Годы их смерти. Г. Абих умер в 1886 г., Бертело, Менделеев и Муассан — в 1907 г.

570. Нельзя также упускать из виду, что для гранитной геосферы надо очень осторожно пользоваться выводами, касающимися массивных пород другого состава.

571. *H. Washington.* «J. of Franklin Inst.», 190, 767, 1920; *H. Washington a. F. Clarke.* Composition of the Earth's crust («Geol. Surv.», S. 5, W., 1924).

572. О первичном кальците см. *C. Brögger.* Die Eruptivgest. Christ. Geb., IV, 194, C., 1921. Бреггер доказал правильность более старых, отброшенных было представлений. Его работы вызвали большую литературу, но в общем получили признание.

573. *В. Вернадский.* I. с., 2, 95, П., 1918. Постоянное образование производных метана — муравьиной кислоты и муравьиного альдегида — как ювенильных минералов еще мало изучено. Мы знаем большое число синтезов этих тел, которые, может быть, могут иметь место и в природе: например, действие электрической искры на смесь CO и H_2 (Броди), высокой температуры на CO и H_2O (Бертело), электрического разряда на CH_4 и O (Макенн), электролиза воды в присутствии CO_2 (Роже) и т. д. Доказано присутствие муравьиной кислоты или муравьиного альдегида в атмосфере (*H. Henriet.* «C. R.», 138, 203, 1272, 1904; *Там же.* 139, 6, 1904; *Его же.* Contribution a l'étude de l'air atmosphér, 44 и сл., P., 1906) — она здесь биогенного происхождения — и в вулканах и термах (*A. Gautier.* «C. R.», 142, 1384, 1906). Муравьиная кислота образуется еще везде, где CO_2 встречает пары воды при красном калении. Ср. *A. Gautier.* Ib., 158, 1566, 1910. Формол образуется при 450—600°. Эти два тела всегда встречаются в незначительных количествах. Возможно их образование в биосфере как вадозных вторичных минералов. Так, например, присутствие муравьиной кислоты в почве уже давно известно. В лаборатории они могут образоваться из CO_2; при действии света в присутствии урановых соединений (UO_3) или коллоидальных гидратов окиси железа (*B. Moore.* Biochemistry, 40 и сл., L., 1921). Они всегда встречаются только в следах и, по-видимому, неустойчивы в биосфере. Мы нигде не видим в ней больших их скоплений или превращений их в более сложные органические соединения. Подобное не биохимическое образование муравьиной кислоты и ее производных играет большую роль в новых спекуляциях об абиогенезисе (ср., например, у Б. Мура). Если даже оставить в стороне эти умствования, всегда основанные на часто сомнительной аналогии, история первичных углеродистых минералов этого соста-

ва в земной коре интересна с точки зрения различных геологических проблем (например, присутствие муравьиной кислоты в термах). Возможно, что в конце концов эти тела не безразличны в истории жизни на Земле, подобно тому как в ней имеют значение с этой точки зрения ювенильные воды и углекислота.

574. Наличие металлических карбонилов в глубоких слоях земной коры не доказано. Его допускали для объяснения синтеза графитов из газообразных соединений. Ср. *В. Вернадский.* I. c., 1, 182, 562, II., 1914.

575. *R. Delkeskamp.* «Zeitschr. f. pr. Geol.», 40, 1906.

576. *J. Boussingault.* «Ann. Chim. et Physique», 57, 174, 1834.

577. *C. Fouqué.* Le Santorin, 227, P., 1879.

578. *S. Sainte-Claire Deville.* «C. R.», 61, 825, 1865.

579. *J. Boussingault.* «Ann. Chim. et Physique», 3, 10, 456, 1844. Ср. *F. Clarke.* I. c., 50, 1924. Эти старые определения Буссенго должны быть проверены. К сожалению, вопрос о количестве углекислоты, выделяемой в вулканических извержениях, очень плохо обследован. Необходимы новые точные определения.

580. Многочисленные анализы газов, связанные с поисками гелия, произведенные в Северной Америке, Азии (в пределах Союза), доказали это с несомненностью.

581. См. прим. 782. Для нефтеносных областей — *H. Hviid.* Das Erdöl, her. v. *C. Engler u. F. Höfer.* 1, S. 744, Br., 1913.

582. *H. Laspeyres.* Verhandl. d. naturf. Ver. f. Pr. Rheinl., Korresp., 17, B., 1894.

583. Факт существования больших количеств CO_2 в кварце гранитов, по-видимому, несомненен. Он наблюдается часто. Вместе с тем анализы Ласпейреса до сих пор единственные, мне известные. В более новых работах над вулканическими газами присутствию CO_2 не было уделено внимания. Методы определения обычно не позволяют различать газы, существовавшие раньше в породах, и газы, образующиеся во время самого определения под влиянием водяных паров пород и кислорода воздуха, в них окклюдированного.

584. *A. Gautier.* «Bull. Soc. Chim. France», 3, 35, 929, 1906; «Ann. des mines», 10, 9, 333 и сл., 1906; «C. R.», 142, 1384, 1906; ib., 150, 1566, 1910.

585. *R. T. Chamberlin.* Gases in Rocks, «Publ. Carn. Inst.», W., 1908.

586. *K. Hüttner.* «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 43, 8 и сл., 1905.

587. *A. Brun.* Recherches sur l'exhalation volcanique., Gen., 1911.

588. *A. Day, E. Shepherd.* «Bull. of Geol. Soc. of Amer.», 24, p. 586, 1913.

589. *E. Shepherd.* «J. of Geol.», 3, 3, 289, 1925.

590. *T. Jaggar.* «Am. J. Sci.», 4, 44, 165 и сл., 1917.

591. *F. Allen.* «J. of the Frankl. Inst.», 193, 29 и сл., 1922.

592. *F. Allen.* I. c., 1922, 40.

593. *R. Cantelo.* «J. physical Chem.», 30, 1641, 1926.

594. *P. Pascal et E. Botofvsen.* «C. R.», 191, p. 186, P., 1930.

595. *P. Kudelik u. W Wenzel.* Metallbörse, 21, 1227, 1931.

596. *A. Brodie.* «Proc. Roy. Soc.», 21, 245, 1873.

597. *A. Gautier.* «Ann. des mines», 10, 9, 345. 1906.

598. Литературу см. *В. Вернадский.* I. c., 1, 174, 179, II., 1914; *G. Forchhammer* («Oversigt Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. Kj.», 3—4, 1854) первый указал на существование карбидов железа и никеля в самородном железе из Накорняка. См. *C. Hintze.* «Handb. d. Min.», 1, 165, L., 1904.

599. Например, самородное железо Санта-Катерина, *В. Вернадский.* I. c., 174, 1914.

600. Об окиси углерода см. *H. Le Chatelier.* Leçons sur le carbon, 93, P., 1908.

601. Об истории всех этих гипотез см. *F. Höfer u. C. Engler.* Das Erdöl, 11, 4, L., 1909.

602. *L. Buffon.* Histoire naturelle, IX, Charbon, P., 1799; *Его же.* Epoques de la nature, 1, 2 éd., P., p. 199 и сл.,1785.

603. *C. Engler.* «Das Erdöl», 1, 224, L., 1913.

604. *C. Mabery.* «Econ. Geol.», II, 517, E., 1916.

605. *C. Mabery.* «J. Am. Chem. Soc.», 41, 1691, W., 1919.
606. *C. Mabery.* I. c., 16, 513, 1916.
607. *C. Mabery.* I. c., 1692, 1919.
608. *C. Mabery.* I. c., 526, 1916; 1697, 1919.
609. См., например, *А. Чичибабин.* Основные начала органической химии, 3-е изд., с. 654 и сл., М., 1931.
610. *F. Czapek.* Biochemie d. Pflanzen, III, 220, L., 1921.
611. *F. Czapek.* I. c., III, 234, 1921.
612. Об истории азота см. *В. Вернадский.* I. c., 1, 600, 772, П., 1914; *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимий, 1, Л., 1934.
613. *A. Gautier.* «Ann. des mines», 10, 350, 563, P., 1906; *A. Brun.* «Arch. d. Sc. phys. et chim.», 19, 589, Gen., 1905; Recherches sur l'exhal. volcanique, 156, Gen. et P., 1911; Вполне возможно, что газообразный азот растворяется жидкими магмами. *E. Allen.* «J. of Frankl. Inst.», 193, 30, 39, 1922.
614. *O. Silvestri.* «Gaz. Chim., ital.», 5, 304, 1875. Эти наблюдения очень интересны. Ср. *F. Clarke.* Data of Geoch., 274, 1924. Кларк высказывает сомнение относительно существования сильвестрита. А. Брён (*A. Brun.* «Arch. physiques nat.», 4, 19, 590, Gen., 1905) признает нахождение в лавах азотистого железа и азотистого кремния (мариньякита).
615. *J. Stoklasa.* «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 3, 3530, 1906; «Ch. Ztg.», 30, 742, 1906; «Cbl. f. Miner.», 161, 1907; «C. R.», 176, 1570, 1923.
616. *E. Allen et A. Day.* Steam wells and other thermal activity at «the Geusers» of California, «Carnegie Inst. Public.», № 378, 40 и сл., W., 1927.
617. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 158, П., 1912.
618. *C. Mabery.* «Econ. Geol.», П, 519, E., 1916.
619. *С. Наметкин.* «Нефт. хозяйство», 7, с. 79, 1929; *М. Файнгер и Е. Брайдо.* Там же, с. 83.
620. *C. Mabery.* I. c., 521, 1916.
621. *C. Mabery.* I. c., 526, 1916.
622. Ср. *А. Чичибабин.* «Изв. Акад. наук», 224, 1932; *Его же.* Основные начала органич. химии, 3-е изд., с. 405, 411, М., 1931.
623. *C. Engler.* «Das Erdöl», 1, 178, 211, L., 1919. Эта идея была высказана И. Маркуссоном (*J. Marcusson.* «Ch. Ztg.», 788, 1906; ср. ib., 85, 577 и сл., 1917).
624. *E. Lambling.* Précis de biochimie, 3 éd., 71, P., 1921; *F. Czapek.* I. c., I, 784, 1913.
625. *Н. Зелинский.* «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 60, 1793, B., 1927; *Н. Зелинский и К. Лавровский.* Там же, 61, 1891, 1928.
626. *А. Чичибабин* l. c., 1931.
627. *А. Саханов и Г. Каган.* Химич. состав нефтей и нефтян. продуктов, 341, М.— Л., 1931.
628. *C. Palmer.* «Econ. Geol.», 17, 100, L., 1922. Фосфор в нефтях указан не в 1922 г., а значительно раньше. См. *Thiele.* «Chemiker Zeitung», 896, B., 1902. Для Патагонии указано содержание 0,05%. *P. Benignus.* Petroleum, 5, 456.
629. *L. Pasteur.* Oeuvres complètes, 1, P., 1922. Ср. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 1931.
630. *В. Вернадский.* Там же, с. 421, 639.
631. Об истории идеи о симметрии см. *В. Вернадский.* Основы кристаллографии, I, М., 1904; *F. M. Jaeger.* Lectures on symmetry, 2 ed., Amst., 1920; *В. Вернадский.* l. c., 1934.
632. *P. Curie.* Oeuvres, 119, P., 1908.
633. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», с. 403, 639, 1931; *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934.
634. Удивительным образом идеи П. Кюри и также сама идея симметрии не вошли в научное сознание в полной мере. Его глубокое обоснование диссимметрии не имеет ожидаемого влияния на науку. Философски эта идея не была проработана. О симметрии в философском аспекте см. *L. Rougier.* En marge de Curie, 3 éd., P., 1924; ср. интересные выводы *M. Curie.* Pierre Curie, p. 30 и сл., P., 1924. Работы П. Кюри не принимаются во внимание химиками, подробно обсуждающими эти проблемы. Ср. *A. Byk.* «Naturwiss.»,

17, 1925; *P. Walden.* «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 58, 1925; «Naturwiss.», 301, 1925. Ср. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 403, 641, 1931. Интересный исторический обзор см. у *J. Duclaux.* La chimie et la matière vivante, p. 40 и сл., P., 1920; *P. Walden.* I. c., 1925; *F. Jaeger.* I. c., 1920.

635. *J. Biot.* «Mémoires de l'Acad. d. Sc. de Paris», 13, 139, P., 1835; *E. Lenz.* «Mémoires de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg. Sc. phys. et nat.», 6, 3, 12. P. 1838.

636. См. историю вопроса у *P. Walden* («Chem. Zeitung», 30, 391, 1906) с несколько другой точки зрения. Его первая заметка в «Naturwissenschaften Rundschaw», 12—16, 15, 1900; *Л. Чугаев.* «Ж. Русск. химич. общ.», 36, 2 отд., 453 и сл., П., 1904. *П. Вальден.* Там же, 607; *М. Ракузин.* Там же, 456, 611. Ср. к истории этого вопроса еще *C. Engler u. M. Beyer.* «Das Erdöl», I, 175 и сл., L., 1912; *М. Ракузин.* Die Polarimetrie der Erdöle, B., 1910 (лит.).

637. *C. Engler.* I. c., 177, 192, 1912. Здесь же библиография.

638. Существуют даже некоторые сомнения относительно происхождения «нефти» Био. Быть может, это совсем не была природная нефть. Ср. *C. Engler.* I. c., 1, 175—176, 1912.

639. *L. Royer.* «Bull. Soc. Min.», 53, p. 539, P., 1930.

640. Является сейчас необходимым воспользоваться наблюдениями Руайе для определения органогенного происхождения таких углеродистых минералов, как асфальты или графиты, которые могут быть иного происхождения. Фигуры вытравления кальцита могут являться удобной пробой. Важно обратить внимание — уже с кристаллогенической точки зрения — и на другое явление. В нефтях важно не то, что они вращают плоскость поляризации света, а то, что резко преобладает одно определенное направление (и величина?) вращения. Вращают плоскость поляризированного света и кристаллы кварца, и для них, несомненно, существует энантиоморфное, винтовое, распределение атомов в пространстве. Но никогда не наблюдалось, чтобы в каком-нибудь месторождении кварца преобладали сколько-нибудь явно правые или левые кристаллы. Их количество будет приблизительно всегда равным. Это, однако, надо проверить на разных месторождениях. Среда, из которой они выделились, не была энантиоморфна: она относится безразлично к появлению и левых и правых форм, тогда как в живом веществе она имеет определенное влияние на образование одного определенного энантиоморфного антипода. К сожалению, до сих пор с этой точки зрения не исследовались никакие другие оптически деятельные минералы, кроме кварца.

641. Может быть, можно говорить о вадозном образовании нефтей, если окажется, что это биохимический процесс. Термин «вадозный» я употребляю здесь в смысле принадлежности явления к биосфере.

642. Об образовании нефтей см. общие новые работы: *Г. Стадников.* Происхождение углей и нефтей, Л., 1931; *И. Губкин.* Учение о нефти, с. 380 и сл., Л.— М., 1932.

643. *J. S. Newberry.* «Am. J. Sci.», 2, 23, 212, 1857; «Report of the Geol. Survey of Ohio», I, 153, Col., 1873.

644. *H. Abich.* «Mém. de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg», 7, VI, № 5, 52, Pét., 1863. Абих позже изменил свой взгляд на генезис нефти. Ср. с. 154.

645. Минералогию углерода правильно выделил К. Харичков в 1912 г.— *К. Харичков.* Минералогия углерода, Тифл. см. *М. Усов.* Каустобиолиты, Т., 1920.

646. Ср. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

647. Для графититов и для графитов (органогенного образования?) возможны постепенные переходы в поликарбоновые углеводороды. См. *В. Вернадский.* Опыт описат. минер., 1, с. 531 и сл., П., 1908—1914; *Его же.* История минер. земн. коры, 1, с. 348, Л., 1927.

648. Мне кажется, это явление связано с более мощным и глубоким процессом — с выделением H_2S тектонического генезиса, а не с биохимическим процессом иловых и донных вод. См. *В. Вернадский.* Опыт описат. минерал., II, П., 1918, с. 69 и сл. Существование этого процесса с олигоценового времени — в продолжении более чем 20 млн. лет — этот мой вывод подтверждает.

649. *А. Архангельский.* Условия образования нефти на Сев. Кавказе, М.— Л., 1927; *Его же.* Геологическое строение СССР, с. 256—257, 281, М.— Л., 1932.

650. *И. Губкин.* Учение о нефти, с. 388—389, М.— Л., 1932.

651. Исследование морских грязей и иловых отложений, производимое с этой точки зрения, дало Америк. нефтян. институту в Питсбурге отрицательный результат,— в современных илах открываются ничтожные количества составных частей минеральных масел. См. *W. van Waterschoot vad der Gracht.* Petroleum, XXV, 6, 1929; *P. Traska a. C. Wu.* «Bull. of Amer. Assoc. of Petrol. Geol.», 14, p. 1451, 1930.

652. *A. Roche.* Biographie de Renault, «Mém. d. Soc. Nat. d'Autun.», 18, Aut., 1905; *C. Barrois.* «Ann. de la Soc. Géol. du Nord», 44, 1919, с. 47 (биография J. Bertrand), L., 1920.

653. *H. Potonié.* Die Kaustobioliten, 1—3, «Abh. d. Preuss. Geol. Landesanst.», B., 1908—1915; *Его же.* Die Enstehung d. Steinkohle und d. Kaustobioliten, 2 Aufl., her. von *W. Gothan*, 1920.

654. См. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926, с. 121 и сл.; *Его же.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

655. По-видимому, процесс образования углеводородов нефти и их спутников протекает в области биосферы, может быть, в верхних частях стратисферы. Анаэробная флора (она была открыта Штапффом и позднее вновь Бастином, Ушинским и Т. Гинзбург-Карагичевой) очень разнообразна; пока более точно установлены только сероводородные бактерии. Вряд ли можно сомневаться, что существуют бактерии, имеющие отношение к образованию жидких углеводородов. О бактериях, живущих нефтью, см. *J. Tausz u. M. Peter.* «Cbl. f. Bakter.», 49, 489, 1920; *В. Буткевич.* «Успехи эксперимент. биологии», 2, 2, 1923; *W. Thorpe.* «Nature», 130, p. 937 (лит.), 1932. Ср. о бактериальном процессе для угля *F. Rosendahl.* «Die Naturwissenschaften», S. 284, B., 1931.

656. *F. Stapff.* Les eaux du tonnel de St. Gothard. Alt., 133, 1891.

657. *E. Bastin.* «Bull. of Amer. Ass. of Petrol. Geol.», 10, 1270, 1926; *Его же.* «Bull. of Geol. Soc. of Amer.», 37, 1926; *Его же.* «J. of Geol.», 34, № 8, 1926; *Н. Ушинский.* «Азерб. нефт. хоз.», 6, 7, 9, 1929; *Т. Гинзбург-Карагичева.* Там же, 6—7, 1926; с. 33; *Т. Гинзбург-Карагичева и В. Лавренев.* Там же, 3, 1927. *E. Baslin a. F. Green.* «Bull. Amer. Ass. of Petrol. Geol.», 14, 153, 1930.

658. О кислородной поверхности см. *В. Вернадский.* Опыт. описат. минералогии, I, Л., 1912, с. 624; История минер. земной коры. I, с. 223, 1927; II, I, Л., 1933, с. 124 и сл.

659. Живые бактерии найдены на глубине 400—1089 м в каменноугольных слоях. См. *R. Lieske u. E. Hofmann.* «Cbl. f. Bakter.», 77, 1929; «Brennstoffchemie», 17, 1928. Еще гораздо большее явление указывается Липманом. Если оно подтвердится, то окажется, что осадочные слои на большую глубину содержат бактерии в латентном состоянии, которые начинают вновь жить в культурах. Липман считает, что эти бактерии находятся в латентном состоянии в течение *геологически* длительного времени. Это явление напоминает наблюдения Бэшана, покрытые забвением и в свое время не признанные. И наблюдения Бэшана и наблюдения Липмана требуют сейчас внимательной проверки. Бэшан (*A. Béchamp.* 1816—1908) был тонким и оригинальным наблюдателем и хорошим химиком. Его химические работы и работы по истории химии имеют интерес и до сих пор. Ср. *H. Grasset.* L'Oeuvre de Béchamp, 2 éd., P., 1913; *C. Lipman.* «J. of bacteriol.», 22, p. 183 (лит.), Balt., 1931. Ср. *H. de Varigny.* «Revue génér. des sciences», P., 1934.

660. Ср. прим. 657. Ср. *R. Lieske u. E. Hofmann.* «Cbl. f. Bacter.», 77, 1929; «Brennstoffchemie», 17, 1928; *Н. Ушинский.* «Азерб. нефт. хоз.», 8—9, 1932. См. *Э. Рейнфельд.* Микробиохимические исследования фонтанной нефти, Баку, 1933 (лит.).

661. О пределах жизни см. *В. Вернадский.* Биосфера, 1926, с. 102.

662. Ср. *В. Вернадский.* Химическ. состав жив. вещества, Л., 1922; *А. Виноградов.* Геохимия живого вещества, Л., 1932.

662а. См. соображения *К. Калицкого.* Геология нефти, П., 1921.

663. Ср. *И. Губкин.* Учение о нефти, с. 156, Л.—М., 1932; *L. Bertrand.* «Revue scient.», 69, 261, P., 1931.

664. О понятии «сгущений жизни», «пленок жизни», ср. *В. Вернадский.* Биосфера, 121, 1926; Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

665. См. прим. 653, 671. Более старая литература указана в немецком издании этой книги (1930, с. 319). См. главные работы и сводки: *H. Schrader u. F. Fischer.* Entstehung u. chem. Structur d. Kohle, 2 Aufl., 1922; *R. Potonie.* Einführung in die allgem. Kohlenpetrograph., B., 1927; *Г. Стадников.* Происхождение углей и нефтей, Л., 1931. Из новой литературы: *A. Duparcque.* «Ann. de la Soc. Géol. du Nord», 51, 51, 1926; *Его же.* «C. R.», 192, 1472, 1257, 1931; *W. Boné.* «Proceed. R. Soc. A.», 127, 480, L., 1930; *F. Rosendahl.* «Die Naturwissenschaften», 19, S. 284, B., 1931; *O. Horn.* Там же, 20, 647, 1932; *А. Орлов.* «Ж. прикладной химии», 4, 1113 и сл., 1931; *N. Fuchs.* «Zeitschr. f. angew. Ch.», 44, 111, 1931; *F. Fischer u. R. Lieske.* «Biochem. Zeitschr.», 203, 351, 1928; *Г. Стадников.* «Горн. журнал», 105, 2199, 1929; *K. Kürschner.* Festschr. 1, Stoklasa, 219, B., 1928; *Lindsbauer.* Handbuch d. Pflanzenanatomie, 1, 3 (обз. литер.).

666. *F. Rosendahl.* «Die Naturwissenschaften», 19, 234—235, 1931.

667. *Г. Стадников.* I. c., с. 21, 1931.

668. *A. Duparcque.* «C. R.», 192, p. 1472, 1257, P., 1931.

669. О значении и распространении циклических соединений в живых организмах см. интересные выводы *Tschirsch.* Die Beziebung zwischen Pflanzen und Tier im Lichte der Chemie, 17, St., 1924; *А. Благовещенский.* «Бюлл. Среднеазиатск. университета», 10, 18 и сл., 1925; *И. Смородинцев.* Введение в биологич. химию, 414 и сл., 1925.

670. *В. Вернадский.* Химич. состав. жив. вещества, II., 1922; *Его же.* Биосфера, Л., 1926; *Его же.* «Тр. Биогеох. лаб.», 1, Л., 1930; *А. Виноградов.* Геохимия жив. вещ.», Л., 1932.

671. *C. Bertrand et B. Renault.* «Ann. de la Soc. Géol. du Nord», 20, 213, L., 1892; «Bull. Soc. Hist. Nat. d'Autun.», 5, 159, A., 1892; 6, 321, 1893; *R. Renault.* «Revue génér. d. Sc.», 1896; «Bull. de la Soc. d'Autun.», 6, A, 487, 1893; 7, 468, 1894; X, 433, 1897; 16, 1903; Proces verb., 149; *B. Renault et Roche.* Там же, XI, 201, 201 и сл., 1898.

672. *O. Horn.* «Die Naturwissenschaften», 20, S. 647, 1932. Ср. историч. очерк (впрочем, не дающий правильного освещения) *K. Weithofer.* «N. Jahrb. f. Miner. Beil.», Bd. 41, 149, 1917. М. В. Ломоносов (1763) имел ясное понятие об общем органогенном происхождении углей и нефтей, но он принимал во внимание теплоту Земли для последних. См. *В. Вернадский.* О значении трудов М. В. Ломоносова для минер. и геол., Ломоносовский сборник, с. 25, М., 1901.

673. *A. Briart.* Notes sur la formation de houille, «Bull. Soc. des anciens éléves de l'Ec. des mines de Hainaut», H., 1867; *Его же.* Principes élém. de Paléontologie Mons., 1883; *Его же.* La formation houillére, «Bull. Acad. Belge», 1889; *J. Cornet.* «Mém. Soc. Belge de Géol.», 12, 268, Br., 1898.

674. *L. Orton.* «Am. J. Sci.», 3, 24, 171, 1882.

675. *J. S. Newberry.* «Ann. of the New York Acad. of Sci.», 2, 267, 358, 1882.

676. *H. Filhol.* Etudes sur le terrain houiller de Commentry, 1, «Bull. Soc. Ind. Min.», St. Et., 1887. Ср. *H. Fayol.* Notice sur les travaux scient. et techn. de Filhol., 1918.

677. *C. Grand'Eury.* «Ann. des Min.», 8, 1, 101, 1882; *Его же.* Formation des couches de houille et de terrain houiller, «Mém. Soc. Géol.», 4, P., 1887; *Его же.* Recherches géobotan. sur les forêts et sols fossilles, I, P., 1912—1914.

678. *М. Залесский.* Очерк по вопросу об образов. угля, II., 1914; *Его же.* Ест. история одного каменного угля, «Тр. Геол. ком.», 139, II., 1915; «Изв. Геол. ком.», 139, II., 1915; «Изв. Акад. наук», 3, II., 1917.

679. Ср. *D. White a. R. Thiessen.* The origin of coal, «Bull. of Bureau of mines», 38, 62 и сл., W., 1913. Ср. *D. White.* «Econ. Geol.», 3, 292, L., 1908.

680. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., с. 143, 1926.

681. Лигниты из другого растительного материала, чем каменные угли. Ср. *Hofmann.* «Zeitsch. f. angew. Ch.», 15, 825, 1902, *Donath.* Ib., 19, 657, 1906.

682. *М. Ткаченко.* Леса Соединенных Штатов, 28, 29. П., 1914.

683. *W. Schaller.* «Ann. Rep. of U. S. Geol. Survey», 10, 313 и сл., W., 1890. Уже А. Лескере указывал на интерес, который представляет с этой точки зрения исследование болота Дисмаля (*L. Lesqueureux.* «Am. J. Sci.», 2, 28, 27, 1859). Лесные болота для создания каменного угля должны образовываться в условиях равномерной влажности и богатого осадками климата. *Harrassowitz.* Laterit, p. 276, B., 1926 («Fortschr. d. Geologie». IV)

684. *J. S. Newberry.* «Ann. of New York Acad. of Sc.», 2, 358, 1882.

685. К сожалению, «Васьюганское море», представляющее один из последних остатков в Евразии великого природного явления, достаточно точно не изучено. Не существует об этом «море» полного научного исследования. Ср. *Д. Драницын.* Материалы по почвоведению и геологии западн. части Нарымск. края, «Тр. почв.-ботан. иссл. колониз. районов Азиатск. России», под ред. К. Глинки, 1, П., 1915; *Б. Личков.* «Тр. Геоморфологич. инст.», 1, с. 77, Л., 1931; *Л. Берг.* Ландш.-геогр. зоны СССР, 1, 136, Л., 1930; *А. Бронзов.* Верхов. болота Нарымск. края, «Тр. Науч.-иссл. торф. инст.», вып. 3, М., 1930. Очевидно «Васьюганское море» захватывается сейчас культурой, и природный процесс уже остановлен. Так, он много раньше был остановлен человеком в Западной Европе даже в менее мощный по влиянию на природу период его цивилизации. Полесье (*Б. Личков.* I. с., с. 47 и сл.) и «Великий Луг» Днепра исчезают сейчас. Великий Луг бесследно исчез при днепровском строительстве. Скопления живого вещества Дуная и Рейна были уничтожены человеком многие века раньше.

686. См. *C. Fox.* «Fuel», 9, p. 548 (Индия), 1930; *J. White.* «Natuurk. Tijdskr. v. Nedrl. Indie», 84, 202, 1924.

687. *P. Kendall.* «Rep. of the British. Assoc. for the adv. of Sc.», 90, 50, L., 1922.

688. Ср. *F. Rosendahl.* «Die Naturwissenschaften», 19, S. 288, B., 1931; *R. Taylor.* «Fuel», 6, 399, 1927; 230, 7, 1928.

689. *В. Таганцев.* «Нефт. и сланц. хозяйство», 4—8, М., 1920; «Изв. Сапропел. ком.», 1—6, Л., 1923—1932 (Ком. по изуч. есть произв. сил Акад. наук). См. о химической стороне явления *Н. Зелинский.* Brennstoffchemie, 6, 249, 365, 1927; *Его же.* «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 61, 1054, 1928; *Н. Зелинский и К. Лавровский.* Там же, 62, 1264, 1929. О сапропелевых озерах и их закономерном распределении см. *В. Алабышев.* «Изв. Сапропел. ком.», 6, с. 3 и сл., Л., 1932.

690. В обычных условиях озер и рек они большей частью немедленно разрушаются бактериями. *Н. Воронков.* Планктон пресных вод, 264, М., 1913.

691. Этим обусловливаются различные переходы между каменными и битуминозными углями, которые в меньших количествах могут быть открыты в их месторождениях. К сожалению, они химически и минералогически редко изучаются. Все же, в общем, деление на две группы очень резкое, в зависимости от обычно значительной однородности сгущений живого вещества в биосфере.

692. Теории неорганического (ювенильного) генезиса нефтей существуют еще и имеют последователей между учеными, но неуклонно становится ясным, что к большим скоплениям и к нефтяным областям они не приложимы. Много позже американских и русских геологов, к такому мнению склонился де Стефани под влиянием исследований нахождения нефти в Италии (*De Stefani.* «Atti d. Acad. d. Linc.», 5, 31, 293, R., 1922). Некоторые видные румынские геологи еще недавно пытались доказать ювенильное происхождение карпатских нефтей. Однако это мнение сейчас теряет почву. Ср. *J. Voitesti.* Aperçu génér. sur carte géol. de la Rumanie, 595, Buc., 1921. Также мало убедительной представляется мне попытка Г. Стадникова (I. с., 1931) связать с научными фактами и с геологической историей нефти идеи Д. И. Менделеева. Ср. *И. Губкин.* I. с., 395, 1932.

693. Этот процесс в значительной мере биохимический. Ср. *В. Вернадский.* Опыт опис. минер., 1, 564, 1914; *Его же.* История минер. земн. коры, 1, 2, 369, Л., 1927. Частью действует озон.

694. О значении газов «дыхания» для геохимической энергии. Ср. *В. Вернадский.* Биосфера, 1926; *Его же.* «Изв. Акад. наук», с. 697, 728, 1926.

695. См. *В. Вернадский.* «Природн. газы», 2, с. 19, Л., 1931; *Его же.* Ист. минер. земн. коры, II, Л., с. 124 и сл., 1933.

696. *Dumas et Boussingault.* Essai de statique chimique des êtres organ., 3 ed., 45—36, P., 1844.

697. Я разбираю эти вопросы в указанном здесь аспекте в моих работах («Изв. Акад. наук», Л., 1926—1927; Биосфера, Л., 1926). Ср. *E. Herlinger.* «Zeitschr. angew. Ch.», 813, 1928.

698. См. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

699. *J. Haldane.* Mechanism life and personality, 93, L., 1927.

700. Ср. *В. Вернадский.* Биосфера, с. 30 и сл., 1926.

701. *A. van Leeuwenhoek.* О философском значении его открытий см. *C. Windelband.* Geschichte d. neuer Philos., 1, 2, Aufl., L., 1899. Ср. о нем *A. v. d. A. a.* Biogr. Woordenboek d. Nederlanden, II, 280, H., 1865; *W. A. Locy.* Biology a. its makers, 78, N. Y., 1915; *A Dobell.* A. v. Leeuwenhoek and his «Little Animals», L., 1832.

702. *A. v. Humboldt.* Ansichten der Natur, II, 3, St., 1860. В первом издании (1808) он высказывает эти мысли менее ясно, гораздо яснее во втором (французском) издании 1826 г.

703. *A. v. Humboldt.* I. c., II, 5, 1860.

704. *K. E. v. Baer.* Recueil des actes de la séance publique de l'Acad. d. Scà de St. Petersbourg le 29 déc. 1838, 145, Pet., 1839. (Reden., 1, 178, Pét., 1864).

705. *C. Darwin.* Voyage d'un naturaliste, trad. par *E. Barbier*, 70, P., 1875.

706. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926 (французское исправленное издание La Biosphère. P., 1929). К сожалению, иногда биосферой называется только область суши. Я называю так всю земную оболочку, занятую жизнью.

707. *В. Вернадский.* I. c., 1926. Об интенсивности жизни в местах ее концентрации в океане ср. *W Brooks.* «J. of Geol.», 2, 460 и сл., Ch., 1894; *A. Lotka.* Elements of physical biology, 225 (лит.), Balt., 1925.

708. Часто констатируется необходимость большой поверхности организма для энергии материального обмена — дыхания, воспроизведения; но геохимические следствия из этого не выводятся. Например, *F. Tangl.* Energie, Leben und Tod, 18, B., 1914.

709. *C. Wilcke ap. C. Linné.* Ammoenitates Academ., 6, 27, Holm., 1763.

710. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 1926, 1927. *Его же.* «Cbl. f. Min.», 1928.

711. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

712. *C. Ehrenberg.* Zur Microgeologie, VIII—IX, L., 1854.

713. *J. Thomson.* The system of animate nature, 1, S. 54, L., 1920.

714. *F. Cohn.* Die Pflanze, 2, 450, Br., 1897.

715. См. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», с. 719, 743, Л., 1926.

716. *W Hudson.* The naturalist in La Plata, 59, L., 1892; *С. Четвериков.* «Изв. общ. любит. естествозн.», 98, 106 и сл., М., 1905.

717. *Forti.* Nuovo giorn. botan. ital., 13, 357 и сл., F., 1906; *V. Zunon.* Mém. d. pontific. Acad. die Scienze, 2, 15, R., 1931.

718. Примеры у *W. Brooks.* I. c., 1894.

719. *E. Wolf.* «Ber. d. Senkenberg. Ges.», 2, с. 58 и сл., Fr. a. M., 1908.

720. *K. E. v. Baer.* Reden, 1, 1838; 2-е изд. 182, Br., 1886; *Его же.* «Тр. Энтомологич. общ.», I, 7-8, II, 1861.

721. *W Crookes.* Wheat problem, 3-е изд., 62, L., 1918 — 30 кварт зерен пшеницы на акр.

722. *J. Duclaux.* La chimie de la matiére vivante, 70—73. P., 1920.

723. *A. v. Humboldt.* Essai politique sur la royaume de la Nouvelle Espagne, 2 éd., 2, 389, 394, P., 1827; *P. Boussingault.* «C. R.», 3, 444, 1836; *P. Sagot.* Manuel pratique des cultes tropiques, publ. par *E. Raoult*, I, 214, P., 1893.

724. *P. Sagot et E. Raoult.* I. c., 53, 1893.

725. Точных определений нет. Богатство вод тундр и болотистых почв Севера органическими веществами, очевидно, связано с богатством жизни. О большом количестве жизни в лугах северной России см. *А. Журавский.* «Изв. Русск. геогр. общ.», 45, 200 и сл., П., 1909.

726. Дулов (1904). См. *Л. Иванов.* «Изв. Ленингр. лесн. инст.», 33, 125, 1926.

727. Можно это видеть из того, что количество органических веществ почвы достигает 15% и больше веса сухой почвы. Значительная часть этого органического вещества *живая*, так как проникнута бактериями и мелкой макроскопической жизнью вообще. Очевидно, вес живых организмов (имея в виду, что они содержат до 70% и больше воды) должен составлять несколько процентов веса почвы — в несколько раз больше 15%.

728. Зеленые растения — половина всего живого вещества. См. *В. Вернадский.* Биосфера, с. 95, Л., 1926.

729. Это область концентрации. Обычно планктон держится на некоторой глубине от поверхности моря. Спускается до глубины 200—400 м.

730. *В. Вернадский.* I. c., с. 118 и сл., Л., 1926.

731. Общая сводка у *V. Hensen.* Das Leben im Ozean, K. und L., 1911 (Ergebnisse der Plancton — Expedition, 5).

732. *E. Allen.* «J. of the Marine biolog. Assoc.», N. S., 12, 7, Plim., 1919.

733. *P. Boyesen-Jensen.* «Report of the Danish Mar. Biological Station», 22, 16, C., 1915. Число 15 т дано В. Гензеном (1887).

734. *C. Petersen.* Ib., 20, 30, C., 1911.

735. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 732, Л., 1926; Биосфера, Л., 1926.

736. *P. Boyesen-Jensen.* Ib., 26, 43, C., 1920.

737. *P. Boyesen-Jensen.* I. c., 17, 1915.

738. Для морских животных бентоса можно на основании работ Петерсена определить содержание углерода в 5%. В зеленых растениях будет заключаться 9% углерода, принимая 45% С в сухом веществе. (*A. Knop.* Der Kreislauf d. Stoffes, L., 152—153, 1868) и 80% H_2O. В животных — 15% С, принимая 50% С в сухом веществе (согласно Кнопу) и 70% H_2O.

739. Для морских животных мы имеем данные Петерсена (*C. Petersen.* «Rep. of Dan. Mar. Biol. St.», 20, 51, K., 1911), который нашел, что сухое органическое вещество (и соль), за исключением скелетных частей и раковин, образует от 3,8 (у Ophioglupha) до 19,9% (у Chaetopodes) веса живого вещества организма. Однако происходит потеря углерода при сушке до 100°. Большая часть углерода сосредоточена в карбонатах скелетных частей и раковин. Анализы дают в среднем до 4,9% С, считая, что углерод образует половину сухого органического вещества. Очевидно, это число очень мало для организмов, богатых скелетом и раковинами.

740. Определение ле Шателье (*H. Le Chatelier.* Leçons sur la carbone, 35, P., 1908) дает углерода живого вещества континентов и островов $1 \cdot 10^{10}$ т. Принимая для такого определения данные Дюкло (15 т сухой углеродистой материи на гектар), мы получаем для того же количества $n \cdot 10^{11}$ т. Эрени (*Ereny.* «Die Naturwiss.», 1033, B., 1920) дает как ежегодный продукт земной растительности $1{,}5 \cdot 10^{10}$ т углерода.

741. Наши подсчеты так несовершенны, что можно дать лишь пределы $n \cdot 10^{10}$ — $n \cdot 10^{14}$ т, что я допускал в первом (1924) издании книги. Я думаю, что верное число лежит где-то около $n \cdot 10^{12}$ т. Надеюсь, в другой работе остановиться на этом вопросе внимательнее.

742. О геологической вечности см. *В. Вернадский.* «Miner. Petrogr. Mitteil.», 1933, с. 173 *Его же.* Проблемы биогеохимии, 1, 1934, с. 18—19.

743. *Compte de Buffon.* Histoire naturelle. Oeuvres compl. Ed. de Lanessan, 8, 534, 4, 406, P., 1883; *Его же.* Époques de la Nature, 2, 204, P., 1780. Ср. *P. Flourens.* De la longévité humaine et de la quantité de vie sur la Globe, 99, P., 1854.

744. Ср. *E. Dubois-Reymond.* Reden, 1, 43, Br., 1886; *K. Windelband.* Geschichte der neuer. Philos., 1, 388, L., 1899. История этих идей не написана; корни их лежат в древних представлениях о вечности жизни и ее космическом характере. Однако это течение истории мысли скорее относится к области философии, чем точной науки. Ее научный охват неизбежен при дальнейшем развитии биогеохимии.

745. Я не могу здесь глубже касаться истории этих идей. Интересны и заслуживают внимания из старых работ: *J. Śniadecki.* Teorya jestestw. organicznych, 1, 40 и сл., 56, 65, 171, Wilna, 1804; *А. Брандт.* Числовое равно-

весие животных в борьбе за существование, 18—19 (оттиск из «Нивы»). П., 1879.

746. *W. Preyer.* «Naturwiss. Wochenschrift», 6, 94, B., 1891.

747. *K. E. v. Baer* (1838). Reden, 2 Aufl., 196, Br., 1886.

748. О связи между эволюцией вида и геохимическими закономерностями см. *В. Вернадский.* «Природа», с. 229 и сл., 1928.

749. *В. Вернадский.* Химич. состав живого вещества, Л., 1922; *Его же.* «Тр. Биогеохим. лаборат.», 1, Л., с. 20 и сл., 1930; *А. Виноградов.* Геохимия живого вещества, с. 12, 13, Л., 1932; *Его же.* Химический состав организмов моря, I—III, «Тр. Биогеохим. лабор.», III, 1934.

750. Анализы рясок и насекомых сдаются в печать в текущем году. См. предварительные данные *В. Вернадский.* «Тр. Биогеохим. лабор.», 1, Л., 1930; *В. Вернадский и А. Виноградов.* «Докл. Акад. наук», отд. ест., с. 141, Л., 1931; *В. Вернадский и А. Виноградов.* «C. R.», 193, p. 560, 1931.

751. *А. Виноградов.* «Тр. Биогеохим. лабор.», 3, Л., 1934; *Его же.* «C. R. de l'Acad. d. Sc. de Paris», 197, 1933.

752. В табл. 12—14 и данных о концентрации я использовал, кроме своих расчетов, расчеты А. П. Виноградова.

753. *В. Вернадский.* Живое вещество и химия моря, с. 8 и сл., П., 1923. На франц. языке (изменено), «Revue génér. des Sc.», 35, p. 7. P., 1924.

754. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., с. 121, 1926; *Его же.* «Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitteil.», 44, s. 187, W., 1933; *Его же.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., с. 23 и сл., 1934.

755. Источники этих идей мы найдем у философов природы XVIII—XIX вв. Вдумчивые натуралисты следующего века, как Ч. Дарвин, Г. Бунге и др., не только их принимали, но отводили им видное место в своем понимании природы. Ср. *G. v. Bunge.* Lehrb. d. physiol. u. pathol. Ch., L., 1887; 4-е изд., L., 1898; *R. Quinton.* L'eau de mer. Milieu organique, P., 1904; *A. Maccalum.* The palaeochemistry of Ocean, Tor., 1904 («Trans. of Canad. Inst.», 1903—1904); *W. Daukin.* «Intern. Revue d. Hydrobiol.», L., 1912; *W Daukin.* «Nature», 128, p. 67, L., 1931.

756. *W Daukin.* «Nature», 128, p. 67, L., 1931.

757. *В. Вернадский.* Живое вещество и химия моря, П., 1923.

758. См. историю этого вопроса у Чапека — *F. Czapek.* Biochemie d. Pflanzen, 1, 2-е изд., с. 7 и сл., 1912; *J. Trönde.* Geschichte d. Pflanzenernahrungstheorien, Zür., 1926; Ср. *Th. de Saussure.* Recherches sur la végétation, 49, P., 1804.

759. *F. Czapek.* I. c., 1, 509, 1912; *Dumas et Boussingault.* I. c., 140, 1884; *Senebier.* Rech. sur l'infl. de la lumiére sol., P., 1783. Роль Сенебье оспаривается Визнером, который выдвигает Ингенхоуза (*Wiesner.* Ingen — Housz, W., 1905).

760. *S. Hales.* Statical essays, 1, 1727; 3-е изд., p. 324 и сл., L., 1738. О Гэльсе см. *A. Clark-Kennedy.* Stephen Hales, An. XVIII Century biography, Camb., 1929.

761. *D. Mackbridge.* Essais d'expériences, пер. на франц. *M. M. Abbadie,* p. 363 и сл., P., 1766. О Макбридже см. *J. Stillman.* History of the early chemistry, p. 467, N. Y., 1924.

762. *J. Dumas et J. Boussingault.* Essai d'une statique des êtres organisés. 3 éd., p. 140, P., 1844.

763. *G. Parrot.* Grundriss der Physik der Erde, 406, 671, Riga, u. L.; *Его же.* «Mémoires de l'Academ. d. Sc. de St. Pétersbourg», 6, 1, 658, 666, 1831; Паррот защищал здесь свой приоритет. Оправдание Броньяра: *A. Brongniart.* «Annales des Sc. natur.» 20, 427, P., 1830.

764. *A. Brongniart.* «C. R.», 409, 1837; «Annales d. Sc. natur.», 15, 25, P., 1828.

765. С исторической точки зрения интересно, что верные представления обоих ученых, выразивших их независимо друг от друга (Паррот гораздо раньше А. Броньяра), проникнуты самыми неправильными теориями и фантастическими идеями. Паррот, хороший физик и экспериментатор, говорит о роли CO_2 в связи с происхождением каменного угля в популярных спекулятивных сочинениях. Броньяр хочет основываться на конкретных

фактах, но в действительности опирается на теории, которые ему представляются несомненными, но которые, как нам известно, ложны. Об Ад. Броньяре см. *J. Dumas.* Discours et éloges académiques, 2, 36—37—51. P., 1885. Об оригинальной личности Г. Паррота см. *Н. Шильдер.* Русск. биограф. словарь (Павел — Петр), с. 317. СПб., 1902; *J. Bienemann.* Der Dorp. prof. G. F. Parrot und Kaiser Alexander I, Rev., 1902.

766. *J. Sachs.* Gesch. d. Botanik, 404, 574, M., 1875; *F. Czapek.* I. c., 1, 510, 1912 (библ.). См. работу Буссенго — *J. Boussingault.* «Ann. Chim.», 57, 172—173, P., 1834.

767. Весьма возможно, что сапрофиты так же могут поглощать газообразную угольную кислоту. *А. Лебедев.* «Изв. Донс. универс.», 1, 31, Р., 1921.

768. *F. Raspail.* Nouveau systéme de chimie organ., 321, 332, P., 1833. Ср. о значении этого явления *A. Lotka.* Elements of physical biology, 220, Balt., 1925.

769. *L. Henderson.* The order of Nature, 5, C., 1917.

770. *L. Henderson.* Die Umwelt d. Lebens, Wiesb., 72, 85, 1914.

771. Например, при увеличении CO_2 в воздухе в 2,6—5,2 раза, продуктивность бобов, лука, гороха увеличивается не выше 1,7 раза. Ср. *Е. Базыкина и В. Чесноков.* «Докл. Акад. наук», с. 193, 1930; *Их же.* «Изв. Акад. наук», 515—516, 1930. Старая история об углекислом удобрении у *Lundegårdh.* Der Kreislauf d. Kohlensäure in d. Natur, 111, 211, 1924.

772. *H. Lundegårdh.* l. c. 111, 211, J., 1924.

773. *H. Lundegårdh.* l. c., 151, 1924.

774. *H. Lundegårdh.* l. c., 14, 224, 1924.

775. *F. Clarke.* Data of Geochemistry, изд. 5-е, 50, W., 1924.

776. *T. Schloesing.* «C. R.», 81, 82, 1852, 1875; 82, 749, 1876; 90, 1411, 1880; *Его же.* Contribution à l'étude de Chimie agric., 14, P., 1885 (Encycl. chim.), Ср. *H. Lundegårdh.* l. c., p. 35 и сл., 1924.

777. *A. Krogh.* Meddelelser om Gronland, 26, 349 и сл., 104; *K. Buch.* Ueber Alcalien u. Wasserstoffionenkonz. im Wasser d. Finnland, 118, H., 1917; «Finnlands Hydrogr. Biol. Untersuchungen», 14; *K. Buch, H. Harvey, H. Wattenberg u. S. Grippenberg.* Ueber das Kohlensäuresystem im Meereswasser, Cop., 1932 (Rapp. et Proc. Verbeaux du Cons. perm. intern., pour l'exploit. de la mer, 79).

778. *T. Chamberlin.* «J. of geology», 5, 682, Ch., 1897; 6, 614, 1898; 7, 550 и сл., 1899.

779. *L. Henderson.* Die Umwelt des Lebeus, Wiesb., 80, 1914.

780. Озера и реки — места интенсивного обмена газов. Это явление все еще недостаточно изучено. Озера наших широт почти непрерывно выделяют угольную кислоту в воздух; она биогенного происхождения — см., например, для Дании *A. Krogh.* Meddelelser om Gronland 26, 384, Kj., 1904; *C. Wesenberg-Lund.* «Intern. Revue f. Hydrologie», 4, 452, 1912.

781. Выделение CO_2 в каменноугольных копях более обычно, чем думают,— указывает Ле Шателье — *H. Le Chatelier.* Léçons sur le carbone, p. 110, P., 1908. Ср. *T. Schloesing.* «Ann. d. Mines», 9, XI, 32, 1897.

782. Для выделения CO_2 в буроугольных копях Германии господствует представление о его тектоническом, не биогенном происхождении, может быть, в связи с третичными вулканами: См. *R. Potonié.* «Zeitschr. f. angewand. Chemie», 43, 1930, S. 767 (лит.).

783. *A. Krogh.* Meddelelser om Gronland, 26, 419, Kj., 1904.

784. *F. Clarke.* I. c., 51, 1924.

785. *T. Sterry Hunt.* «Am. J. Sci.», 3, 19, 356, 1880.

786. *F. Clarke.* I. c., 53 (библ.), 1924.

787. Согласно Ф. Кларку (*F. Clarke.* Data of geochemistry, 5 Aufl., 138, 1924), $9{,}6 \cdot 10^8$ т CO_2.

788. Определение Т. Чемберлена (*T. Chamberlin.* «J. of geol.», 7, 682, Ch., 1899), исчисляющего для общей массы CO_2, выделенного этим процессом в течение года, $1{,}6 \cdot 10^8$ т, несомненно ниже действительности.

789. *S. Arrhenius.* Das Werden des Welten, пер. L. Bamberger, 50, L., 1907. По M. Molliard, 1/70.

790. *J. v. Leibig.* Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur, 8 Aufl., II, 9, Br., 1876.

791. Средние урожаи увеличились в Средней Европе 1880 по 1910 г. в среднем на 43% на гектар (18% для Франции, 68% для Германии). *W. Beveridge.* Population and Unemployment. The edvancement of Science («Brit. Ass. for Adv. of Sc.», 9, F., L., 1923).

792. Животные организмы, вероятно, не вполне инертны по отношению к угольной кислоте воздуха и водных растворов.

793. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926, с. 128 и сл.; *Его же.* «Mineral. u. Petrogr. Mitteil.», 44, W., 1933; *Его же.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

794. Я оставляю поэтому построения другого характера, связанные с космогоническими представлениями. Нередко встречаются представления, что количество углекислоты уменьшается и приведет к гибели жизни на нашей планете. Все такие представления основаны на экстраполяции одного какого-нибудь геохимического процесса и на непринятии во внимание биосферы как организованной части планеты, организованно связанные с жизнью. Ср. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934, с. 12 и сл.

795. Ср. *T. Chamberlin.* «J. of geolog», 6, 609, Ch., 1898; 549, 667, 756, 1899; *T. Chamberlin a. J. Salisbury.* Geology, II, N. Y., 658, 111, 432.

796. Библиография у *F. Clarke.* Data of Geochemistry, 49—57, 1920.

797. *S. Arrhenius.* I. c., 57, 1907.

798. Согласно С. Аррениусу (I. c., 50, 1907), удвоение угольной кислоты в воздухе должно было бы иметь последствием увеличение живого вещества в три раза.

799. *K. v. Baer.* I. c., I, 225, Br., 1886.

800. *J. Śniadecki.* Teorya jest. organ., 1, 63, Wilna, 1804.

801. *A. Rothpletz.* «Amer. Geologist», 10, 279, Min., 1892; *E. Wetherell.* «Quart. J. of Geolog. Soc.», 51, 1965, 204, L., 1896; *T Brown.* «Bull. of Geol. Soc. of America», 25, 772, 1914; *K. Andrée.* Geologie des Meeresbodens, 2, 180, 186, 1920; *A. Rothpletz und Giesenhagen.* «Abh. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Math Kl.», 29, 1922. Ср. *W Brodley.* «Amer. J. of Sc.», 145, 1929.

802. *O. G. Draw.* Publications of Carnegie Institution of Washington, № 182, p. 33 и сл., 1914; *А. Православлев.* «Тр. Ленингр. общ. ест.», 54, 4 (Геол. и минер.), 4 и сл., (библиогр.), Л., 1924; *Б. Исаченко.* Бактер. исследования над грязевыми озерами, 129, Л., 1927; *Г Надсон.* Arch. f. Hydrobiol., 19, 154, 1927; *W. Bavendamm.* Archiv f. Microbiol., 3, 205 (лит.), 1932; *Г. Надсон.* «Изв. Акад. наук», отд. геол.-мин. наук, 846, 847, Л., 1932.

803. *Г. Надсон.* Микроорганизмы как геологические деятели, с. 60, 71, П., 1903.

804. *Г. Надсон.* I. c., с. 846—847, 1932.

805. *G. Steinmann.* Ber. d. naturw. Ges. Freiburg, 288, F., 1889. Возражения *Andrée.* I. c., 191, 1910.

806. Ср. *М. Усов.* Каустобиолиты, 41, Т., 1920.

807. Ср. еще *P. Klason.* «Ber. Dtsch. chem. ges.», 53, 1869, 1920.

808. *F. Fischer u. H. Schrader.* «Festschr. d. Kaiser Wilhelm Ges.», 64—65, B., 1921; *F. Fischer.* «Zeitschr. f. geol. Ges.», B., 1926. Ср. примечание 665. См. возражения и иные представления Бергиуса: *F. Bergius.* «Naturw.», 16, 1, 1928; *R. Rose u. W. Liske.* «J. of industr. and ang. Chem.», 9, 284, 1917; *S. Waksman.* Cellulosenchemie, 8, 1927; *S. Wachsman a. K. Stevens.* «J. of Amer. Chem. Soc.», 51, 1187, 1929; *F. Fischer.* «Zeitschr. Deutsch. Geolog. Ges.», 77, 1925, S. 534, B., 1926; *E. Schmidt.* «Cbl. f. Bacteriol.», 2, 52, 281, J., 1921.

809. *C. v. Hise.* A treatise on metamorphism, 904, W., 1904; *H. Le Chatelier.* Leçons sur le carbone, 35, P., 1908; *A. Lotka.* (Physical biology, 220, Balt., 1925) дает для океана и вод материков содержание CO_2 порядка от $4{,}4 \cdot 10^{14}$ до $1{,}1 \cdot 10^{15}$ т. Это число может быть принято, если учесть углекислоту, растворенную в почвенных водах. В противном случае это число кажется мне слишком большим.

810. Принимая числа Джонстона и Уильямсона для 15° [Ср. *C. Schuchert.* The evolution of the Earth, N. Hav., 52, 1918 («Publ. by Yale univ.»)] $154 \cdot 10^{14}$ т.

811. Я принимаю число Международного геологического конгресса, определяющее подсчет в 1913 г. $7{,}4 \cdot 10^{12}$ т каменных углей. Это отвечает $6 \cdot 10^{12}$ т. углерода и указанному в таблице числу для CO_2. Расчет произве-

ден по данным М. Усова (I. c., 46, 1920): 82,0% CO_2 в каменном угле, 95% в антраците и 71% C в лигните. Приведенное в таблице число для CO_2 — $2{,}2 \cdot 10^{13}$ т — несомненно, очень значительно ниже действительности. Новый подсчет E. Андрьюса (E. Andrews. «Econ. Geol.», 27, 471, 1932) дает для теперешней оценки количества ископаемых углей $7{,}725 \cdot 10^{12}$ т. Это будет примерно $2{,}3 \cdot 10^{13}$ т CO_2.

812. Принимая 10% сухого вещества воды рек (10;33% согласно Мерею — *J. Murray.* «Scott. geograph. Magazine», p. 65, S. b., 1887) и количества се сухих растворенных веществ — согласно Ф. Кларку (*F. Clarke.* I. c., p. 112, 1920).

813. *V Herdmann* («Nature», 105, 882, L., 1920) защищает взгляд, что количество растворенного углерода в виде органических веществ не превышает 1 мг на 1 л воды, т. е. составляет около $1 \cdot 10^{-4}$ % ($1{,}6 \cdot 10^{12}$ т). Данные Хердмана, как это теперь ясно, явно слишком низки. Старинные определения Наттерера (*C. Natterer.* Denkschr. d. Wien. Akad., 60, 50, W., 1893) для Средиземного моря давали 7,93 мг в 100 см^3; более новые определения Петерсена (*C. Petersen.* «Report of the Danish. Mar. Biol. St.», 20, 30, K., 1911) для датских вод — 6,57 мг в 100 см^3, т. е. отвечают массе порядка $n \cdot 10^{13}$ — $n \cdot 10^{14}$ т. Определение Минервини (*P. Minervini.* «Zeitschr. f. Hyg.», 32, 191—192, L., 1900) в Атлантическом океане дают числа того же порядка ($9{,}9 \cdot 10^{-3}$ %, т. е. $1{,}5 \cdot 10^{14}$ т). Я не говорю уже о более высоких числах Пюттера, вызывающих большие возражения. Однако критика сделанных им заключений не решила окончательно поставленной им проблемы, и, по-видимому, выставленное им положение о значении растворенных органических соединений для питания высших водных животных в значительной части правильно. Определения органического вещества морской воды требуют внимания — они не отвечают действительному их количеству — дают более низкие числа. Прямые определения углерода отсутствуют. Косвенные определения связаны с очень условными пересчетами. Летучие соединения не захватываются. Едва ли правильно дается даже порядок весового содержания углерода — все ошибки наблюдения его преуменьшают.

814. *F. Clarke.* Data of Geochem., 5 ed., 34, W., 1924.

815. *F. Clarke* (I. c., c. 351) считает, что вся масса углерода осадочных пород в $3 \cdot 10^4$ раза больше, чем масса углерода в атмосфере. Вычитая из этого числа углерод известняков, получаем массы, соответствующие $8 \cdot 10^{15}$ т углерода.

816. *A. Smith.* «Quart. J. of Chem. Soc.», 230, 1859; *Его же.* Air and rain, 1872. По его мнению, таким образом в трубах теряется 1 весовой процент углерода.

817. *C. Bischof.* «Lehrbuch d. chem. u. phys. Geol.», 1, 971, Bonn, 1847.

818. Испарение воды Средиземного моря при обыкновенной температуре дает сперва небольшое отложение $CaCO_3$ со следами Sr и гидратов окисей железа (биохимическое). Более концентрированные растворы осаждают гипс. *L. Dieulafait.* «R. Scient.», 4, 36, 1882. Ср. *J. Usiglio.* «Ann. Chim. et Physique», 3, 27, 175, 1849.

819. *В. Вернадский.* «Природа», с. 244, 1928.

820. О функциях биогеохимических см. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», с. 645, 1931; Проблемы биогеохимии, 1, Л., с. 31 и сл., 1934.

821. В научной литературе часто встречаются идеи, противоположные выраженным здесь. Так, с одной стороны, думают, что древние океаны были более богаты кальцием, чем современные, с другой стороны, что они совсем не содержали кальция. Первая гипотеза Хента (*T. S. Hunt.* Впервые в «Americ. J. of Sc.», 2, 3, 185, 1863), была основана на космогонических представлениях, но к ней примыкает представление Лэна, связанное с толкованием богатых $CaCl_2$ глубоких рассольных пластовых вод и с представлением о хлоркальциевом океане. Явление таких вод, однако, объясняется и без таких допущений (*В. Вернадский.* История минер. земн. коры, II, вып. 2, Л., 1934). Вторая гипотеза была высказана впервые в связи с характером фауны кембрия и развита Дэли (*R. Daly.* Впервые в «Americ. J. of Sc.», 4, 23, 93, 1907). Он опирается на палеонтологические факты — на отсутствие организмов с известковыми скелетами — даже микроскопических — в древних

периодах и их внезапное появление в нижнем кембрии (сейчас можно говорить о верхнем альгонке) (ср. *B. Lull* в сборнике The evolution of the Earth and its inhabitans, 113, 1918). Нужно отметить, что механизм, предположенный Дэли, не противоречит геохимическим данным. Он считает, что «кальциевая функция» появилась лишь в кембрии. В предыдущие времена морская вода теряла свой кальций вследствие действия гниющего, живого вещества, извлекавшего весь кальций из воды и отлагавшего его в виде извести. Окончательный результат, очевидно, тот же самый. Весь кальций морской воды связывался углеродом под влиянием живого вещества. Дэли предполагает только, что интенсивность процесса была значительнее и что кальций извлекался в большем количестве, чем теперь. Это не необходимое следствие из его гипотезы, и оно не опирается на факты. Литературу см. *F. Clarke.* I. c., 142, 1924; *Raymond.* «Amer. J. Sc.», 202, p. 433, 1931. Уолкот (*C. Walcott.* «Smiths. Miscel. Coll.», 57, 1910) отделял это время как особый период в истории Земли — липальское время (Lipalian). Ср. *C. Schuchert.* «Bull. U. S. Nation. Research Council.», 80, p. 55, W., 1931.

822. *C. Ehrenberg.* Die Bildung d. Kreidefelsen und d. Kreidemergels aus microscopischen Organismen, B., 1839.

823. *C. Ehrenberg.* I. c., 4, 5, 1839.

824. *S. Gardiner.* «Nature», 127, p. 857, 1931; *Его же.* «Proceed. of Linnean Soc.», 143, p. 66, 1931; *Его же.* Coral reefs a. atolls, p. 62 и сл., L., 1931; *Conge.* Gr. Barriere Reef. Expedition. Brit. Mus., L., 1930.

825. *F. Clarke.* I. c., 119—120, 1924. Здесь дано другое число — $3{,}9 \cdot 10^8$ т. Ср. *F. Clarke.* I. c., 138—139, 1924.

826. *F. Clarke* («Proc. of Amer. Phil. Soc.», 51, 229, W., 1912) дает $5{,}5 \cdot 10^8$ т. Ср. *F. Clarke.* I. c., 138—139, 1924.

827. Происходящее в биосфере под действием кислорода воздуха без участия озона или биохимических процессов окисление органических веществ не может считаться доказанным и подлежит дальнейшему изучению. Нельзя, как это делал Энглер (*C. Engler.* Ueber Zerfallprocesse in d. Natur, 9, L., 1922), приписывать подобной реакции истлевание остатков отмерших организмов. Существование автоокисдации на свободном воздухе в биосфере, как это он принимает, следует рассматривать как недоказанную научную гипотезу. Это было верно для 1911 г. и таким осталось и сейчас.

828. Как показал Шлезинг, растения могут выделять кислород из нитратов (*L. Maquenne et E. Demoussy.* Nouvelles recherches sur le change gezeux des plantes, 2, P., 1913; *B. Moore.* Biochemistry, p. 70 и сл., L., 1921). Но нитраты в земной коре всегда биогенны и генетически связаны со свободным кислородом.

829. Количество этого кислорода, таким образом выделенного, должно было быть в несколько раз больше количества кислорода в атмосфере (*T. S. Hunt.* «Amer. J. of Sc.», 3, 19, 353, 1880). Большая часть этого кислорода, очевидно, немедленно вступает в новые соединения.

830. *R. Mayer.* Die Mechanik d. Wärme, изд. J. Weyrauch, 3 Aufl., 74, St., 1895.

831. *R. Mayer.* I. c., 404, 405.

832. Представление о том, что каменный уголь есть прошедшая через живое вещество ископаемая энергия солнечного луча, не вызывает возражений и кажется понятной, но то, что таковой же ископаемой энергией является любой биогенный минерал $CaCO_3$ или же фосфорит, обычно встречает возражение. Между тем, и в том и в другом случае, мы имеет то же самое явление: в обоих, солнечной энергией через живое вещество, создается такое химическое соединение, которое вне жизни на Земле не образуется и вне биосферы, рано ли поздно ли, переходит в другое соединение, его составляющих атомов, во внежизненной среде устойчивое. Энергия, ими создаваемая, химическая, по форме химического соединения — лигнина, $CaCO_3$ или фосфорита — создана жизнью, и только благодаря этому выделяется определенная по величине химическая энергия при их разложении. Я надеюсь остановиться более по существу на этих явлениях в другой работе.

833. *В. Вернадский.* Начало и вечность жизни, Л., 1922.

834. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 633 и сл., 1931.

835. *F. Redi.* Experienze intorno alla generaz. d. insetti, 1668. «Opere», 13, F., 1712. *Принцип Реди*, как я называю здесь это эмпирическое обобщение, не в полной мере оценен в современной нам научной литературе. Даже биографы Реди, которые оценивают очень высоко его роль в истории науки, не постигают значения этого принципа. Ср., например, в новейшее время *M. Cardini.* «Scientia», 2, 41, 27, Bol., 1927. О Реди см. *В. Вернадский.* Начало и вечность жизни, с. 15, П., 1922. Однако, уже отдельные великие ученые XVII в., совершенно ясно поняли исключительное значение принципа Реди (см. Х. Гюйгенс, прим. 7). Изучение истории идей ясно показывает, что Реди имел предшественников, и, может быть, уже за поколение до него это представление было ясно отдельным мыслителям-ученым и экспериментально исследовалось. Таким, вероятно, был старший современник Реди, знаменитый в это время венецианский врач Д. де Ароматари (1586—1660). Ароматари уже в 1625 г. ясно высказывал представление «Omne vivum e vivo» и готовил работу, которую не напечатал. К той же идее подходил В. Гарвей (1578—1657), знавший о работе Ароматари. Ср. *F. Cole.* Early theories of sex gener., p. 38, O., 1930. Гарвей не был принципиальным противником абиогенеза — *В. Вернадский.* I. c., с. 14, 1922. Об Ароматари есть биографический очерк, мне недоступный,— *L. Lienelli.* Memoria di G. Aromatari.

836. Идея Валлисниери ясна, но в форме афоризма: «omne vivum e vivo» была высказана не им. Ср. *A. Vallisnieri.* Considerazioni ed esperienze intorno alla generazione d. vermi, Pad., 5, 1710 («Opere fisco mediche», 1, 164, Ven., 1731). Он сам говорит: «Ho pur abbastanza e in questo e in altri mie opperiсiuole stabilito, che tanto costero quanto ogni altro vivente, niuno eccetunto, si propagni della propria semenza, che venigi da genitori, a se simili, come l'uova del'altro uovo». Ср. также *A. Vallisnieri.* Osservaz. intorno alla Mosca de Rosay etc. («Opere», 1, 193, 1731). Там (с. 347) приведено очень интересное письмо 1724 г. Его биограф и сын, А. Vallisnieri младший, пишет в предисловии к изданию трудов своего отца в 1731 г.: «Mio padre fece videre che tutti i corpi organiche erano sogetti a una certe legge generale uniforma nel comparire o sid nal nascere; e che la diversita dalla lo ro struttura, o mecanismo non gli cientava da quella legge». Это относится также и к растениям, которые размножаются не при помощи семян («Opere», XII, T., 1731). Ср. *G. di Porzia.* Notizie d. vita e degli studi del cav. A. Vallisnieri, там же, XVI и сл.

837. Афоризм высказан в начале XIX в. Океном, который воспринял идеи Валлисниери. Ср. *В. Вернадский.* Начало и вечность жизни, 4, П., 1922.

838. *В. Вернадский.* I. c.; *Его же.* «Изв. Акад. наук», 1931, с. 636 и сл.

839. Иногда придают значение синтезам производных муравьиной кислоты, полученным под влиянием ультрафиолетовых лучей и катализаторов в коллоидальных псевдорастворах, исходя из угольной кислоты и воды. В них даже усматривали первый шаг к синтезу организма (например, *F. Moore.* Biochemistry, 34 и сл., L., 1921). Но при современном состоянии знаний представляется невероятным, чтобы следы производных муравьиной кислоты, образующихся во время земных химических процессов, могли давать начало живому веществу в земных условиях. Они, во-первых, чрезвычайно неустойчивы в термодинамических и химических условиях земной коры и, во-вторых, никогда в ней не скапливаются. Это быстро исчезающие следы, если даже они образуются. Однако их история еще неясна, и возможно, что мы найдем факты, которых в настоящее время не ожидаем.

840. Ср. с. 215, 216.

841. *W Thomson.* «Phil. Magaz.», 4, 13, 1852. Д. Бертело первый обратил внимание на высказанное здесь положение Томсона. Томсон высказал его без доказательств, очень кратко, в одной фразе, считая это заключение аксиомой. *C. Guye.* L'evolution physicochemique, 113, P., 1922.

842. *W. v. Helmholtz.* «Wissenschaft. Abh.», II, 972, 1882. Ср. *C. Guye.* L'evolution physicochemique, 80, 113, P., 1922.

843. *S. Podolinsky.* «La revue socialiste», 353, L., 1880; «Die Neue Zeit», 1, 422, 546, St., 1883. С. Подолинский — русско-украинский ученый и поли-

тик (1850—1891). См. *С. Подолинский.* Труд человека и его отношение к распределению энергии, Из-во «Слово», 3—4, с. 135 и сл., СПб., 1880.

844. *H. Bergson.* L'évolution créatrice, 18, 275 и ранее, P., 1918. Я сознательно оставляю в стороне историю этих идей в философии XIX—XX вв. Мне кажется, наибольшее влияние на научную мысль они оказали в концепциях Бергсона.

845. *J. Joly.* «Scient. proceedings of R. Soc. of Dublin», 7, 61 и сл., D., 1891; *Его же.* The birth time of world, 66, L., 1915; *H. Driesch* (Geschichte d. Vitalismus, 2 Aufl., 192, L., 1922) указывает на В. Прейера как на предшественника этих идей.

846. Ср. *L. Bourboule.* «Revue génér. d. Science», 43, 553, P., 1932.

847. *В. Вернадский.* «Природа», Л., с. 238, 1928.

848. *F. Auerbach.* Ektropismus, L., 1910 (есть русский перевод).

849. См. *N. Bohr.* Atomtheorie u. Naturbetrachtung, 1931; *P. Jordan.* «Naturwissenschaften», 20, 819, 2, 820, 1932; *N. Bohr.* Leben und Licht, там же, 21, 1933. Ср. более старые представления, когда вопрос о причинности для микроскопического разреза мира ясно не подымался в нашем сознании,— *C. Guye.* I. c., 91, 1922; *B. Moore.* Biochemistry, 2, L., 1921; *H. Zwaardemaker.* «C. R.», 90, 68, P., 1924.

850. См. *В. Вернадский.* Проблемы биогеохимии, 1, 1934, с. 36.

851. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 241, 1927.

852. *В. Вернадский.* Опыт описат. минерал., 1, 564 (библиогр.), П., 1914; История минералов земн. коры, 1, 2, Л., 1927.

853. Об эволюции в живом веществе см. *В. Вернадский.* «Природа», Л., 1929.

854. *C. Schuchert.* The evolution of the Earth, «Publ. by Yale Univ.», 66, 1918. Любопытно, что мы возвращаемся в этом отношении к представлениям, которые 150 лет назад слагались Бюффоном и занимали мысль и воображение людей Великой Французской революции. Психозойская эра К. Шухерта или антропологическая эра А. П. Павлова (1914) отвечают эре человека Бюффона (1780). См. *G. Buffon.* Epoques de la nature, 2, p. 184, P., 1780.

855. *H. Bergson.* Evolution créatrice, 181, P., 1918.

856. *J. Fournet.* Du mineur, son rôle et son influence sur les progrès de la civilisation, 147, 453, L., 1862. Фурне был одним из первых, понявших геологическое значение этой работы человечества. Однако еще в XVIII в. великий Бюффон был его предшественником; его идеи о геологической роли цивилизованного человека опередили его век. Ср. например, его *Compte de Buffon.* Les époques de la nature, 205—206, 2, 1780. Ср. новую работу *W. Perry.* The children of the Sun, 56 и сл., L., 1923 (Избр. соч. 1, М., 1954, с. 411). Я пробовал подсчитать рост по столетиям числа использованных химических элементов (для 1915 г.). См. *В. Вернадский.* Очерки и речи, 1, 1922, с. 52 и сл. См. любопытную поправку А. Е. Ферсмана для Союза до 1932 г. *А. Ферсман.* Перспективы распростр. полезн. ископаемых на терр. Союза, Л., 1932, с. 10—11.

857. Ср. *R. Pearl.* «Géograph. Review», 12, 638, N. Y., 1922. *A. Lotka.* «Elements of physic. biology», 245, 279, Balt., 1925.

858. В связи с этим можно ожидать в человечестве изменений, ведущих к большой независимости от всего живого. Ср. *В. Вернадский.* «Revue génér. d. Sc.», 495, P., 1925.

859. *A. Lotka.* I. c., 279, 1925.

860. *E. Gleditsch.* «Bull. Soc. Ch. de Fr.», 31, 354, P., 1922; *F. Soddy.* The interpretation of the atom, p. 30, L., 1932. Можно сейчас очень ясно выявить движение мысли, приведшей к новому пониманию мира, так как трое из четырех её творцов — Э. Резерфорд, Ф. Содди и М. Кюри-Склодовская — не раз излагали, из дали годов, историю создания нового представления. См. *F. Soddy.* I. c., p. 19 и сл., 1932; *E. Rutherford.* «Zeitschr. f. Electroch.», 32, S. 476 и сл., 1932; *M. Curie.* Pierre Curie. P., 1924.

861. *P. Curie.* Oeuvres, P., 1908, p. 439.

862. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», с. 501 и сл., 1932.

863. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Electroch.», 38, S. 520, 1932.

864. *H. Spence.* «Canad. Miner. J. Nov.», 1932 (Избр. соч., т. I, 1935, с. 644).

864а. См. *В. Вернадский.* Les problèmes de la radiogéol. P., 1934.

865. Важная работа русского физика А. В. фон Гроссе (в химической части при участии И. Д. Курбатова) напечатана в 1932 г. (*A. V. Grosse.* «The Physic. Rev.», 42, 565—570, N. Y., 1932). Здесь дана литература. Пиккар (первый исследователь стратосферы) изложил свои идеи: *A. Piccard.* «Arch. Sci. phys. et nat.», 44, 1917, с. 161; *A. Piccard et E. Stahel.* Ib., 5, 3, 1921, с. 541. Ср. *E. Rutherford.* «Nature», 123, 313, 1929.

866. *A. Debierne.* «C. R.», 196, 1933, p. 770.

867. Об обстановке открытия см. *E. Rutherford, J. Chadwick a. C. Ellis.* Radiations and radioactive substance, p. 34, 1930; *F. Soddy.* I. c., p. 41—43, 1932.

868. *A. Kovařik.* «Physic. rev.», 23, p. 572, N. Y., 1925; Ср. *G. v. Hevesy u. F. Paneth.* «Lehrb. d. Radioakt.», 2 Aufl., p. 65, 1931; см. *I. Curie et F. Joliot.* «Revue génér. des Sc.», P., 1934, с. 229 и сл.

869. Л. Богоявленский считает, что в небольшом количестве есть исключительно жесткие излучения в радии, он пытается их увидеть в некоторых местностях, где, думает он, находятся большие скопления радия. Только в таких случаях ничтожная примесь исключительно жестких лучей может улавливаться. *Л. Богоявленский.* «Изв. Инст. прикл. геофизики», 3, 113, 1927; 4, 1928; *Л. Богоявленский и А. Лопатин.* 3—4, 1927—1928. Признания эти наблюдения не встречают.

870. Ср. *S. Meyer u. E. Schweidler.* Radioaktivität, 2 Aufl., S. 641, 1927; *G. v. Hevesy u. F. Paneth.* Lehrb. d. Radioakt., S. 56, 114, L., 1931.

871. *A. v. Grosse.* I. c., p. 569, 1932.

872. По А. фон Гроссе (*A. v. Grosse.* I. c., p. 567, 1932), актиноурановый ряд происходит от изотопа урана — AcU, который находится в неизменном отношении к U1, вне каких-нибудь влияний (геологические условия, парагенетическое происхождение, содержание тория, концентрация урана). Гроссе говорит о географическом происхождении. Но, очевидно, не географическое место, а парагенетические условия имеют значение. Может быть, парагенезис вследствие этого не учтен в достаточной мере, и тут возможны поправки — 4 атома AcU угасают на каждую сотню разлагающихся атомов U1. В уране по весу должно находиться 0,4% AcU. Он постепенно исчезает: $1{,}6 \cdot 10^9$ лет назад было его больше 4%. Через $1{,}6 \cdot 10^9$ лет будет 0,03%. Во всех этих исчислениях есть несогласованность с наблюдением, которая не выяснена: атомный вес обычного урана, сейчас принятый,— 238,14, слишком высок (во второй десятичной). Пока неясно, в чем дело. Постоянство отношения U1 : AcU есть обычное — относительное — постоянство смеси изотопов, т. е. явление геохимическое. Если это так, то, очевидно, такой относительно недолговечный элемент как AcU, всецело входит в геологическое время (10^5 лет). Надо искать или изотопа протактиния (№ 91), или № 94 (аналог VIII группы). Фон Гроссе (I. c., 569) считает возможным существование другого изотопа AcU в обычном уране (ср. *A. v. Grosse.* «Die Naturwissenschaften», 27, S. 505, B., 1932). С возможностью образования AcU из других элементов он не считается.

873. А. Коваржик принимает для U1 величину T равной $4{,}56 \cdot 10^9$ лет, т. е. $1{,}44 \cdot 10^{17}$ сек. См. *A. Kovařik.* «Bull. U. S. Nat. Res. Counc.», 80, p. 92, W., 1931. М. Кюри (*M. Curie.* «J. de phys.», 27, 347, 1930) дает для Io $1{,}19 \cdot 10^5$ лет, т. е. $3{,}76 \cdot 10^{12}$ сек. Для UII Резерфорд дает 10^6 (?) лет, т. е. $3{,}15 \cdot 10^{13}$ (?) сек. (*E. Rutherford.* Radiations fr. natur. subst., p. 24—25, C., 1930). По измерениям Э. Валлинга (*E. Walling.* «Zeitschr. f. physical. Ch.», 10, S. 465, B., 1930) один атом UII приходится на 13 000 атомов UI, т. е. для него $T = 1{,}107 \cdot 10^{13}$ сек. ($3{,}4 \cdot 10^5$ лет), для RaC′ Ф. Жолио (*F. Joliot.* «C. R», 191, 132, 1930) дает $3 \pm 1{,}5 \cdot 10^6$ сек.

874. Для иония число в таблице изменено согласно новым, выяснившимся (1931) данным: 106 000 лет для среднего его деления; см. *F. Soddy.* The interpretation of atom, p. 81, L., 1932.

875. Эта химическая устойчивость, быть может, еще больше в пластах Земли, лежащих под земной корой. Возможно, что эти глубокие пласты химически неизменны.

876. *A. v. Grosse.* I. c., 567, 1932.

877. *A. v. Grosse.* I. c., 569, 1932.

878. Об оригинальном мыслителе G. Le Bon см. *J. Piccard.* Le Bon et son oeuvre, 52 (библиогр.), P., 1909. Есть номер «La Liberté», посвященный Ле Бону в честь его юбилея в 1930 г. Он имел большое влияние на широкие круги. Ср. *В. Вернадский.* Очерки и речи, 1, 34, П., 1922; *Boutaric.* «La Nature», 15, IV, 1919.

879. Идеи Г. Ле Бона об общей радиоактивности материи связаны с его философскими взглядами и остаются вне пределов современной научной работы. Его построения лишь до некоторой степени соответствуют установленным фактам и даже отчасти противоречат им. Та же идея была выражена в иной форме после него другими учеными в рамках других представлений о мире; она в настоящее время очень распространена. Ср. *G. Le Bon.* L'évolution des forces, P., 1910; L'évolution de la matière. P., 1909 (несколько изданий). Ср. его собственную оценку перед смертью. *G. Le Bon.* Bases scientif. d'une philosophie de l'histoire, p. 32, P., 1931.

880. Огромное значение радиоактивного распада калия и рубидия стало ясным после работы А. Холмса и Р. Лоусона (*A. Holmes a. R. Lawson.* «Phil. Magaz.», 7, 2, 1218 и сл., L., 1926). О радиоактивном излучении калия см. *W. Kohlhörster.* «Naturwissenschaften», 1929; *M. Kuban.* «Sitz. Wien. Akad., W.», 1929; *Его же.* «Forschungen und Fortschritte», 17, 172 S. B., 1928. Их природа еще не выяснена.

881. См. *Kendall* etc. «Nature», 131, p. 688, 1933 — определение атомного веса кальция, отвечающего возможности существования изотопа кальция с атомным весом 41 (из β-излучающего калия).

882. *F. Soddy.* The interpretation of Radium, 1909. Ср. *F. Soddy.* I. c., p. 111, 98, 1932.

883. *F. Soddy.* The interpretation of the Atom, L., 1932.

884. См., например, *Kohlhörster.* «Naturwissenschaften», 14, 291, 293, 1926.

885. Сейчас открывается новый химический путь выявления α-излучений, нечувствительных для физических методов,— по гелию. На этот путь наука уже вступила. См. *A. Paneth.* «Nature», 131, L., 1933.

886. *E. Rutherford.* The electric structure of matter, «The advancement of science. Adresse of Brit. Assoc. f. adv. of Sc.», 20. L., 1923.

887. *W Nernst.* Des Weltgebäude im Lichte d. neueren Forschungen, B., 1921.

888. Интересны и важны идеи J. Jeans'a («Nature», 118, 1926) о коренном различии атомов звезд и туманностей от атомов Земли. Он считает неизбежным признать в космосе существование тяжелых зауранових атомов. Атомы Земли — «зола» от их разложения. Ср. *J. Jeans.* Astronomy a. cosmogony, L., 1928. Его новые идеи кажутся мне далекими от его представлений 1926 г. См. *J. Jeans.* The mysterious universe, 3 ed, C., 1933.

889. Американские ученые часто называют их милликеновыми лучами, что, очевидно, неверно. Джинс (*J. Jeans.* Mysterious universe, p. 92, C., 1931) приписывает открытие их Мак Леннану и Резерфорду. Правильный очерк влияния этого открытия дает Ф. Содди (*F. Soddy.* The interpret. of the atom, p. 334—336, L., 1932). Основной явилась работа Глоккера (1910); действительно, наблюдались сюда относящиеся явления (1902) в лаборатории Резерфорда в Монреале, но космический, идущий сверху характер лучей выяснен В. Гессом (1912) по указаниям Глоккера.

890. Изменение наших знаний о космических лучах идет так быстро, и оценка их значения так растет при проникновении в их строение, что дать общий обзор состояния наших знаний в каждый момент невозможно. Прекрасная для своего момента книжка Л. Мысовского уже устарела. *Л. Мысовский.* Проникновение излучения, Л., 1931.

891. *J. Perrin.* «Ann. de physique», P., 1919; «Revue du Mois», 15, 162, P., 1920.

892. Пиккар для UX и сам Перрен и Голльвег для RaA и RaB доказали их нечувствительность для излучений, исходящих из Земли. *J. Perrin.* Notice sur les travaux scient., 77, P., 1923; *L. Maxwell.* «Nature», 122, 997, 1928.

893. *G. Gamov.* «Nature», 133, L., 737, 1934.

894. Если бы не считать недопустимым (ввиду тех экстраполяций, которые для такого понятия логически и исторически неизбежны) употребление в науке столь важного в философии понятия абсолютности, можно было бы говорить об абсолютности темпа этого процесса (эталона времени) в пределах солнечного или галактического времени. Ср. *J. Jeans.* «Nature», 118, 1926; Suppl. 4, p. 29; *Его же.* Ib., 122, 1928. Suppl., p. 639; *A. Holms.* «Bull. U. S. Nat., Res. Counc.», 80, p. 147, W., 1931.

895. *P. Curie.* Oeuvres, P., p. 439, 1908.

896. *A. Holmes.* «Geolog. Magazin», 6, 2, 63, L., 1915. Новые данные не изменяют порядок величины этих чисел. Ср. сводную книгу *G. Kirsch.* Geologie und Radioaktivität, W., 1928. Ср. *C. Piggot.* «Amer. J. of Sc.», 17, p. 27, 1929.

897. *J. Joly.* Radioactivity and Geology, 44—45, L., 1909.

898. *J. Joly.* «Phil. Magaz.», 6, 18, 581, L., 1909.

899. *H. Hirschi.* «Schweiz. min. u. petrogr. Mitt.», 4, tab., 1924.

900. В Рудных горах (см. *F. Behounek u. W. Santholzer.* «Beiträge z. Geophysik», 33, 68, 1931; *J. Stoklasa u. J. Pěnkava.* Biologie d. Radiums u. Urans, p. 103, 104, L., 1932). Нефелин. базальт из Иоахимова: $7{,}57 \cdot 10^{-9}$ % Ra, т. е. при равновесии, если оно есть, $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ % U.

901. *J. Joly.* «Rep. of Brith. Assoc. f. adv. of Sc.», L., 1908, 680, L., 1909; *R. Nasini a. F. Ageno.* «Atti Linc.», 21, 691, R., 1912.

902. См. литер. указания — *В. Вернадский и В. Хлопин.* «Zeitschr. f. Electroch.», 38, S. 527, 1932.

903. *В. Вернадский, Б. Бруновский, К. Кунашева.* «C. R.», 197, p. 1556, P., 1933.

904. *В. Вернадский.* «Природа», с. 414, 1932.

905. *R. Strutt.* «Proc. Roy. Soc.», 80, 583, 1908. Ср. *G. Meyer.* «Ber. d. Natur. Ges. in Freiburg», 20, 2, F., 1913.

906. Для урана есть качественные указания Бишопа (*Bishop.* «J. Medic. of Australia») — для яйца кур и И. Стокласы и И. Пенкавы — для растений (*J. Stoklasa u. J. Penkava.* I. c., 1932). У нас эти данные были получены впервые М. П. Белой.

907. Томмазина первый (*M. T. Tommasina.* «C. R.», 139, 730, 1904) указал на радиоактивность (Rn) растений, но эти указания оспаривались. См. библиографические данные в работах И. Стокласа (*J. Stokasa.* «Bioch. Zeitschr.», 109, 1920; *J. Stoklasa u. I. Penkava.* Biologie d. Radiums u. Urans, S. 177 и сл., B., 1932). Определения содержания радия в золе растений, сделанные Е. Буксером, Бруном и К. Бронштейном («Biochem. Zeitschr.», 181, 145, 1927), дали первый положительный результат для радия. Об обогащении организмов радием см. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», Л., 1929; *Б. Бруновский.* «Тр. Биогеохим. лаборат.», 1, 75, Л., 1930; II, с. 9, Л., 1932.

908. *Е. Буксер, В. Кондогури, В. Мильчевская и К. Бронштейн.* «Biochem. Zeitschr.», 233, S. 58, 1931; числа очень большие. Нет проверки на торий.

909. *C. Genser.* «Geol. Rundschau», 13, 187, 1932.

910. *G. v. Hevesy, E. Alexander u. K. Würstlein.* «Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem.», 104, 316, 1930, 1933.

911. *C. Lepierre.* «Bull. Soc. Chim. de Fr.», (4), 53, p. 77, 1933.

912. *В. Вернадский.* О необходимости изучения радиоактивных минералов России, 3-е изд., 33, П., 1914 («Тр. Радиев. экспед. Акад. наук», 1). (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 570). Нахождение в породообразующих (а не в пегматитовых) минералах требует проверки.

913. *В. Вернадский.* О радио-хим. элементах в земной коре, с. 185 и сл., П., 1915 («Практич. медицина»). Ср. История минер. земной коры, 1, Л., 1933.

914. *J. Joly.* «Phyl. Mag.», 6, 17, 765, 1909.

915. *G. Blanc.* «Atti Linc.», 18, 241, R., 1909.

916. *A. Holmes.* I. c., 1915.

917. *J. Joly.* Surface history of the Earth, 68, L., 1925. См. определения Пуля (*J. Joly a. J. H. Poole.* «Phil. Mag.», 1928).

918. *H. Ellsworth.* «Am. J. Sci.», 15, 129, 130, 1925.

919. *В. Вернадский.* I. c., 1915; *Его же.* О рассеянии хим. элемент., Л., 7 (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 519).

920. Полной сводки определений радиоактивности минералов в горных ородах не имеется. Большое число данных находится в вышеприведенной ературе; см. например, *J. Joly a. J. H. Poole, G. Kirsch, A. Holmes* и др. которые данные можно найти также в больших сводных трудах по ра-активности (*S. Meyer u. E. Schweidler*: Kohlrausch). Однако материал, орый послужил для этих определений, случаен. Он не может дать точ-о среднюю радиоактивность массивных пород. Ни одного большого стка пород не было исследовано сколько-нибудь подробно. Если работа эши в Швейцарии будет окончена, она сможет иметь большой интерес, охваченная ею область очень мала. Необходимо систематическое иссле-ание количественного распределения радиоактивности — распределения ция, урана и тория в биосфере в земной коре, в ее больших участках. следования должны быть проведены на основе геологической карты. Ра-активность должна определяться из проб, взятых бурением, причем жде всего должны браться правильные средние пробы пород. Эта ра-а должна быть организована в международном масштабе. Сейчас перед-в этой области геохимии делаются выводы чрезвычайной важности из ных, точность которых вызывает большие сомнения. Сейчас необходимо стро и систематически собрать количественные определения радиоактив-сти отдельных элементов для гранитных и гранодиоритных массивов личных стран и различного возраста, для массивных пород из группы альтов и перидотитов. Числа, приводимые Стреттом, Джоли, Пулем и лмсом должны быть сведены к точным настоящим средним величинам настоящее время еще неизвестным); они должны опираться на достаточ-большое число безупречных наблюдений. Слабейшим пунктом имеющих-данных является не определение самих радиоактивных элементов, а вы-материала для анализа. Его нужно выбирать не в виде отдельных слу-йных кусков, но в виде средних проб и отдельных образцов, взятых в зи с геологическим строением и с распределением пород. См. *В. Вернад-ий.* Problèmes de la radiogéologie, P., 1934.

921. *J. Joly.* «Nature», III, 604, L., 1923; *J. Joly.* Surface hist. of the Earth, 1925.

922. *R. Strutt.* «Proc. Roy. Soc. A.», 77—78, L., 1906.

923. *O. Hahn.* Was lehrt uns die Radioaktivität, B., 1926.

924. *A. Holmes.* «Geol. Mag.», 63, 312, 1926.

925. *Elie de Beaumont.* «Bull. Soc. Geol. France», 2, , 1291, 1847.

926. Д. Джоли (*J. Joly.* «Rep. of the British. Assoc. f. the adv. of Sci.», 679, L., 1909), оставаясь в рамках обычных космогонических идей, объ-няет концентрацию тяжелых атомов урана во внешних слоях Земли льшой их свободной энергией.

927. К сожалению, наши знания о распространении рубидия и калия в ных породах не связаны с глубинным их распространением; для руби-я они вообще недостаточны. Рубидий должен, по-видимому, сосредоточи-ься в верхней части земной коры. В основных породах он не обнару-н. В среднем для калия мы имеем в гранитных породах около 4%, в ба-льтах — числа порядка 1,5%.

928. *F. Paneth u G. v. Hevesy.* Lehrbuch d. Radioaktiv., 2 Aufl. I, S. 179, , L., 1931.

929. *F. Paneth u. G. v. Hevesy.* I. c., 262.

930. *В. Вернадский.* «Electrochem. Zeitschr.», 38, S. 521, 1932. *И. Е. Ста-к.* Радиоактивные методы определения геологического времени, с. 69 л., Л.— М., 1938.

931. *F. Aston.* «Nature», 120, 294, L., 1927; 123, 313, L., 1929; *E. Ruther-d.* I. c.

932. *К. Фаянс.* Радиоактивность, пер. Л. Поляка, с. 94, 130, 1922.

933. *К. Фаянс.* Там же, с. 99.

934. См. литературу в указанных сводках Резерфорда (1930), Панета и вши (1931), Содди (1932).

935. *В. Вернадский.* I. c., 1932. Есть указания и для бора, которые едва ли могут быть объяснены иначе (ср. *F. Soddy.* I. c., p. 317, 1932). Это наблюдение *H. Briscoe u. P. Robinson* («J. of Chem. Soc.», p. 696, L., 1925). Бриско и Робинзон указывают на различие американского и европейского бора (10,840 амер. и 10,820 евр.), но в действительности это различие более существенное: более легкий бор происходит из борного ангидрида около Вольтерры и из бората, а более тяжелые — из колеманита: парагенезис совсем другой. К сожалению, с этой точки зрения бор не изучен. Надо определить атомный вес бора турмалинов.

936. Ср. состояние вопроса у *G. v. Hevesy u. F. Paneth.* I. c., 1931.

937. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», 215, Л., 1926. О калии см. *В. Хлопин и М. Хлопина-Пасвик.* «Докл. Акад. наук»; *Их же.* «Bull. Soc. Chim. de Paris», (49, 51), p. 1227, P., 1932; *Wagner u. Heller.* «Zeitschr. f. physik. Ch.», 200, 105, 1931; *Их же.* Ib., 1932.

938. *J. Thomson.* «Proc. Roy. Soc. A.», 99, 87 и сл., 1921; *K. Fajans.* I. c., 1921. Ср. *S. Meyer u. E. Schweidler.* I. c., 522, 1927; *K. Kohlrausch.* Radioaktivität 774, L., 1928; *F. Paneth u. G. v. Hevesy.* I. c., 1931.

939. Ср. *В. Вернадский.* О необходим. исследов. рад. минер., с. 16 и сл., П., 1914 (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 570). *Его же.* О рад. хим. элем. в земной коре, с. 164 и сл., 1915. Сказанное тогда остается правильным и в настоящее время.

940. См. *J. Mellor.* A compr. treat. on inorg. chem., 7, L., 1925.

940а. Возможно, что существует только один такой ангидрит — $UO_2 \cdot 2UO_3$, т. е. окисел U_3O_8, индивидуальность которого установлена. Ср. *R. Biltz u. H. Müller.* «Zeitschr. f. anorgan. Ch.», 163, 257, 1927.

941. Среди этих минералов можно отметить, по крайней мере, два ряда с точки зрения физической и, вероятно, два другие с точки зрения химической. Мы отличаем тела правильной кристаллической системы: бреггерит, клевеит, α- и β-уранониобиты, α- и β-ториониты, с одной стороны, и аморфный минерал — настуран (такова и смоляная руда из Иоахимсталя) — с другой. Кристаллическая система нивенита не определена. С химической точки зрения α-торианит, вероятно, соответствует $(Th, U, Pb)O_2$, бреггерит, вероятно, $(U, Th, Pb)O_2 \cdot UO_3$. Химическая формула других тел неизвестна, но, возможно, что они часто содержат (вероятно, как изоморфные смеси) комплексные соединения окиси урана, редких земель и иттрия,— $p(Ce, Y)_2O_3 qUO_2$ (?). Ср. *В. Вернадский.* I. c., 168—169, 1915. В более новых работах все еще недостаточно проведено разделение разных минералов. Выводы об одном минерале переносят без всякого основания на все остальные. Образование комплексов UO_3 рассматривается обычно как вторичное явление, связанное с разрушением соединения. Вероятно, поглощение кислорода связано с радиоактивными явлениями (*H. Ellsworth.* I. c., p. 138 и сл., 1925). Но отсюда не следует, чтобы при этом не образовывались химические комплексы. Из более новых работ над строением минералов этого ряда см. *A. Schoep.* «Bull. Soc. chim. Belg.», 32, 276, B., 1923; *V. M. Goldschmidt u. Thomassen.* Danske Selsck. Skr., 1, Math. Nat. Chr., 2, 1923; *G. Kirsch.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 38, 223, 1925; *A. Holmes.* «Bull. of U. S. Nation. Counc.», 80, W., p. 229 и сл., 1931.

942. *A. Nordenskiöld.* «C. R.», 116, p. 677, P., 1893; *J. Obalsky.* «J. of Canad. min. Inst.», 7, 1904; *C. Wincler.* «Oefv. Akad. Förhandlingar», 495, St., 1901; *F. Katzer.* «Oester. Zeitschr. f. Berg. u. Hütten», 57, 313, 1909; *А. Лабунцов.* «Изв. Акад. наук», 617, 1927; *H. Ellsworth.* «Americ. Miner.», 13, 419, 442, 1928; *H. Spence.* Ib., 15, 499, 1930; *A. Fuessler.* «Cbl. f. Miner.», 11, A., 1931; *H. Ellsworth.* Rare element minerals of Canada, Ott., 1932, p. 171 и сл.

943. *А. Ферсман.* «Изв. Акад. наук», 775, 1926.

944. К сожалению, вся эта область явлений совершенно не учитывается при толковании геологических, геохимических и минералогических проблем, в значительной мере в связи со слабым развитием опытной работы. См. сводку *S. Lind.* The chemical effects of α-particles a. electrons, 2 ed., N. Y., 1928. Ср. *В. Вернадский.* Les problèmes de la radiogéologie. P., 1934.

945. *В. Вернадский.* «Природа», Л., № 8—9, с. 22 и сл., 1933: ib., с. 414, 1932. (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 637).

946. Во второй части «Истории прир. вод».

947. О мезоториевых водах см. *В. Хлопин и В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Electrochem.», 38, S. 527, 1930. О MsTh в водных организмах см. *В. Вернадский, Б. Бруневский, К. Купашева.* «C. R.», 197, p. 1556, 1933.

948. Определения *J. Joly* («Phil. Magaz.», 6, 17, 765, 1908) дают около $n \cdot 10^{-8}$ %. К подобному же порядку величины приводят определения H. Mache («Anzeiger d. Wiener Akad. W.», 51, 345, W., 1914): от $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ % Th. Большое значение имели бы новые точные определения, которые принимали бы во внимание жизнь и дисперсную пыль океана и характер производных тория.

949. См. *В. Вернадский.* «Природа», с. 418, 1932.

950. См. литературу и указания — *В. Вернадский и В. Хлопин.* «Zeitschr. f. Electrochem.», 38, S. 527, L., 1932; *Их же.* «Докл. Акад. наук», 1932 (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 632). Дальнейшие данные *Б. Никитина, Л. Комлева и др.* См. «Тр. Гос. рад. инст.», 1, II, Л., 1932—1933.

951. *A. Lepape.* «C. R.», 178, 933, 1924. В источниках Пиренеев.

952. С этой точки зрения интересно выявить нахождение углистых веществ в каемках — корочках пегматитовых ортитов, часто неправильно принимаемых за их выветривание. Это продукты позднейших стадий пегматитового процесса, аналогичные образованию тухолитовой группы (с. 247—248). В Норвегии такие корки содержат углистое вещество (Erdpech). См. *J. Schetelig.* «Vidensk. Selsck. Skrifter. Math. Nat. Chr.», 1, S. 136, 1922.

953. Характер нахождения атомов тора в этих структурах вызывает сомнения и требует изучения. Работы В. Гольдшмидта и его школы (см. прим. 67) указывают, что ThO_2 в структурах, богатых кремнием (SiO_2), не является изоморфным кремнезему. «Изоморфное» «замещение» торием таких элементов, как кальций или редкие земли, не опирается на сколько-нибудь точные опытные данные. Рентгенограммы этих кристаллохимических строений недостаточно выяснены. Надо ждать новых данных.

954. С геохимической точки зрения очень важно было бы выяснить это явление. Иттровые ортиты явно реже цериевых ортитов. Для ксенотима, по-видимому, этого явления нет. Россыпи ксенотима, сравнимые с монацитовыми, неизвестны.

955. Об ортитах в породах см. *A. Törnebohm.* «Geol. Fören i Stockh. Förhandlingar», 6, 189, 1882; *Iddings a. W. Gross.* «Am. J. Sci.», 30, 108, 1885; *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», с. 35, Л., 1929; *Б. Коленко.* «Изв. Акад. наук», с. 243, 1929. Для часто указываемых в этих породах эпидот-ортитов нет ни одного даже качественного анализа, и присутствие в них редких земель и тория гипотетическое. Пока их надо оставить в стороне в истории тория. Ср. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 347, 1933. О монацитах см. *O. Derby.* «Am. J. Sci.», 37, 109, 1889; *Его же.* «Miner. Mag.», 11, 304, L., 1897; *E. Hussak.* «Miner. u. petrog. Mitt.», 12, 470, 1892. Но для породообразующих ортитов нет вообще анализов и даже качественно редко определены редкие земли. Мне известны только подлежащие проверке неполные анализы П. Орлова ортитов украинских гранитов (ср. *П. Чирвинский.* «Тр. Минерал. музея Акад. наук», III, Л., 1928; *П. Безбородько.* «Тр. Геол. ком. Укр.», 1. К., 1928), из которых видно их богатство элементами иттриевой группы. Это иттроортиты. Есть иттровые ортиты, не отделяемые, к сожалению, от цериевых, хотя это явно разные минералы. Иттровые найдены в пегматитах Северной Карелии. См. *А. Лабунцов.* «Изв. Акад. наук», 609, 1927; *А. Ферсман.* Пегматиты, 1, 2-е изд., с. 313, 176, Л., 1932.

956. Различие гранитов с монацитами и с ортитом, мной указанное, пока не обращает на себя внимание.

957. Интересно отметить, что монациты и ортиты — породообразующие минералы, содержащие не только самое большое количество тория, но также и редких земель. Преобладают всегда цериевые земли; иттровые земли содержатся в них лишь в малых количествах. Однако торий всегда приблизительно в том же количестве содержится в аналогичных минералах богатых иттровыми землями (например, ксенотимы до 3,0% ThO_2), но эти минералы, образующиеся при тех же условиях в кислых изверженных породах, встречаются относительно реже. Этот факт, однако, доказывает, что не

существует специальной связи между торием и цериевой группой элементов редких земель, но его концентрация в цериевых минералах должна рассматриваться как следствие относительного обилия цериевых редких земель по сравнению с соответственными элементами иттровой группы. Однако возможно, что ксенотим не так редок, как предполагают. О его обилии в породах см. *O. Derby.* «Miner. Mag.», II, p. 304, L., 1897. Необходимо обратить, особенно у нас, внимание на определение ксенотимов в шлифах и в тяжелых фракциях кислых пород. Кажется, ни один петрограф не нашел ксенотима в породах нашей территории? Его легко пропустить.

958. Торосиликаты обыкновенно очень бедны ураном. Однако ураноториты содержат до 10% U_3O_8.

959. Мне кажется, те объяснения, которые даются для метамиктовой структуры, из которых наиболее интересными представляются соображения В. Гольдшмидта (*V Goldschmidt.* «Vidensk. Skrifter. Math. Nat. Kl.», 5, p. 51 и сл., 1924 и *O. Mügge.* «Cbl. f. Miner.», 722, 753, L., 1922), недостаточны. Следующие общие явления не учитываются: 1) исключительное нахождение метамиктовых структур в пегматитовых образованиях, т. е. в условиях проявления больших давлений, температур и газов, и 2) только в минералах, богатых элементами, находящимися в радиоактивном распаде. Редкие земли — самарий и № 61 — находятся в таком распаде, и выделение α- и β-излучений и химически активных газовых продуктов, каковы Rn и Tn, должно здесь играть большую роль. Думаю, что мы имеем здесь дело с химическим изменением среды, производимой радиоактивным распадом. Его роль в изменении пегматитов, где концентрируются в кислых магмах эти элементы, может быть очень значительна, гораздо больше, чем это мы сейчас себе представляем.

960. Ортиты менее устойчивы, чем монациты. Это, может быть, происходит от меньшей твердости при их глубоком химическом изменении в самих породах, мне кажется, действием лучей α. Поэтому они реже собираются в россыпях; они механически разрушаются еще раньше. К сожалению, не обращено внимание на нахождение в россыпях породообразующих ортитов, алланитов. Они морфологически явно отличаются от обыкновенных ортитов, которые образуются в пегматитовых жилах, и характер их устойчивости неизвестен. Как уже подчеркнуто в примечании 955, было бы очень важно иметь анализы породообразующих ортитов (алланитов).

961. Считают, как правило, что монацитовые россыпи образовались вследствие разрушения пегматитов (см. например, *Schaller.* «Miner. Res. of U. S.», 1919, II, 8. W., 1920).

962. *К. Матвеев.* Борщовочное месторождение монацитов, «Мат. по изуч. ест. произв. сил», 58, Л., 1926.

963. *A. Holmes.* The Age of the Earth, p. 63, L., 1927; *Его же.* «Bull. of U. S. Nation. Res. Counc.», 80, L., p. 212, 300 (лит.), 1931.

964. *P. C. Alsdorf* («Econ. Geol.», XI, 269, 272, 1916) указывает на нахождение кристаллов урановой смоляной руды (обманки) в минералах порфировых жил — «в бостонитовых дайках»,— в урановых месторождениях в *Gilpin* в Колорадо. Он считает породы неразложенными, а возможность, что урановые соединения проникли сюда из рудных жил,— исключенной. Качественное определение урана дало положительный результат; идентичность кристаллов с уранинитом, к сожалению, не была доказана. Ср. *В. Вернадский.* О необходимости исследов. радиоакт. минералов России, П., 1914, с. 32. 33 (старые данные *F. Sandberger*).

965. На основании электрометрических измерений. Ср. *J. Joly.* Radioactivity and Geology, 47, L., 1909; *S. Lloyd.* «Am. J. Sci.», 4, 39, 581, 1915; *U. Mialock.* «Ann. d. Soc. scientif. Argentina», 79, 274, 275, B.— A., 1915. О возражении, что одного радия недостаточно для объяснения радиоактивности морской воды, см. *V Hess.* «Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss.», Bd., 127, 1997, 1918.

966. Ср. *В. Вернадский.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 44, 182, 1933.

967. *В. Вернадский и В. Хлопин.* «Electrochem. Zeitschr.», 38, 1932 (лит.).

968. Я везде здесь пользуюсь той классификацией и номенклатурой,

которые я провожу в моей «Истории природных вод». См. *В. Вернадский.* История минерал. земной коры, II, Л., с. 182, 1933.

969. *Herculano de Carvalho.* «C. R.», 191, p. 95, P., 1930.

970. *Lepierre.* «Ann. de l'Inst. Hydrol.», III, 302 и сл., P., 1925; *H. de Carvalho.* I. c., 1930; *A. Foriaz.* Ib., 189, p. 703, 1929.

971. *Lepierre.* I. c.

972. Ср. *В. Вернадский.* История минер. земной коры, II, с. 149 и сл., 1933.

973. Ср. *А. Ферсман.* Пегматиты, 1, 2-е изд., с. 429—430, Л., 1932. По обычным представлениям, среди массивных пород земной коры 95% представляют гранитные породы, как принимал и Кларк, около 1% — нефелино-сиенитовые породы и щелочные сиениты. Ср. *А. Ферсман.* I. c., 170.

974. *А. Ферсман.* I. c., 1, 392—393, 1932.

975. *А. Ферсман.* I. c., 430, 1932.

976. Вопрос о температуре пегматитов, их тепловом режиме неясен, ибо имеет значение критическая температура воды и ее проявление в водных растворах, для чего нет сейчас точных экспериментальных определений (выше 400°?), и критическая температура химическая — изменение химической функции H_2O, тоже совсем не изучена (выше 500°). Нижняя температура, в связи с этим, возможно, связана с прекратившимся пегматитовым процессом и перешедшим в процесс гидротермальный (горячий водный насыщенный раствор). Она должна быть, вероятно, повышена.

977. См. *В. Вернадский.* О необх. исслед. радиоакт. минер. Рос. имп., 3-е изд., с. 42 и сл., II., 1914 (первое в 1910). «Изв. Акад. наук», 1372, 1914; Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 601.

978. *И. Старынкевич.* «Докл. Акад. наук», с. 28, 1922.

979. Вопрос о строении ортитов сейчас является неясным и требует критической переработки. Мне не представляется убедительной критическая переработка данных анализа, сделанная проф. Махачки, основанная на изоморфизме эпидота и ортита, причем Махачки дает формулу для эпидота, противоречащую тому, что мы знаем о его химическом характере (ср. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Kryst.», 84, S. 347, 1933). См. *F. Mahatschki.* «Cbl. f. Miner.», 1928. В то же время совершенно ясно, что элементы цериевой и иттриевой групп не могут в кристаллических структурах давать решетки, изоморфные с алюмосиликатами. Цериосиликаты и иттросиликаты должны обладать другой решеткой, как это следует и из измерений Эйтеля и Тремеля (*W. Eitel.* «Die Naturwissenschaften», 18, 1019, 1930; *W Eitel u. G. Trömel.* «Cbl. f. Miner.», 415, 1929). В алюмосиликатах редкие земли должны быть связаны не с Al, а скорее с Ca, как это следует из работ В. Гольдшмидта (см. прим. 67).

980. Важно изучить торианит в связи с рентгеновской структурой искусственной прозрачной окиси тория. Торианит заключает больше 90% ThO_2 и диаметрально во всем противоположен искусственной ThO_2. Это едва ли может быть объяснено подмесью UO_2?

981. Ураноторианит — один член, по-видимому, изоморфной смеси ThO_2 и UO_2, в которой, по-видимому, обычно под влиянием радиоактивных излучений UO_2 перешел в UO_3. См. прим. 982.

982. См. *В. Вернадский.* О радиоактивн. хим. элем. в земной коре, с. 168, П., 1915.

983. Гидротермальный процесс, который наблюдается в верхних частях пегматитовых жил, происходит совершенно в других термодинамических условиях, чем образование пегматитовой жилы. *А. Ферсман* [Пегматиты, 1 и 2-е изд., Л., 1932, (pass. сл. указ.— гидротермолит)] рассматривает его как тесно связанный со всей пегматитовой жилой. Даже если это так, он должен идти близко от биосферы в условиях отсутствия и магмы и пневматолиза, так как давление должно быть здесь очень невысокое. Он может быть, однако, не связанным с пегматитовой жилой в том смысле, что остаются только такие условия образования минералов, которые ничего общего с пегматитом не имеют. Здесь выделяются те же урановые соединения, которые характерны для гидротермальных жил. Отениты или торберниты из таких мест пегматитовых жил должны содержать следы тора и продукты

его распадения. Отениты и торберниты гидротермальные должны быть свободны от тора и его спутников. Важно это проверить в обоих случаях.

984. *R. Lacroix.* Minéralogie de Madagaskar, 1, 378, P., 1921.

985. *В. Вернадский.* «C. R.», 176, 993, 1923. Менделеевит идентичен с эллсворитом. Так как первое название ему было дано в 1914 г., то за ним остается приоритет. См. об этом, как и о составе менделеевита, *И. Старынкевич-Борнеман.* «Изв. Гос. Радиев. институт.», 1, 110 и сл., Л., 1930 (лит.).

986. По-видимому, в природных процессах (прим. 941) окись урана не переходит целиком в UO_3. Она всегда дает сложные комплексы $pUO_2 \cdot qUO_3$, которые так же, как и UO_2, в термодинамических условиях ювенильных и фреатических минералов являются кислотными ангидридами. Неясно, не может ли чистая UO_3 в верхней фреатической и вадозной области обладать в известных случаях свойствами основания.

987. С разных сторон высказывалось допустимое представление, что в первичной урановой смоляной руде есть изотоп обычного урана, например, по Киршу, ThU с атомным весом 236,1. Ср. *W. Eitel.* «Naturwiss.», 363, 1925; ср. *G. Kirsch.* «Sitzber. Wien. Akad.», 131, 551 и сл., 1922. Здесь были бы важны рентгеноскопические исследования.

988. α-торианит Мадагаскара. Анализ Пизани (*Pisani*) — 93,02%. *A. Lacroix.* Minéralogie de Madagascar, I, 247, P., 1921.

989. *В. Вернадский.* I. c., 180—181, 1915. Это заключение для меня остается и сейчас неизменным, хотя ходячие данные об урановых месторождениях Бельгийского Конго внесли было некоторую путаницу в наши представления. К сожалению, компания, которая ведет эти разработки, не опубликовывает имеющихся у нее данных. А. Е. Ферсман указывает, что «если считать Конго пегматитовым процессом», то 75% добычи урана и радия последнего времени получаются из пегматитовых жил (*А. Ферсман.* Пегматиты, 1, с. 585, 1932). Мне кажется, новые данные не позволяют это допускать. На огромном протяжении руд Конго имеются, по-видимому, все три типа урановых руд — пегматитовый (уранинит), гидротермальный (настуран?) и осадочный (карнотиты). Компания сознательно не опубликовывает данные и не позволяет исследовать месторождение (см. *C. Davis.* «Am. J. Sc.», 217, 1926). См. литературу у Торо и дю Трие де Тердонка и у *A. Holmes.* «Bull. U. S. Nat. Res. Counc.», 80, p. 361, W., 1931; *A. Gray.* «Econ. Geol.», 25, 783, 1930; *A. Bateman.* Ib., 25, 365. Недавно вышла очень важная работа *J. Thoreau et R. du Trieu de Terdonck.* Le gîte d'uranium de Shinkolobwe Kasolo (Katanga). Brus., 1933, где впервые даны неполные, но точные данные. Я не мог ею здесь воспользоваться. Это совсем особое месторождение *особого гидротермального типа*, связанное с миграцией *уранового свинца*. См. об этом в моей книжке: *В. Вернадский.* Les problèmes de la radiogéologie, P., 1934. Весь радий Конго идет из Шинколобве. Возраст, вероятно, древнее, чем принимают. О месторождениях карнотитовых песчаников оттуда же см. *A. Schoep et E. Richet.* «Bull. d. J. Soc. Géol. de Belg.», 32, 150, Br., 1922; *R. v. Aubel.* «C. R.», 185, 654, 1927 (1928).

990. Урановая чернь, главная руда Португальского месторождения урана в гранитном массиве *Serra d'Estella*, исследована недавно Лепьерром (*C. Lepierre.* «Bull. Soc. Chim. de Fr.», 4, 53, p. 75, 77, P., 1933). Лепьерр приходит к заключению, что это смесь, богатая урановыми фосфатами. Урановая чернь Иоахимова не изучена. О важности исследовать этот минерал подробнее см. *В. Вернадский.* «Hornicky vestnik», Praha, 1923. Ср. *G. Kirsch.* «Doelter's Handbuch d. Mineralchemie», 4, 927, 1928.

991. *A. Schoep.* «C. R.», 1921—1928; «Bull. Soc. chim. Belg.», 32, 274, Br., 1923; *Его же.* Les minéraux des gîtes uranif. de Katanga [«Ann. de Musée de Congo Belg.», (1), 1, Br., 1930]; *Его же.* A, (1), 1, Torv., 1932.

992. *В. Вернадский.* I. c., 41, 1914.

993. *J. Vogl.* Gangverhälthnisse u. Mineralreichtum Joachimsthals, Tepl., 1859; *F. Babanek.* Geol.— bergmann. Karte von Joachimsthal, W., 1891; *R. Jaffe.* «Zeitschr. f. pr. Geol.», 425, 1912; *M. Kraus.* Das Staatl. Uranpecherz — bergbaurevier bei St. Joachimsthal, W., 1916; *B. Ježek.* «Hornicky Vestnik», 28, 525, P., 1927; *J. Auer.* Ib., 28, 532—541, 1927; *J. Stěp u. F. Becke.* «Sitz. Wien.

Akad.», 113, 585, 1904; *A. Holmes.* «Bull. U. S. Nation. Counc.», 80, p. 306, W., 1931.

994. *H. Spence.* Miner Resources and the Mines, p. 55, 1932.

995. Ср. *C. Lepierre.* «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 53, p. 73, 1933. Для Иоахимова — около $2{,}10^{-4}$ % Th — число рассеяния? Ср. прим. 1012.

995а. См. *В. Вернадский.* Les problémes de la radiogéologie, P., 1934.

996. Ванадий широко распространен в массивных горных породах, где количество его превышает $2 \cdot 10^{-2}$ % (*G. v. Hevesy, S. Alexander u. K. Wurstlin.* «Zeitschr. anorg. Chemie», 181, 95, 1929; Ib., 194, 316, 1930). Но единственная точно установленная концентрация ванадия в массивных породах относится к титанистым железнякам, где его концентрация доходит до 50 V на 1 Ti (*J. Vogt.* «Zeitschr. pr. Geol.», 238, B., 1928). Берг считает, что он собирается еще в первичных соединениях фосфора, но нет ни одного мне известного случая нахождения ванадия в магматических апатитах (см. *G. Berg.* Chemie d. gesammt. Erdkörpers, S. 35, 1927. Так же *G. Berg u. Behrend.* Chem. Geologie, 1929). Указания на нахождение ванадия в первичных силикатах требуют подтверждения. Ванадий должен здесь находиться в виде трехвалентного ванадия. К сожалению, все эти минералы плохо изучены. Ванадоалюмосиликаты, однако, встречены в осадочных образованиях, вероятно, выделенные ниже кислородной поверхности из водных растворов, может быть, верховодок или иловой воды бассейнов,— так, роскоэлиты, близкие слюдам, находятся в таком парагенезисе в урано-ванадиевых месторождениях Ута и Колорадо. Здесь есть уваниты ($2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$) и т. п. Вся область ванадиевых минералов требует нового исследования. Ближе к поверхности и на поверхности ванадий пятивалентен. Фреатические минералы гидротермального происхождения представлены уже и пятивалентным ванадием — ванадатами, часто сложными ванадатами, например ванадиниты. Существует ассоциация соединений ванадия с асфальтами. По-видимому, фреатические области представляют концентрации ванадия, нигде в другом месте не существующие в земной коре. Вадозные ванадаты (всегда пятивалентный ванадий) многочисленны. Ванадий находится в живом веществе, и его история может быть представлена в первичном ократимом геохимическом цикле. О соединениях ванадия см. *V. Lindgren.* «Econ. Geol.», 18, 400, 1923; *А. Ферсман.* «Тр. по изучению радия», 3, 46 и сл., Л., 1927; *И. Курбатов.* «Изв. Акад. наук», 315, 1925; Vanadium ores, Ed. Imp. Inst., L., 1924; *Ф. Аносов.* О нахождении ванадия в осад. породах, Л., 1930; *K. Jost.* Chemie d. Erde, p. 200, 264, 1932.

997. Ср. *J. Baragwanath.* «Engin. a. Mining J.», III, 778 (литературный обзор). N. Y., 1921. О нахождении ванадия в связи с углистыми веществами см. у *F. Clarke.* I. c., 23, 727, 1924. О ванадии в нефтях см. *E. Longobardie u. N. Camus.* «Ann. Soc. Cient. Argent.», 72, B.— A., 1911. В нефтях всегда присутствует ванадий. *G. Fester u. E. Bertuzzi.* «Zeitschr. f. angew. Ch.», 38, 363, 1925. Ср. *E. de Golyer.* «Econ. Geol.», 19, 550, 1924. *А. П. Виноградов.* Ассоциация твердых битумов с тяжелыми металлами. Неметалл. ископаемые, т. II, 1943; *Его же.* О происхождении ванадия в нефтях, и т. д., сб. «Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности», с. 145, 1936.

998. *A. Phillips.* «Am. J. Sc.», 6, 473, 1918; *F. Clarke.* I. c., 713, 1924; *А. Виноградов.* «Тр. Биогеохим. лабор.», с. 1, Л., 1932; *Его же.* «Докл. Акад. наук», 465, 1930; 349, 1931.

999. Vanadium ores, p. 29, L., 1924. У нас керченские руды.

1000. По *К. Иосту* (I. c., 264, 200, 1932) глина и сланцы $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ %, песчаники $2 \cdot 10^{-3}$ %, известняки и доломиты меньше $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ %.

1001. *В. Вернадский.* I. c., 1, 67, II., 1914; *К. Ненадкевич.* Производит. силы России, IV. Ванадий, П., 1919; *А. Ферсман.* «Тр. по изучению радия», 3, Л., 1927—1929; *В. Хлопин.* I. c.; *А. Кириков.* Тюямуюнское месторождение радия, Л., 1929 («Тр. Геол. ком.», 181); *Д. Щербаков.* Матер. к позн. ест. произв. сил России, 47, Л., 1924; *И. Комиссар.* «Изв. Геол. ком.», 45, (1926), 715, Л., 1927; *А. Ферсман.* Die Naturw. in d. Sowjet Union, Herausg. v. *O. Vogt*, 106 и сл., 1929; *В. Хлопин и М. Пассвик.* «Тр. по изучению радия», 3, с. 106 и сл., Л., 1928; *А. Ферсман.* Abbandl. f. prakt. Geol., 19, S. 1, H., 1930.

1002. *F. Hess.* «Engin. a. Mining. J.», 114, 272, N. Y., 1922.

1003. Литература об этих нахождениях велика, но точное научное описание все же отсутствует. Более важные статьи: *W. Hillebrand a. F. Ransome.* «Am. J. Sci.», 4, 10, 120, 1900; «Bull. of U. S. Geol. Survey», 262, 14, W., 1905; *J. Boutwell.* «Contrib. to econ. geol. 1904», 1, 203, W., 1905; *H. Gale.* Там же, 1906, 1, 115, W., 1907; *F. Hess.* Там же, 1911, 1, 143, 161, W., 1913; «Miner. Res. of the U. S.», 1912, 43, W., 1913; *R. More a. K. Kithil.* A prelim. report on Uran, Rad, a. Vanad., W., 1916 (Bureau of Mines); *B. Butler, G. Longhlin, W. Heines a. others.* The ore deposits of Utah, W., 1920 («U. S. Geol. Survey Prof. Pap.», N. III); *F. Hess.* «Bull. U. S. Geol. Survey», 750, W., 1920; *F. Hess a. W. Foshag.* «Proc. U. S. Nation. Mus.», 72, 1927; *A. Holmes.* «Bull. U. S. Nation. Res. Counc.», 80, p. 349, W., 1931; *V. Lindgren.* Miner. deposits, 3 ed., p. 455, N. Y., 1928. Я пользовался для изложения изучением образцов руд и минералов в минералогических коллекциях.

1004. Ср. *J. Pompecki.* Branca Festschrift, 444, B., 1914; *Его же.* «Zeitschr. Geol. Ges.», 72, Abt., B., 329, 1920. См. для Мансфельда *Schneiderhöhn u. v. Cissarz.* Chemie d. Erde, B., 1933.

1005. Необходимо применить реакцию на правизну и левизну этих асфальтов, например, методом вытравливания Л. Руайе. См. прим. 639.

1006. *F. Hess.* «Econ. Geol.», 9, 2a, 686, 1914.

1007. *В. Вернадский.* I. c., 182, 1915. Ср. *A. Holmes.* I. c., № 80, 267, 299, 300, 1931. Ср. *H. Hedström.* «Arsbog Sverig. Geol. Undersökning», № 5, 16, 1923; *F. Hess.* «Engin. a. Min. J. Press.», 114, 272, 1922; *A. Coleman.* «Amer. J. of Sc.», 5, 15, 25, 1928.

1008. Об этом процессе см. *Beyschlag.* «Zeitschr. pr. Geolog.», 1, 1921.

1009. *A. Lacroix.* «Minér. de la France», 5, 8—9, P., 1913; Minéralogie de Madagascar, I, P., 1921.

1010. *F. Notenstein.* «Econ. Geol.», 13, 60, 1918.

1011. Для португальской руды (см. *C. Lepierre.* «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 53, P., 1933) — не нашли. Иоахимстальская практически без Th — *S. Meyer u. Schweidler.* Die Radioaktivität, L., 1927. Для иоахимстальской руды, однако, находится около $1 \cdot 10^{-4}$ % Th (15 на миллион урана)) и столько же актиноурана. См. *F. Soddy.* The interpretation of the Atome, p. 40, L., 1932; ср. прим. 1012.

1012. По указанию В. Хлопина, определения В. Баранова радиометрические. Ср. *В. Хлопин.* «Тр. по изучению радия», 1, Л., 1924 (опр. Б. Черника ок. 0,01%) — в тысячи раз больше настурановых месторождений. В карнотитовых рудах Америки находится в 20 раз больше тория по сравнению с ураном, чем в иоахимстальском настуране, т. е. $7{,}5^{-4}$ % Th. Радий, выделенный из этой руды, дает 0,15% γ-излучений, идущих от мезотория. См. *Soddy.* I. c., p. 84, 1932.

1013. *G. Kirsch.* «Ber. Wien. Akad.», 1, 11, a. 131, 552 и сл., 1924.

1014. На это указывают люди, много работавшие с радиоактивными явлениями. Ср. *M. Curie.* L'isotopie et les éléments isotopes, 154, P., 1924; *F. Soddy.* I. c., p. 136—137, 1932.

1015. По-видимому, все элементы распада в структуре планеты занимают постоянно существующие определенные места нахождения. Для некоторых краткоживущих элементов они могут быть указаны сейчас; для всех при дальнейшем исследовании будут, конечно, отмечены. Сейчас можно указать, что дожди и снег — метеорные осадки — несут с собой Rn и продукты распада радона, т. е. RaA, RaB, RaC, RaC′, RaC″, вплоть до RaD (свинца). Дальше идти распад не может, так как тучи не держатся в воздухе достаточно долго. Это область, почти не тронутая с геохимической точки зрения. Необходимо обратить внимание на определение радия (или радона) в метеорных осадках. Он может проникать в них из пыли, т. е. пылевой атмосферы. Это определение важно в связи с выявляющимся сейчас значением гроз как источников излучений.

1016. *F. Hess.* Die Electr. Leitvert. d. Atmosph., 1926; *G. Hevesy u. F. Paneth.* Lehrb. d. Radioakt., 2 Aufl., S. 271, 1931.

1017. *В. Вернадский.* «Природа», 1932, 414; Избр. соч., т. 1, с. 637.

1018. Наблюдения Бруновского и Кунашевой. См. «C. R.», 197, с. 1556, 1933.

1019. См. *S. Meyer u. Schweidler.* Die Radioaktivität, L., 1927.

1020. Ср. *В. Вернадский.* «Miner. u. Petrog. Mitteil.», 44, с. 182, 1933.

1021. См. сводку и литературу об этих водах *В. Вернадский и В. Хлопин.* «Zeitschr. f. Elektroch.», 38, S. 527, 1932.

1022. *P. Urbain.* Доклад на гидролог. конгрессе в Лионе в 1930 г. Сводка Лепапа. См. *A. Lepape.* «Ann. Inst. Hydrol.», II, 1924, 44, III, 127, 1925.

1023. Во всех бальнеологическибх сводках приведены соответствующие числа. Из новой литературы см. *P. Urbain.* I. c.; *C. Piggot.* «Amer. J. Sc.», 5, 17, 1929; 15, 21, 29, 1931.

1024. *C. Genser.* «Geolog, Rundschau», 23, 187, 1932.

1025. Об этих водах и их значении см. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», 1929, с. 329; *Его же.* История прир. вод, 1, 1933, 93.

1026. См. *Л. Комлев.* «Тр. Рад. инст.», II, 207, 1933; *C. Piggot.* «Am. J. of Sc.», 17, 13, 1929; *Его же.* Там же, 28, 1931; *Holmes.* «Philos. Magaz.», (7), 4, p. 1247, 1927 (опыты *E. Bailey* для свинца).

1027. Очевидно, не содержащие урана, но содержащие радий минералы все должны быть моложе сотни тысяч лет, когда практически исчезает весь радий.

1028. Записка, представленная в физическую группу в связи с докладом П. Горшкова, и доклада на заседании Академии в 1931 г. См. *В. Вернадский.* «Electrochem. Zeitschr.», 38, S. 525, 1932; *В. Вернадский.* Problèms de la radiogéol., P., 1934.

1029. *К. Ненадкевич.* I. c., 1919; *В. Вернадский.* I. c., 1914; *Солодовникова.* «Тр. Минер. муз. Акад. наук», 1, 1928; *А. Ферсман.* «Тр. по изучен. радия», III, 1929.

1030. *В. Хлопин.* «Докл. Акад. наук», Л., 1928; *Его же.* «Тр. по изучен. радия», 3, Л., 1927/1929; *А. Ферсман.* I. c.

1031. *J. Danne.* «C. R.», 140, 241, 1905; *N. Malloy a. W Russ.* «J. Am. Chem. Soc.», 29, 1702, 1907; *E. Rutherford.* I. c., 463, 1913; *L. de Launay.* «Gîtes min. et métall.», 2, 87, 1913; *В. Вернадский.* I. c., 1915; Ср. *P. Misciatelli.* «Atti. d. Acad. d. Lincei», 6, p. 929, J. K., 1928; *Bamberger u. Weissenberger.* «Ann. Wien. Akad.», 51, 382, 1914.

1032. *Л. Солодовникова.* «Тр. Минер. муз. Акад. наук», 2, Л., 1928; *В. Хлопин и М. Пасвик.* «Тр. по изуч. радия», 3, с. 109, Л., 1928. По их выводам, не содержащий уран медово-желтый барит заключает $9{,}97 \cdot 10^{-6}$, т. е. почти 10^{-5} % Ra. По указапию К. А. Ненадкевича, радиобариты первичной руды другого вида более богаты радием, чем этот тип барита. Он уже указывал обогащение радием первопачальной черной руды. К сожалению, количественных определений нет. Ср. *И. Курбатов.* «Докл. Акад. наук», с. 155, 1930.

1033. Отдельные указания есть в литературе и требуют внимательной проверки. *Г. Черник* («Изв. Акад. наук», 269, 1920) указывает бадделеиты из Цейлона, не заключающие ни урана, ни тория, но дающие радий, отвечающий $2{,}74 \cdot 10^{-6}$ % $RaBr_2$.

1034. На возможное нахождение (в мелкой мути) силикатов радия см. *C. Lepierre.* «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 53, p. 77, 1933.

1035. См. схемы миграций радия в биосфере: *В. Вернадский.* Биогеохим. проблемы, 1, 1934.

1036. Можно отметить, что концентрация радия достигает для водных организмов (ряски — разных видов *Lemna*) сотен раз. См. *В. Вернадский.* «Докл. Акад. наук», Л., 1929; «C. R.», 191, 1930, 421; *Б. Бруновский.* «Тр. Биогеох. лабор.». В ближайшие годы вопрос выяснится. Вероятно, биохимическими и биогеохимическими процессами может быть объяснена концентрация радия в глубоких илах океана, отмеченная Джоли ($1{,}0$—$6{,}0 \cdot 10^{-1}$ %). Связывают это с бедностью терригенового детрита — см. *H. Hirschi.* «Schweiz. Min. u. Petrog. Mitt.», 8, S. 200, 1928.

1037. *F. Soddy.* I. c., 129, 1909.

1038. *В. Вернадский.* I. c., 144, 1915; *Его же.* О рассеянии хим. эл., Л., 1927, с. 12; *Его же.* Избр. соч., т. 1, с. 519.

1039. *В. Вернадский.* О рассеянии хим. элементов. «Отчет Акад. наук», за 1926 г., 1, Л., 1927. Эту форму химической смеси — рассеяние элементов — я называл раньше (1910) микрокосмической смесью. См. *В. Вернадский.* «Очерки и речи», 1, с. 78, 1922. *В. Г. Хлопин.* Сб. «Академику В. И. Вернадскому», I, с. 400, 1936.

1040. *E. Rutherford, J. Chadwick a. C. Ellis.* Radiations from radioact. substances. Cambr., p. 47, 1930.

1041. *E. Rutherford.* I. c., p. 64, 1930.

1042. Остающаяся масса изотопов Ra, Ac, Bi, Tl, Rn, Pa, Po, Th, краткожизненных в масштабе земного времени, ничтожна и может быть оставлена без внимания.

1043. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Electroch.», 38, 525, 1932; *Его же.* Избр. соч., 1, с. 644.

1044. Определение К. А. Ненадкевича. Холмс считает, что возраст Земли не меньше $1{,}6 \cdot 10^9$ и не больше $3{,}0 \cdot 10^9$, причем, вероятно, значительно меньше $3{,}0 \cdot 10^9$ (*A. Holmes.* «Bull. U. S. Nat. Res. Counc.», 80, p. 454, W., 1931). Я, оставаясь на эмпирической почве, не считаю доводы, основанные на допущениях и экстраполяции, устанавливающие *предел* $3{,}0 \cdot 10^9$ лет, настолько серьезными, чтобы их принимать во внимание при эмпирическом изучении. *Э. Герлинг.* «Докл. Акад. наук», 24, 6, 572; 34, 859, 1942; *A. Holmes.* «Nature», 159, p. 127, 1947 и «Trans. Geol. Soc. Glasgow», 21, 117, 1947. Новое определение возраста той же пегматитовой жилы из Синей Палы в Карелии, сделанное К. А. Ненадкевичем по торию и свинцу из монацита, дало то же число лет, около $2 \cdot 10^9$, как и первое — по урану и свинцу из уранинита.

1045. О самарии *G. v. Hevesy a. M. Pahl.* «Nature», 131, p. 443, 1933.

1046. О радиоактивности бериллия см. *Rayleigh.* «Nature», 131, p. 724, L., 1933.

1047. *A. Piutti.* «Atti Acad. d. Lincei», 22, 140, 671, R., 1913; *R. Strutt.* «Nature», 79, 207, L., 1908; Ср. *В. Вернадский.* Опыт описат. минер. 1, 683, 1908—1914; *F. Paneth u. K. Peters.* «Zeitschr. f. physik. Chem.», 154, 353, L., 1928; *Rayleigh.* «Nature», 123, p. 607, 1929; *R. d' E. Atkinson a. F. Houdermans.* Там же, 567; *Rayleigh.* «Nature», 131, 274, L., 1933.

1048. См. общие сводки о нахождении гелия: *В. Вернадский.* Опыт описат. минер., 1, П., 1908—1914; *F. Struwe, P. Johow u. E. Prietsch.* «Gmelin's Handb. d. anorg. Ch.», 8 Aufl., 1, под ред. *R. Meyer*, B., 1926; *E. Rabinowitch.* R. Abbegg's Handb. d. anorg. Ch., IV, 1, L., 1928. Ср. *В. Хлопин.* «Природные газы», № 2, 61 и сл., Л., 1931; *В. Белоусов.* Проблемы геологии гелия, Л., 1934 («Тр. Газоразвед. бюро», 6).

1049. *C. Moureu.* «J. Chim. phys.», 11, 126—127, 1913; *C. Moureu et A. Lepape.* «Ann. d. Mines», 11, 5, 1914; *F. Paneth, Gehlen u. K. Peters.* «Zeitschr. f. anorg u. allg. Chemie», 175, 383, 1928. Ср. *A. Holmes.* «Bull. U. S. Nation. Counc.», 80, 394 (лит.), W., 1931; *R. Taylor.* «Enciel. Brit.», 14 ed., XI, L., 400, 1929.

1050. Это старое число Клода (1909). Ср. *В. Вернадский.* I. c., 1, с. 686, 1912. Было бы чрезвычайно важно и интересно получить точные числа нахождения гелия в воздухе теперь, когда благодаря сжижению неона его легко отделить от гелия. Между тем колебания гелия в разных местах и временах, если они есть, могут дать понятие о ходе радиоактивного процесса, меркой которого является процент гелия в атмосфере.

1051. См. *В. Хлопин.* «Прир. газы», II, с. 74, Л., 1931. Состояние вопроса см. *A. Holmes.* I. c., 409 и сл., 1931. Вопрос о количестве гелия, находящегося в древних породах и минералах, еще мало исследован количественно. Требуется систематическое изучение.

1052. В немецком издании этой книги (1930) IX декада 10^{-7}—10^{-6}, 10^{-10}—10^{-11} т. По *В. Хлопину.* За $2 \cdot 10^9$ лет, исходя из теперешнего количества урана и тория (порядка 10^{20} дк.), должно было получиться $6{,}65 \cdot 10^{12}$ т гелия, т. е. гелий должен быть в VII декаде (см. *В. Хлопин.* I. c., 76, 1931). Но не учтен гелий другого происхождения; считается, что ничего не ушло.

1053. *McLennan.* «Bull. of Mines Branch. Dep. of Mines, Ontario», № 31, T., 1919; «Nature», 105, 748, L., 1920; *G. Rogers.* Heliumbearing natur. Gas, «Prof. Pap. of U. S. Geol. Curvey», 121, W., 1921; *P. Moore.* «J. of Franklin

Instf.», Ph., 1921; *Его же.* «Nature», 41, L., 1923; *R. Taylor.* I. c., p. 400, 1929; *R. Ellsworth.* Helium in Canada., «Canad. Min. Branch.», № 679, 1929; *H. Milner.* «Nature», 126, 920, L., 1930.

1054. *G. Rogers.* I. c., 1921.

1055. *В. Белоусов.* «Проблемы сов. геологии», 3, 1933, с. 81; *Его же.* Проблемы геологии гелия, Л., 1934.

1056. *S. Lind.* «Proceed. Nation. Acad. of Sc.», XI, 772, W., 1925.

1057. *R. Wells.* «J. of Washington Acad. of Sc.», 19, 331, 1929. Ср. *A. Holmes.* «Bull. of U. S. Nation. Res. Counc.», 80, p. 369, W., 1931.

1058. О концентрации гелия в морских илах см. *H. von Bandat.* «Intern. Ztschr. f. Bohrtechn.», 37, S. 17, W., 1929.

1059. О действии α-излучений см. *S. Lind.* The chemie effects of α-particles and electrons, 2 ed., N. Y. 1928; Ср. *S. Lind.* «Science», 62, 1925; 442, 593, 1930; *N. Rogers.* «New Zealand J. of Sc.», XI, 389, 1930.

1060. *F. Paneth.* «Nature», L., 1933. Ф. Панет этим методом может открывать α-излучения, которые недоступны физическим исследованиям путем ионизации.

1061. Ср. *O. Hahn u. Rothenbach.* «Physik. Zeitschr.», 20, 214, 1919; *A. Holmes a. R. Lawson.* «Philos. Magaz.», 7, 2, 1123, 1926. О современном состоянии знаний: *G. v. Hevesy u. F. Paneth.* Lehrb. d. Radioakt., 2 Aufl., S. 230, 1931; *F. Soddy.* The interpret. of the atom, p. 178, L., 1932. Недавно получены косвенные указания на существование для кальция изотопа 41, получающегося изменением атома K — *J. Kendall, W. Smith a. T. Toit.* «Nature», 131, p. 688, L., 1933. Образцы кальция из полевых калийных шпатов дали атомный вес 40,092±0,0006 (10^9 лет) и 40,189±0,0004 ($6 \cdot 10^8$ лет).

1062. *J. Perrin.* Notice sur les travaux scient., 92, Toul., 1923.

1063. *В. Вернадский.* Опыт описат. минер., 1, 593, II., 1908—1914; История минералов, 1, 2, 23 и сл., Л., 1927.

1064. *В. Вернадский.* Мироведение, М., 1932, № 5, с. 32.

1065. Есть геологические (вернее, геогенические) теории, допускающие увеличение массы Земли с течением времени. Согласно этим теориям, не существует динамического равновесия, а происходит увеличение количества земной материи благодаря ее приносу из небесных пространств. Однако это может быть замечено лишь в промежутки, превосходящие наше геологическое время. См., например, *C. Chuchert* в сборнике «The evolution of the Earth a. its habitants», 51 (изд. Yale Univ.), 1918.

1066. Уход в небесное пространство гелия допускает Линд (*S. Lind.* «Proceed. Nation. Acad. of Sc.», 11, W., 1925, 732), объясняя тем его уменьшение в *земной коре.*

1066а. См. *В. Вернадский.* Problémes de la radiogéol., P. 1934.

1067. О значении солнечной энергии через явления жизни см. *В. Вернадский.* Биосфера, Л., 1926; *Его же.* Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934.

1068. *J. Joly.* «Nature», 68, 526, L., 1903.

1068а. Атом урана при полном разложении дает около $4{,}0 \cdot 10^9$ кал, атом радия $2{,}8 \cdot 10^9$ кал, т. е. составляет большую часть энергии распада урана. Но сам радий дает только меньшую часть этой энергии. Она главным образом приходится на α-излучения (ок. 92%); из них на радий приходится всего 20,3%, а главная энергия приходится на RaC (изотоп висмута — 31,88%), RaA (изотоп полония — 24,68%) и радон (23,14%). Таким образом, быстро распадающиеся атомы, химически, висмут, полоний и радон, дают около 80% теплового эффекта радия. См. *F. Soddy.* I. c., p. 199, 1932.

1069. *J. Joly.* Radioactivity and geology, L., 1909.

1070. *F. Strutt.* «Proc. Roy. Soc. A.», 77, 479, 1906; 78, 150, 1906.

1071. Этот вывод не необходим. Так, по аналогии с метеоритами Холмс допускает нахождение радиоактивных распадений и в земном ядре — металлическом, по его представлению,— примерно 1/25 урана перидотитов (*A. Holmes.* «Verhandl. Naturf. Ges. Basel.», 41, 165, B., 1930).

1072. Холмс (I. c., p. 160, 1930) считает нерешенным вопрос, достаточно ли радиоактивного тепла для покрытия излучения. Но он исходил из предположения о некогда расплавленной планете.

1073. Еще в 1915 г. Холмс, один из тогда немногих геологов, признавших основное значение радиоактивности для геологии, считал, что радиоактивность только задерживает охлаждение Земли и что Земля все же охлаждается. Он изменил свои представления в 1925 г. *A. Holmes.* «Geol. Mag.», 504—529, L., 1925.

1074. См. *A. Holmes.* Прим. 1081 и 1094.

1075. *A. Holmes.* «Geol. Mag.», 6, 2, 1915; *Его же.* The age of the Earth, L., 1927. Ср. *А. Герасимов.* «Изв. Геол. ком.», 40, 43 и сл. П., 1922. А. П. Герасимов дает обзор идей других ученых — Гимштедта, Либенова,— после Джоли (1903, прим. 1066), но от него независимо подошедших к той же идее (1904). А. П. Герасимов дает ясное понятие о состоянии вопроса к 1920 г.

1076. Ср. *T. Chamberlin.* «J. of Geology», 19, 673, 1911. Ср. так же *A. Wells.* Bibliography of the liter. dealing with the relation of radioact. to geol. problems, W., 1923; *A. Kovarik a. L. McKeehan.* «Bull. of Nation. Res. Counc.», 10, № 51, W., 1924. Ср. *А. Соколов.* «Успехи физики», М., 1921. *O. Hahn.* Was lehrt uns die Radioaktivität? B., 1926; *G. Kirsch.* Radioaktivität u. Geology, W., 1928. Возражения *H. Jeffreys.* «Phil. Mag.», 7, 1, 923, 1926; *A. Holmes.* The Age of the Earth, L., 1927; The Age of the Earth, «Bull. of Nation. Res. Counc.», № 80, W., 1931 (Статьи Кнопфа, Шухерта, Коваржика, Холмса).

1077. *A. Holmes.* «Geograph. J.», 78, p. 449, L., 1931. Это представление Холмса в сущности построено не на радиологических, а на геохимических представлениях, связанных с космогоническими идеями расплавленной планеты, царящими по инерции в геофизике.

1078. См. о неизменности процесса *A. Holmes.* «Bull. of Nation. Res. Counc.», 80, p. 145, W., 1931.

1079. *J. Joly.* Radioactivity a. the surface of the Earth, O., 1924; The surface history of the Earth, O., 1925, 2 ed., O., 1930; «Phil. Mag.», 7, 1, 932, 1926; *J. Joly a. J. H. J. Poole.* «Phil. Mag.», 7, 3, 1233, 1927; См. возражения А. Холмса — *А. Холмс.* I. c., 168, 1931.

1080. *A. Holmes.* «Bull. Nation. Res. Counc.», 80, p. 230, W., 1931.

1081. *A. Holmes.* «Geol. Mag.», 62, 507 и сл., 1925; *Его же.* I. c., J., 306, 1926; *Его же.* «Phil. Mag.», 7, 1, 1074, 1926; *A. Holmes a. R. Lawson.* I. c., 2, 1218 и сл., 1926; *A. Holmes.* «Geol. Mag.», 64, 263, 1927.

1082. *A. Holmes a. R. Lawson.* «Nature», 117, 620, L., 1926; *Их же.* I. c., 1218 и сл., 1926.

1083. Холмс и Лоусон приняли для своих исчислений количества рубидия, указанные в сводке Вашингтона и Кларка (*F. Clarke a. H. Washington.* Chemical composition of the Earth's crust, W., 1924). Кларк и Вашингтон дают для рубидия в горных породах $n \cdot 10^{-4}$ %. Это число является преуменьшенным. В нем не принято во внимание ни нахождение рубидия в морской воде, ни нахождения его как составной части породообразующих алюмосиликатов калия. Принимая оба эти явления и считая, что в калиевых породообразующих минералах находятся его количества, близкие к нахождению его в калиевых алюмосиликатах пегматитовых жил, я получил число, близкое к $5 \cdot 10^{-3}$ %; вероятно, реальное будет еще больше — порядка $n \cdot 10^{-2}$ %. Рубидий спектроскопически открывается во всех калиевых полевых шпатах. Сейчас идет проверка нахождения рубидия в горных породах и морской воде. См. *В. Вернадский.* История минералов, 1, с. 43 и сл., IV и сл. (библ.), Л., 1925—1927. О геохимии рубидия см. *В. Вернадский.* «Изв. Акад. наук», 950 и сл., 1914; *Его же.* Избр. соч., т. 1, с. 460. *Его же.* «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 44, S. 185, 1933.

1084. Не только положение № 85 и 87 элементов в ряду сильно радиоактивных рядов, превращающихся в свинец, заставляет это допустить, но и характер изотопов свинца. См. *В. Вернадский.* «Zeitschr. f. Electroch.», 38, 1932, 520.

1085. См. *В. Вернадский.* I. c., 1914, с. 950.

1086. *G. v. Hevesy u. F. Paneth.* «Lehrb. d. Radioactiv.», 2 Aufl., S. 269, 1931. В число Лаусона для калия была введена Мульгоффом поправка, умень-

шившая почти в десять раз первые числа. См. *J. Joly*. «Nature», 126, p. 953, 1930; *Mulhoff*. «Ann. d. Phys J.», 205, 1930; «Nature», 126, 823, 1930. Но числа Мульгофа еще не вполне точные, и число для калия не одной точности с числом для урана и тора. Содди (*F. Soddy*. I. c., p. 179—180, 1932), учитывая это, считает, однако (при отсутствии доказательств существования изотопа № 41 для кальция), преждевременным вводить калий в исчисления. Ср. прим. 1061.

1087. Увеличение калорийного эффекта от рубидия при возможных допущениях его количества можно увеличить тепловой эффект до 10^{-1}—1%, по крайней мере. Надо ждать новых экспериментальных данных.

1088. *A. Holmes*. «Die Naturwissenschaften», 19, S. 73, B., 1931.

1089. См. *В. Вернадский*. Ист. минер. земн. коры, II, 1, Л., с. 42 и сл., 1933.

1090. Принцип изостазиса здесь имеет применение в первом приближении, так что те сомнения, какие возникают в связи с его пониманием, мне кажется, могут быть оставлены здесь в стороне.

1091. *В. Вернадский*. «Min. u. Petrogr. Mitt.», 1933, S. 176.

1092. *В. Вернадский*. «Зап. Гос. гидролог. института», 10, Л., с. 5 и сл., 1933.

1093. Для калия мы соответственно имеем: в гранитах $1{,}5 \cdot 10^{19}$ атомов в 1 см^3, в базальтах — $4{,}1 \cdot 10^{18}$ атомов в 1 см^3. Рассеяние калия не установлено, но требует исследования.

1094. Теоретические построения и Джоли и Холмса вызывают возражения и далеко не могут считаться удовлетворительными. Но они указывают на возможность охвата истории Земли с этой точки зрения со значительно большим согласием с фактами, чем объяснения, ищущие источники основных геологических процессов в гипотетическом явлении (расплавленная и геологически медленно застывающая планета) и не обращающие внимания на реально существующий источник тепла — радиоактивность. В этом отношении идеи Джоли в высшей степени важны и плодотворны. См. литературу в связи с новейшей дискуссией. *A. Holmes*. «Verhandl. d. Naturf. Ges. Basel», S. 168, 1930; «Bull. Nation. Res. Counc.», № 80, 75, W., 1931; *H. Jeffreys*. The Earth, 2 ed., L., 1929. Холмс дал свою теорию, внеся поправки в представления Джоли; процессы идут в магматической области ниже земной коры. Об этой теории: *A. Holmes*. I. c., 41, 1929—1930; *Его же*. «Trans. Geol. Soc. Glasgow», 18, 559, 1930; *Его же*. «Die Naturwissenschaften», 19, 77, 1931; I. c., 80, 75, 1931; *J. Poole*. «Scient. Proceed. R. Soc. Dublin», 19, 32; «Nature», 127, 558, 1931; *A. Holmes*. The thermal history of the Earth. «J. of Wash. Acad. of Sc.», 23, p. 169 и сл., 1933.

1095. Ср. таблицу *J. Joly*. I. c., 133, 1925.

1096. Ср. *J. Evans*. «Quart. Journ. of Geol. Soc.», 2, 60, L., 1926; *Lawson*. «Nature», 119, 277, L., 1926; *Rayleigh*. The observatory, 57, 1926; *A. Holmes*. «Verh. Basel», 41, 162, 1930; *H. Jeffreys*. «Proc. R. Soc.», 100, A, p. 122. Ср. *R. Goranson*. «Am. J. Sci.», 16, 104, 1028.

1097. См. прим. 355 (*M. Lugeon*).

1098. К сожалению, мы не знаем достаточно точно термохимию ювенильных минералов — они образуют основную часть магмы и газов, ее сопровождающих. Мне кажется, что в согласии с принципом Ле Шателье является неизбежным, чтобы химические комплексы ювенильной области земной коры были эндотермичны. С этой точки зрения термохимия — теплота образования — каолинового ядра, в частности каолинового ангидрида ($Al_2Si_2O_7$, или леверрьерит, или метанкрит), очень важна. См. об этом следующее примечание.

1099. Мы должны относиться чрезвычайно осторожно ко всем выводам о структуре расплавленной силикатной магмы, основывающимся на наблюдениях над горными породами (или исходя из лабораторных синтезов). Кажется совершенно несомненным, что магма в химическом отношении не лишена структуры и отличается от расплавленной минеральной массы, легко получаемой в наших лабораториях. Если мы примем, что все известные

алюмосиликаты являются *экзотермическими соединениями* (и образуются при переходе от магматического состояния к горным породам), и обратим внимание на то, что каолиновый ангидрид $Al_2Si_2O_7$ (или ему соответствующее каолиновое ядро в каолиновых алюмосиликатах) наоборот, является *эндотермическим телом*, которое никогда не встречается в свободной форме в массивных породах, то мы должны принять, что соответствующая ему молекула присутствует как таковая уже в жидкой, в полужидкой или в вязкой магме. Мы можем видеть подтверждение этому в том, что многие природные стекла имеют состав, соответствующий каолиновому ядру. Если уже в магме предшествует застыванию каолиновое ядро, то тепло при образовании магмы тратится не только на плавление, но, кроме того, на образование ее химической структуры. Ср. об этом *В. Вернадский.* «Die Naturwiss. in d. Sovjet Union», hrsg. v. *Vogt*, 337, B., 1929.

1100. Возможно, что проникающие (космические, главным образом, по-видимому) излучения играют большую роль.

ДОБАВЛЕНИЯ К ТЕКСТУ

1. К стр. 18 Енджей Снядецкий

Наряду с Рейлем надо поставить Е. Снядецкого, польского врача и химика (1768—1838). Снядецкий является одним из предшественников современной геохимии, он изложил все свои взгляды на польском языке на немногих страницах в первом томе одного сочинения теоретического характера «Teorya jestestw organicznych», изданного в 1804 г. См. прим. 146. Надо иметь в виду, что еще в первые десятилетия XIX в., до 1840-х годов, для многих химиков не было ясно, не могли ли организмы «жизненной силой» создавать химические элементы. Это допускал печатно в начале своей научной деятельности, например, Ж. Б. Дюма (1800—1884). Это надо иметь в виду и для Рейля и для Снядецкого. Снядецкий был первым, кто ясно высказал идею о закономерном круговороте в земной коре всех химических элементов, входящих в состав (Teorya etc., 1, 1804, 39, 63). После него в такой же форме впервые это высказал К. Бишоф (см. стр. 00).

2. К стр. 41, 60 Рассеяние элементов

Существование в земном веществе отдельных «рассеянных» атомов принимается нами как факт наблюдения. Состояние этих атомов и причина их выделения в свободном виде — неясны. Мы знали до 1934 г. только один несомненный процесс такого выделения — радиоактивный распад рядов U, Th, AcU, K, Rb, Sm... Открытие новой формы радиоактивности Ф. Жолио и И. Жолио-Кюри — действие интенсивных α-излучений на сторонние легкие атомы с выделением позитронов — заставляет думать, что перед нами открывается другой, более мощный процесс, который приводит к образованию рассеянных атомов. Они образуются не из распадающегося атома, а путем разрушения отдельных сторонних ему атомов во время обычного радиоактивного распада. Это как бы вторичная радиоактивность с выделением позитронов. Так могут выделяться легкие атомы Si, Al, P, и т. д. См. *M. et M-me Joliot.* «Revue génér. des sciences», 45, P., 1934, p. 229 (лит.).

Совсем недавно после открытия супругов Жолио сделано новое — римским профессором Ферми. Возможно, что это явление еще большего масштаба и значения. Ферми нашел, что под влиянием нейтронов, по-видимому, все атомы распадаются, давая β-излучения, α-излучения и т. п. Пока это распад обратимый, но явление только что выявляется. Открытие Ферми может оказаться основным в нашем мировоззрении и заставит изменить представление о радиоактивности. Как бы то ни было, становится ясным, что рассеянное состояние химических элементов, проникновение всей земной материи одиночными атомами есть, вероятнее всего, проявление той или иной формы радиоактивности. Ср. *E. Fermi.* «Nature», 134, L., 1934, (лит.). Группа рассеянных элементов

Li Sc Ga Br Rb Y Nb In B Ta

при действии α-частиц (открытие Жолио), если признать за ее рассеянием радиоактивное происхождение указанного характера, соответственно образуется (по порядку) из следующих элементов:

He Ca Se Kr Sr Cd Zr Te Xe Hf

Ближайшие годы выяснят эту проблему.

3. К стр. 185 Нижняя граница биосферы

Открытие анаэробной жизни на больших глубинах заставляет резко изменять представление о биосфере. Область Земли, где идут биохимические

реакции, чрезвычайно расширяется. Трудно точно учесть происходящее изменение наших представлений. Но надо учитывать: 1) что ряд процессов, которые считались фреатическими, должны быть перенесены в область вадозных процессов, 2) возможно, что мощность биосферы на суше приближается к средней мощности гидросферы. Становится вероятным, что нижняя граница жизни будет определяться достижением точки кипения воды, т. е. будет лежать между третьим и четвертым километром от уровня геоида.

Кроме литературы, указанной в примечании 657, см. еще *Т Гинзбург-Карагичева.* «Природа», 1933, № 10, с. 22 и сл. (лит.); *Э. Рейнфельд.* Микробиолог. исследов. фонтанной нефти и воды, ее сопровожд., Б., 1933 («Тр. Азерб. нефт. инст., XXI, Геол. отд.).

4. К Полю существования каолинового ядра

Синтез каолина позволяет несколько уточнить нижнюю границу образования каолинового ядра (см. прим. 452). Каолин получается при гидротермальных процессах, температура которых отвечает температуре синтеза каолиновых алюмосиликатов, ниже указанной (стр. 000). Это синтезы — *S. von Nieuwenburg и H. Peters.* Rec. des trav. chim. Pays Bas., 48, H. 1929, 27; *W. Noll.* «Naturwissenschaften», 29, 1932, 366; *В. Пермяков.* «Изв. Научн. комиссии комитета химизации», 1, Л., 1931, стр. 69. При этих условиях и прокаолин — коллоидальный продукт, полученный Р. Шварцем и А. Брекнером в 1923 г. см. *R. Schwartz* и *G. Trageser.* Chemie d. Erde, 7, 1932, S. 566 и сл. (лит.), переходит в каолин. Но каолиновое ядро в прокаолине до сих пор не доказано. Существование прокаолина в природных условиях, допускаемое Р. Шварцем, требует еще дальнейшего изучения. Доводы Шварца и Валькера (*R. Schwartz и Walcker*, 145, 1925, 304) о нахождении его в первых стадиях каолинизации ортоклазов не убедительны. Образование коллоидального алюмосиликата из гидратов глинозема и кремнезема — прокаолина — при низкой температуре очень вероятно. Это указывал уже давно Казаи (*S. Kasai.* «Zeitsch. f. Kryst.», 30, L., 1898, 653). Необходим анализ этой реакции с точки зрения термохимической. Ср. *R. Schwartz и C. Trageser.* I. c., 1932, S. 584—585.

ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА

[1] В настоящее время, как известно, были получены 12 новых заурановых химических элементов; некоторые из них (Np, Pu) в ничтожных количествах встречаются в земной коре (урановых минералах); ведутся поиски следов былого присутствия в веществе планет и метеоритов сверхтяжелых элементов «острова стабильности» (порядковые номера 110—114). Общее число естественных и искусственно полученных изотопов в настоящее время превышает 1000.

[2] В следующих таблицах приводится распределение химических элементов по декадам в соответствии с современными данными о распространенности химических элементов в земной коре, живом веществе и гидросфере (табл. 1, 2, и 3).

Таблица 1

Распространенность химических элементов в континентальной земной коре
(по А. П. Виноградову, Геохимия, 1962, № 7; А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому, Геохимия, 1976, № 12)

Декада	% по весу	Масса в тоннах	Элементы
I	$>10^{1}$	$>10^{18}$	O (47,0), Si (26,8)
II	10^{0}—10^{1}	10^{17}—10^{18}	Na(2,8), Mg (2,9), Al (7,7), K (1,6), Ca (5,0), Fe (5,9), H (1,0)
III	10^{-1}—10^{0}	10^{16}—10^{17}	Ti (0,4), Mn (0,1), S (0,1), C (0,5), Cl (0,2)
IV	10^{-2}—10^{-1}	10^{15}—10^{16}	Rb, Sr, Ba, Zr, F, P
V	10^{-3}—10^{-2}	10^{14}—10^{15}	Li, Sc, B, Y, La, Nd, Ce, Th, V, Nb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb
VI	10^{-4}—10^{-3}	10^{13}—10^{14}	Cs, Be, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, U, Hf, Ta, W, Mo, Tl, Ge, As, Sn, Br
VII	10^{-5}—10^{-4}	10^{12}—10^{13}	Tm, Lu, Cd, In, Sb, J
VIII	10^{-6}—10^{-5}	10^{11}—10^{12}	Ag, Pd, Hg, Se
IX	10^{-7}—10^{-6}	10^{10}—10^{11}	Au, Bi, Te
X	10^{-8}—10^{-7}	10^{9}—10^{10}	Re
XIII	10^{-11}—10^{-10}	10^{6}—10^{7}	Ra

[3] Распространенность ядер и, следовательно, химических элементов находится в зависимости от стабильности ядер в различных ядерных процессах (захват нейтронов, протонов, α-частиц, ядер легких элементов, самопроизвольный распад, деление и др.). Стабильность ядер отвечает максимуму энергии связи и прежде всего определяется соотношением протонов и нейтронов в ядре. Наиболее стабильны ядра, в которых четное число протонов и нейтронов.

[4] В настоящее время установлено, что в результате самопроизвольного деления урана (и тория) образуется заметное количество изотопов ксенона и криптона. Изотоп калия с массой 40 в результате К-захвата превращается в изотоп аргона с массой 40. Геохимия благородных газов еще полна загадок и является в настоящее время предметом интенсивных исследований.

Таблица 2

Среднее содержание химических элементов в живом веществе

(по А. П. Виноградову. Примечание редактора к книге В. И. Вернадского «Очерки геохимии». Избр. соч., т. I. М.: изд-во АН СССР, 1954)

Декада	% по весу	Элементы
I	$>10^{1}$	O, H, C
II	10^{0}—10^{1}	—
III	10^{-1}—10^{0}	N, K, Ca, Si
IV	10^{-2}—10^{-1}	Mg, Fe, Na, Cl, P, S
V	10^{-3}—10^{-2}	Mn, Sr, Ba, TR, Al, B
VI	10^{-4}—10^{-3}	Cu, Zn, V, Rb, Ti, Cr, Ge, Br, F
VII	10^{-5}—10^{-4}	Co, Mo, Ni, Sn, Pb, Li, Cs, Y, As
VIII	10^{-6}—10^{-5}	—
IX	10^{-7}—10^{-6}	Hg, Se, U
XV	10^{-12}—10^{-11}	Ra

Таблица 3

Средний состав гидросферы

(по А. Виноградову. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967)

Декада	% по весу	Элементы
I	$>10^{1}$	O, H
II	10^{0}—10^{1}	Na, Cl
III	10^{-1}—10^{0}	Mg
IV	10^{-2}—10^{-1}	K, Ca, S
V	10^{-3}—10^{-2}	C, Br
VI	10^{-4}—10^{-3}	Sr, Si, B, F
VII	10^{-5}—10^{-4}	Li, Rb, W, N
VIII	10^{-6}—10^{-5}	Al, Fe, Zn, Mo, Ba, P, J
IX	10^{-7}—10^{-6}	Cu, Ti, V, Mn, Ni, Sn, U
X	10^{-8}—10^{-7}	Cs, Co, Ag, Cd, Y, Se, As, Sb, Bi
XI	10^{-9}—10^{-8}	Sc, Cr, Zr, Nb, Th, Ga, Ge, In, Tl, Hg, Pb
XII	10^{-10}—10^{-9}	Au, La, Ce, Eu, Lu
XIII	10^{-11}—10^{-10}	Be, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
XVI	10^{-14}—10^{-13}	Ra

[5] Помимо радиоактивности U-, Th- и AcU-семейств, а также продуктов их деления, безусловно установлен радиоактивный распад у значительного числа естественных изотопов (не менее 30); однако у большинства из них очень большие периоды полураспада (превышающие 10^{12}—10^{13} лет), и за все время истории Солнечной системы распалось пренебрежимо малое количество их атомов. В следующей таблице приводятся данные для радио-

Таблица 4

Изотоп, тип распада	Продукт распада	Период полураспада, лет	Доля распавшихся атомов за $4{,}5 \cdot 10^9$ лет, %
^{40}K β^-	^{40}Ca	$1{,}29 \cdot 10^9$	91,8
К-захват	^{40}Ar		
^{87}Rb β^-	^{87}Sr	$4{,}88 \cdot 10^{10}$	6,2
^{138}La β^-	^{138}Ce	$1 \cdot 10^{11}$	3,1
К-захват	^{138}Ba		
^{147}Sm α	^{143}Nd	$1{,}06 \cdot 10^{11}$	2,9
^{176}Lu β^-	^{176}Hf	$5{,}0 \cdot 10^{10}$	6,4
^{180}Ta			
К-захват	^{180}Hf	$2 \cdot 10^{13}$	0,02
^{187}Re β^-	^{187}Os	$4{,}3 \cdot 10^{10}$	7,0
^{190}Pt α	^{186}Os	$5{,}4 \cdot 10^{11}$	0,6

активных изотопов, для которых доля распавшихся атомов заметна, и они имеют (или могут иметь) геохимическое значение

За 4,5 млрд. лет истории Солнечной системы распалось 20,1% ^{232}Th, 98,8% ^{235}U и 50% ^{238}U.

С другой стороны, на ранних этапах жизни вещества Солнечной системы, непосредственно после последнего нуклеосинтеза, несомненно в естественной смеси изотопов присутствовали и многочисленные короткоживущие изотопы, некоторые из которых оставили «следы» и приобрели геохимическое значение: ^{129}I (период полураспада $1{,}72 \cdot 10^7$ лет), распад которого привел к появлению «избыточных» количеств ^{129}Xe в некоторых метеоритах; ^{26}Al (период полураспада $7{,}4 \cdot 10^5$ лет), превращение которого в ^{26}Mg объясняет наблюдаемые незначительные вариации изотопного состава магния в так называемых «белых включениях» в некоторых углистых хондритах (см. также [1]).

Установлено образование целого ряда «космогенных» радиоактивных короткоживущих изотопов, возникающих в результате бомбардировки поверхностей космических тел (метеоритов, Лупы, атмосферы Земли и др.) потоками частиц космических лучей (^3H, ^{10}Be, ^{14}C, ^{22}Na, ^{26}Al, ^{32}Si, ^{32}P, ^{36}Cl, ^{37}Ar, ^{39}Ar, ^{45}Ca, ^{46}Sc, ^{44}Ti, ^{49}V, ^{51}Cr, ^{53}Mn, ^{54}Mn, ^{55}Fe, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{60}Co, ^{59}Ni и некоторые другие). Накопление некоторых из этих изотопов в метеоритах, в лунном грунте используется для оценки космического (экспозиционного) возраста метеоритов, скорости перемешивания лунного реголита, оценки доатмосферных размеров метеоритов, вариаций интенсивности космических лучей в Солнечной системе. Постоянное образование космогенных изотопов — ^{14}C (период полураспада 5745 лет) и ^3H (период полураспада 12,6 года) — позволяет использовать закономерности их распределения в обменных резервуарах (атмосфере, гидросфере, почвах, живом веществе) для оценки динамики круговорота вещества в биосфере, возраста почв, грунтовых вод, датирования геологических и антропогенных процессов в течение последних десятков тысяч лет земной истории.

Наконец, необходимо сказать о техногенных радиоактивных изотопах, уже поступивших в биосферу и вовлеченных в геохимический круговорот в связи с испытаниями ядерного оружия и работы ядерных установок, из которых наиболее значение имеют сравнительно долгоживущие радиоактивные изотопы ^{14}C, ^3H, ^{90}Sr (период полураспада 27,7 года), ^{137}Cs (период полураспада 30 лет).

[6] Совершенно очевидно, что хотя практически все химические элементы принимают участие в циклических движениях, но в разной мере. Для многих элементов лишь малая доля всей их массы входит в кругово-

рот. Достаточно вспомнить количества кремния, находящегося в малоподвижных соединениях базальтовой и гранитной оболочек Земли.

Относительно того, что лишь некоторая часть циклических элементов находится в круговороте и что эти циклы не являются вполне обратимыми, см. текст, выделенный курсивом на стр. 43.

[7] К этому списку надо прибавить:

14. Салезит $Cu(IO_3)(OH)$ (1939 г.)
15. Беллингерит $3Cu(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (1940 г.)
16. Зеелигерит $Pb_3Cl_3O(IO_3)$ (1971 г.).

Формулы майерсита (майрсита) и купройодаргирита в настоящее время указывают (Ag, Cu)I и (Cu, Ag)I, соответственно подчеркивая переменность их состава с преобладанием в первом серебра (максимальное отношение Ag : Cu = 4 : 1), и приблизительно равным атомным отношением этих элементов во втором. Состав кокцинита в современных справочниках указывается HgI (установлен недостоверно).

[8] Иод в море концентрируется организмами и особенно прибрежными водорослями, диатомовыми и другими, в количестве, в 1000 раз большем его содержания в морской воде. После гибели этих организмов их детрит погружается на дно. Илы моря, содержащие органические вещества, исключительно богаты иодом. По мере метаморфизации илов и выпрессовывания иловой воды, иод переходит в эти воды, которые при известных условиях превращаются в иод-бромные пластовые воды.

[9] Бром, как правило, мигрирует в биосфере вместе с хлором. Он также относительно накапливается в морской воде, особенно в рапе морских озер. Бром связывается органическим веществом почв, илов, накапливается некоторыми морскими организмами и в этом отношении отличается от хлора, напоминая поведение иода.

[10] В. И. Вернадский имеет в виду космические излучения (см. также [5]).

[11] Более новые определения марганца в морской воде позволяют считать, что количество его в морской воде порядка 10^{-7} %.

[12] Эта мысль получила в настоящее время подтверждение. Ядерные процессы на Солнце и звездах ныне являются предметом особенно интенсивной теоретической разработки. Созданы теории ядерных процессов на Солнце и звездах.

[13] Т. е., согласно современной геохронологической шкале, с верхнего протерозоя.

[14] По современным данным в природном уране находится 0,72% AcU ($^{238}U/^{235}U = 137{,}88$).

[15] Согласно более современным многочисленным данным содержание радиоактивных элементов в главных типах горных пород представляется следующим (табл. 5):

Таблица 5

(По А. П. Виноградову, Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571).

Породы	U	Th	Ra *
Кислые изверженные породы	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
Основные изверженные породы	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$
Ультраосновные породы	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$
Глины и сланцы	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$

* Содержание радия рассчитано по равновесию с ураном.

[16] В настоящее время можно считать доказанным, что в морской воде находится около $3 \cdot 10^{-7}$ % U, примерно в пять раз больше, чем требуется по равновесию с радием морской воды. Торий содержится в морской воде около 10^{-9} %.

[17] Современная проверка показала, что: 1) ^{207}Pb есть конечный продукт распада актиниевого, точнее, актиноуранового радиоактивного ряда (RaD); 2) элементы № 85 (астатин, атомный вес 210) и № 87 (франций, атомный вес 223) являются членами нового радиоактивного ряда, искусственно полученного, а именно плутониевого (или нептуниевого), имеющего конечным продуктом распада ^{209}Bi.

[18] На основании многих сотен непосредственных определений урана и тория в горных породах можно считать отношение Th/U равным 3,5.

[19] Как показал весь опыт изучения геохимии изотопов, именно в биосфере, в низкотемпературных процессах мы встречаемся с наиболее эффективным разделением изотопов легких элементов: H, C, O, S и др. Это разделение обусловлено или термодинамическими (в изотопных реакциях обменного равновесия), так и кинетическими (при протекании необратимых реакций) причинами. Принципиальное значение для разделения изотопов имеет живое вещество, участие которого в биогеохимических процессах, с одной стороны, способствует протеканию разнообразных изотопных реакций, которые в неорганических системах по кинетическим причинам оказываются резко заторможенными или не идут вовсе (например, разделение изотопов серы при бактериальном восстановлении сульфатов), а с другой стороны, вносит свою специфику, приводя к так называемым биологическим изотопным эффектам (например, фракционирование изотопов кислорода в процессе роста карбонатных скелетов организмов, фракционирование изотопов углерода в процессах синтеза органического вещества и др.).

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

ОТ АВТОРА 9

ОТ АВТОРА 10

Очерк первый

ИЗ ПРОШЛОГО ГЕОХИМИИ

1. Геохимия — наука двадцатого столетия 11
2. К истории геохимии 15

Очерк второй

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Геохимическая классификация химических элементов 32
2. Формы нахождения химических элементов 47
3. Геохимия иода и брома 48
4. Живые организмы в земной коре 51
5. История свободного кислорода 55
6. Живое вещество 58
7. Вещество в состоянии рассеяния 63

Очерк третий

ГЕОСФЕРЫ. ИСТОРИЯ МАРГАНЦА. ЭНЕРГИЯ ГЕОСФЕР

1. Геосферы и земные оболочки 67
2. Геохимическая история марганца 82
3. Энергия геохимических круговых процессов 101

Очерк четвертый

КРЕМНИЙ И СИЛИКАТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Обилие кремния в земной коре 111
2. Значение кремнезема 112
3. Простые и сложные соединения кремнезема 113
4. Алюминий и железо в земной коре 117
5. Алюмо- и феррикремниевые ангидриды 119

6. Вода в земной коре 121
7. Коллоиды в земной коре 129
8. Вода и кремнезем 130
9. Вода и окислы железа и алюминия 132
10. Алюмокремниевые гидраты. Глины 133
11. Каолиновое ядро и каолиновые алюмосиликаты 140
12. Поле существования каолинового ядра 144
13. Магний в земной коре в связи с кремнием. Первичные силикаты и алюмосиликаты магния 147
14. Магний и кремний в верхних геосферах 149
15. Кремний в живом веществе 157
16. Живое вещество и каолиновые алюмосиликаты 161
17. Первичный геохимический круговорот кремния 167

Очерк пятый

УГЛЕРОД И ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Углерод в разных геосферах и его значение 169
2. Устойчивость минералов углерода 171
3. Рассеяние соединений углерода 173
4. Первичные соединения углерода 177
5. Нефть и ее образование 185
6. Первичный геохимический круговорот углерода 204
7. Земные газы и живое вещество 206
8. Живое вещество и геохимическая история углерода 208
9. Распространение живого вещества в биосфере и геохимическое значение размножения организмов 209
10. Количество углерода в живом веществе 215
11. Постоянство массы живого вещества 219
12. Химическое строение живого вещества 221
13. Организмы-концентраторы химических элементов 228
14. Угольная кислота как господствующий источник углерода в живом веществе 229
15. Динамическое равновесие углерода в биосфере 232
16. Жизненный цикл 237
17. Неполная обратимость жизненного цикла 239
18. Геологический цикл углекислого кальция 242
19. Принцип Реди 250
20. Энергия живого вещества и принцип Карно 252
21. Свободная энергия биосферы и живое вещество 255
22. Геохимическая деятельность человечества 257

Очерк шестой

РАДИОАКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ РЯДОВ УРАНА, ТОРИЯ И АКТИНОУРАНА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Радиоактивные ряды урана, тория и актиноурана 259
2. Радиоактивные элементы ториевого и уранового рядов в земной коре 274
3. Несколько замечаний о минералах урана и тория 284
4. Торий в земной коре 287
5. Уран в водных нахождениях 292
6. Три типа месторождений урана и тория 296
7. Рассеяние радиоактивных элементов рядов урана — тория — актиноурана 308
8. Гелий в земной коре 319
9. Земная кора и радиоактивные элементы 329

ПРИМЕЧАНИЯ, РАЗЪЯСНЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ 341

ДОБАВЛЕНИЯ К ТЕКСТУ 413

ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА 415

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

ВЕРНАДСКИЙ

*

ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ

Утверждено к печати
Институтом геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Редактор издательства Л. М. Бекасова
Художник И. Е. Сайко
Художественный редактор М. В. Берсоцкая
Технический редактор Т. В. Полякова
Корректоры Р. З. Земляпская, В. А. Шварцер

ИБ № 24160

Сдано в набор 10.11.82
Подписано к печати 25.02.83
Формат 60×90¹/₁₆
Бумага для глубокой печати
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 26,5. Уч.-изд. л. 32,9. Усл. кр. отт. 26,5
Тираж 3500 экз. Тип. зак. 2285
Цена 3 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва В-485
Профсоюзная ул., 90.

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА» ГОТОВИТСЯ К ИЗДАНИЮ:

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ИЗОТОПНАЯ ГЕОЛОГИЯ.

14 л., 2 р. 10 к.

В сборнике рассматриваются вопросы совершенствования приборов и методик анализа в изотопной геохронологии и геохимии, а также применения изотопных данных для решения конкретных геологических задач. Обобщен опыт эксплуатации нового твердофазового масс-спектрометра МИ-1320, даны рекомендации по его усовершенствованию. Разработаны методики прецизионного изотопного анализа на нем Pb, V и Sr. Описана новая установка для K-Ar датирования, рекомендованная для серийного выпуска. Разработана методика приготовления синтетических стандартов изотопного сдвига. На основе изучения миграции Ar в минералах рассмотрены возможности применения метода возрастных спектров при датировании по $^{40}Ar/^{39}Ar$. Показана эффективность метода анализа локальных проб для изучения истории формирования рудных месторождений.

Книги можно предварительно заказать в магазинах Центральной конторы «Академкнига», в местных магазинах книготоргов или потребительской кооперации без ограничений.

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КНИГ ПОЧТОЙ ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ:

117192 Москва, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»;

197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига»

ИЛИ В БЛИЖАЙШИЙ МАГАЗИН «АКАДЕМКНИГА»:

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);

370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13 («Книга — почтой»);

320093 Днепропетровск, проспект Гагарина, 24 («Книга — почтой»);

734001 Душанбе, проспект Ленина, 95 («Книга — почтой»);

375002 Ереван, ул. Туманяна, 31;

664038 Иркутск, ул. Лермонтова, 289;

252030 Киев, ул. Ленина, 42;

252030 Киев, ул. Пирогова, 2;

252142 Киев, проспект Вернадского, 79;

252030 Киев, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»);

277012 Кишинев, проспект Ленина, 148 («Книга — почтой»);

343900 Краматорск, Донецкой обл., ул. Марата, 1;

660049 Красноярск, проспект Мира, 84;

443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2 («Книга — почтой»);

191104 Ленинград, Литейный проспект, 57;

199164 Ленинград, Таможенный пер., 2;

196034 Ленинград, В/О, 9 линия, 16;

220012 Минск, Ленинский проспект, 72 («Книга — почтой»);

103009 Москва, ул. Горького, 19а;

117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7;

630076 Новосибирск, Красный проспект, 51;

630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22 («Книга — почтой»);

142292 Пущино, Московской обл., МР «В», 1;

620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);

700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;

700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;

700187 Ташкент, ул. Дружбы Народов, 6 («Книга — почтой»);

634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;

450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);

450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49;

720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 («Книга — почтой»);

310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).