195
338

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ГЕОХИМИИ

Выпуск II

РАБОТЫ ПО ГЕОХИМИИ
акад. В. И. ВЕРНАДСКОГО,
Г. ГЕВЕШИ, И. и В. НОДДАК,
Ф. ПАНЕТА И ДР.

101607

ОНТИ ХИМТЕОРЕТ
ЛЕНИНГРАД — 1935

101607
195
338

Основные
идеи...

...тарева Обм.

Замеченные опечатки

к книге „Основные идеи геохимии". В. II

тр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
37	14 св.	изотопа Ra, Th)	изотопа RaTh)
50	2 сн. (примеч.)	$\frac{\text{Урановый свинец}}{\text{Уран}} - 87\ldots$	$\frac{\text{Урановый свинец}}{\text{Уран}} = 87\ldots$
128	1 сн.	биотипы	биотиты
153	19 сн., 4 графа	4,53	4,58
183	4 св.	Самой собой	Само собой
188	2 сн. (примеч.)	сылается	ссылается

1948г
195
338
60
М. Т. Б. 1937 г.
1954
09

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ГЕОХИМИИ

Выпуск II

РАБОТЫ ПО ГЕОХИМИИ акад. В. И. ВЕРНАДСКОГО, Г. ГЕВЕШИ, И. и В. НОДДАК, Ф. ПАНЕТА и др.

ПЕРЕВОДЫ НАУЧНЫХ СОТРУДНИКОВ ЛОМОНОС. ИНСТ-ТА АКАДЕМИИ НАУК: Е. Е. КОСТЫЛЕВОЙ, Ф. Е. СТАРИК, Н. В. ТАГЕЕВОЙ, В. В. ЩЕРБИНЫ, М. Л. ЯЩЕНКО В. А. УНКОВСКОЙ, С. Г. ЦЕЙТЛИН

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
АКАД. А. Е. ФЕРСМАНА

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР
Сиб. Науч. Технич. Библиотеки.

101607

СИБИРСКАЯ НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ
Ленинград—1935

ХЛ 43-5-4

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР «Кр. Печатник», Ленинград, Международный, 75а.

ОТ РЕДАКТОРА

Предлагаемый второй сборник „Основные идеи геохимии“ вводит нас в интереснейшие проблемы взаимоотношений химии, минералогии и геохимии. Хотя он и посвящен ряду редких и мало известных химических элементов, как ниобий, тантал, титан, ванадий, гафний, рений и т. д., однако, интерес приведенных в сборнике исследований очень значителен — и притом в нескольких направлениях.

Прежде всего сборник знакомит нас с химической и геохимической природой именно тех редких элементов, которые сейчас приобретают особое значение в промышленности редких металлов; даже редчайшие гафний и рений находят себе применение в осветительной технике, гелий — в воздухоплавании, ниобий и тантал — в химической и электротехнической промышленности. Углубленное изучение химии и геохимии этих элементов подсказывает пути возможного их применения, и для нас несомненно, что правильные пути их использования будут найдены, лишь применяя те методы тонкого химического анализа, которые столь мастерски проведены Гевеши и Панетом в их работах.

Второе значение приведенных работ — в их научной ценности. Они все не только дают серьезный фактический материал, но и намечают собою новые теоретические и практические проблемы.

Наконец, совершенно особенно велико значение приведенных работ в методологическом отношении. Мне лично кажется, что именно в этом заключается огромное воспитательное и учебное значение работ Гевеши, Панета и Ноддаков. Они показывают, как надо углубленно ставить эксперимент и спокойно, логично делать из него выводы. Эти работы учат краткости выражения при особой глубине самого исследования. Свыше 1600 кропотливейших анализов, проводившихся супругами Ноддак в Берлине, в идеальных лабораторных условиях на протяжении 8 лет безостановочной работы, — и в результате две маленьких, но открывающих новые горизонты в геохимии, статьи. Я хочу особенно подчеркнуть исследование Ноддаков по геохимии рения, так как считаю его классическим образцом того, как надо, углубляясь в природу атомов и их свойства, связывать химию с законами распределения и миграции химического элемента.

Таким образом настоящий сборник приобретает для советского химика, геохимика, минералога и физика совершенно особое значение: давая новый ценный материал, он учит методологии геохимической работы.

Если исключить работу акад. Вернадского, к новому французскому изданию которой мы вернемся в следующем выпу-

ске „Основных идей“, то в сущности только три имени заполняют все страницы: Гевеши, Панет и супруги Ноддак, — три химических исследователя, работавших в Германии, получивших чисто химическое образование, но захваченных новыми широкими идеями современной геохимии. Но как различна судьба этих людей!

Гевеши, венгерец по происхождению, многолетний сотрудник Бора в Копенгагене, долгое время директор прекрасного Института физической химии в Фрейбурге в Шварцвальде, открывает вместе с Костером элемент гафний.

Второй автор — Панет. В своей работе, полной увлечений, но не лишенной ошибок, он берется за труднейшие аналитические исследования; своей мыслью нередко опережает эксперимент и жестоко расплачивается потом за свое кратковременное увлечение. Его аналитический и синтезирующий ум всегда ищет широких выводов, и в характеристике, данной им Менделееву, он может быть назван самым глубоким и умелым историком этого титана химической мысли.

Совершенно другая фигура рисуется нам в Ноддаке и в очень сходной с ним — его многолетней помощнице и жене.

Он сам едет за нужным материалом для анализов, он идет упорно, медленно, спокойно, своей дорогой; дисциплинированный ум отвечает жесткой дисциплине тела и духа; он просто, деловито, подобно коммерческой сделке, просит у нас материал для анализов, обещая за него произвести столько-то и столько-то т нчайших определений. И он точно выполняет свое обязательство и через год присылает в кратком письме тот замечательный анализ уральской платины, который открывает новые горизонты в геохимии этого элемента и в геохимии ряда редких металлов.

Таковы три фигуры современной геохимии Запада. Эти личности неотделимы от своих работ; в исследованиях отразились черты их характеров, и классические исследования этого тома принадлежат тем, кто заложил устои моста между общей химией и химией земных и космических процессов.

А. Е. Ферсман.

Ида и Вальтер НОДДАК[1]

Частота химических элементов[2]

(Die Naturwissenschaften. 18 Jahrg. H. 35, стр. 757, 1930)

Понятие „частоты“[3] химических элементов так же старо, как и само понятие об элементах. Раньше также делалось различие между частыми и редкими элементами и, например, редкость золота служила мерилом ценности. Но прежде чем понятие частоты могло быть выражено точным числом, потребовался невероятно большой химико-аналитический материал. Вместе с тем оказалось, что частота каждого элемента не есть случайная величина, но что она подчинена определенным, пока еще неизвестным законам. Было найдено, что легкие элементы встречаются чаще, чем тяжелые, далее, что элементы с четным порядковым номером более часты, чем с нечетным. Также и вся система, к которой относили частоту элементов, с течением времени получила более широкое толкование. Если раньше элементы разделялись на редкие или частые в зависимости от степени их добычи на различных участках Земли, так что, например, нахождение нового месторождения могло сделать элемент заметно более частым, то постепенно в рассматриваемую систему была вовлечена вся земная кора. Однако и эта последняя представляет собой лишь маленькую частичку всего земного шара, о внутреннем составе которого мы не имеем никаких числовых химических данных. Приблизительное представление о распределении отдельных элементов внутри Земли можно получить путем сравнения с анализами каменных и железных метеоритов. Эти анализы и спектроскопические исследования звезд дают вместе с тем картину распределения элементов во всей вселенной, так что мы на сегодняшний день очень хорошо осведомлены о количественном химическом составе звездной системы. На основании имеющихся исследований можно принять, что все элементы, которые мы находим на Земле, находятся также и на звездах; нам известна также часть элементов, наиболее часто встречающихся в метеоритах; мы знаем далее для некоторых элементов, что распределение их изотопов в метеоритах такое же, как и на Земле; но мы еще очень мало знаем об участии тяжелых элементов в строении Земли в целом.

---

[1] Перевод доклада тех же авторов в Химическом обществе в Стокгольме 2 мая 1934 г. (Svensk Kemisk Tidskrift XLVI, 1934) напечатан в „Успехах химии“, т. IV, вып. 2, стр. 284.

[2] Перевод Е. Костылевой.

[3] Немецкий термин Häufigkeit. Иногда вместо частоты применяют термин „распространенность“. А. Е. Ферсман ввел термин „кларк“ (см. Геохимия, т. I, стр., 130). *Прим. ред.*

Однако, этот вопрос имеет очень большое значение. С тех пор как учение о радиоактивности, о разложении ядра и открытие целых чисел атомных весов изотопов показало нам, что существует связь между атомами различных элементов, мы можем принять, что частота элементов во вселенной является вполне определенным свойством ядра. Если мы приветствуем, что Астон теперь начинает устанавливать для многих элементов, богатых изотопами, какую часть массы составляют отдельные компоненты, то мы не должны забывать, что только относительная частота изотопов элемента вместе с абсолютной частотой этого смешанного элемента дает частоту отдельных типов ядер. Только, когда мы владеем численными данными для этих частот, мы имеем твердую основу для представлений о происхождении и постоянстве химических элементов.

В дальнейшем мы изложим вкратце результаты исследований, которые мы произвели в течение 8 лет над распределением и частотами химических элементов. Эти работы начались в 1922 г.— с поисков отсутствующих элементов с порядковыми числами 43 и 75, о нахождении которых мы сообщали в 1925 г. в этом же журнале. Так как эти элементы находятся в минералах лишь в очень малых концентрациях, то мы должны были сильно обогатить их, чтобы произвести их физическое или химическое исследование. При этих обогащениях мы обнаружили ряд других редких элементов, заключенных в минералах в небольших количествах. Постепенно мы распространили наши исследования на очень многие элементы, чтобы получить сведения и об их частоте и распределении. Так как обычные химические методы определения неприменимы для многих элементов, находящихся лишь в очень малых концентрациях, — мы стремились выработать новые приемы для обогащения и определения ряда редких элементов, как, например, германия, галлия, индия, рутения и осмия, чтобы точно уловить их еще в концентрациях 10^{-8}—10^{-9}. При этом очень большую помощь нам оказали спектроскопия и главным образом рентгеноспектроскопия. Дуговые спектрограммы мы употребляли часто для отыскания малых количеств элементов по методу последних линий. Рентгеноспектрограммы с их в известной мере количественными данными служили в качестве реактива при изучении новых методов разделения, так как позволяли судить, насколько операция разделения принесла желаемый результат; далее мы применяли их для анализов продуктов обогащения, количества которых для химических анализов были слишком малы. Мы произвели за это время анализы около 1600 космических тел и земных минералов и ряд анализов искусственных смесей. При всех анализах внимание обращалось не на все элементы, а лишь на определенные группы элементов, но благодаря применению рентгеноспектроскопии целый ряд других элементов зафиксировался на фотографической пластинке. При анализах смесей мы старались, насколько возможно, определить весовым

путем все элементы, за исключением благородных газов и кратковременных элементов радиевой группы. Так как эти работы требовали много времени, то некоторые из анализов еще не закончены. Мы, однако, думаем, что уже полученные до сих пор результаты содержат целый ряд новых фактов.

Частота в земной коре

С практической точки зрения представляет интерес прежде всего частота элементов в доступной для нас земной коре, так как она является мерилом того количества каждого элемента, которое можно добыть. Надежными данными о распределении частот по элементам мы обязаны Кларку и Вашингтону,[1] которые из результатов многих тысяч анализов изверженных пород, проведенных в лаборатории Геологического Комитета Соединенных Штатов, дали среднее значение для частот многих элементов. В основу своих вычислений они положили толщину земли в 16 км, и так как, по данным Кларка, 95% этого слоя состоит из изверженных пород и 5% из осадочных, то состав земного шара в основном представлен средним составом изверженных пород. По данным Кларка и Вашинггона, земная кора представляет собою смесь силикатов алюминия, железа, магния, кальция, натрия и калия; все остальные элементы находятся лишь в небольших количествах. На основе вычислений этих обоих исследователей часто пробовали приблизительно определить частоты всех известных элементов в земной коре. Однако, такая оценка частоты элементов была в известной степени неправильна, вследствие склонности выводить частоты редких элементов, основываясь на местах их концентрации, что не имеет никакого статистического значения для оценки их общего количества и приводит часто к искаженной картине их действительной частоты.

Успехи в „искусстве" анализа приносили с течением времени все новые данные, особенно относительно сильно рассеянных редких элементов. Важным толчком к подобного рода исследованиям послужили работы В. М. Гольдшмидта,[2] который на основе своих представлений о замаскировании (Tarnung) редких элементов мог предсказать и частично доказать рассеянное распространение ряда редких атомов.

Таким образом наступило время, когда понадобилось внести некоторые исправления в существовавшие до сих пор таблицы частот элементов. Сюда относятся, по нашему мнению, прежде всего следующие элементы: скандий, цинк, галлий, германий, селен, рутений, родий, палладий, индий, теллур, осмий, иридий, платина и таллий. Тенденция этих исправлений направлена всегда в сто-

---

[1] Clarke a. Washington. The composition of the earth crust. U. S. Geol. Survey. Prof. Paper 127.

[2] V. M. Goldschmidt. Verteilungsgesetze der Elemente 1—8.

СИБИРСКАЯ

рону увеличения частот редких элементов; следует лишь добавить частоту мазурия и рения.

Для того чтобы иметь представление о частоте элементов в земной коре, мы смешали 110 распространенных изверженных пород из различных участков Земли и проанализировали смесь на наиболее обычные химические элементы. Для оценки отдельных частот мы использовали кроме того материал, который накопился при проведении наших 1600 минеральных анализов. Для более частых элементов мы получили цифры, которые близко стоят к цифрам Кларка и Вашингтона; частоты для целого ряда редких элементов наоборот сильно повысились. В таблице 1 мы даем частоты элементов в частях от общей массы. Графа 1 содержит порядковое число элементов, графа 2 — их символы, графа 3 — частоты элементов по Кларку и Вашингтону, по вычислениям Берга,[1] графа 4 — исправленные нами частоты.

В нижеследующем мы приводим краткое пояснение к этим новым цифрам:

Скандий. Из спектроскопических измерений Эбергарда (Eberhard) мы знаем, что скандий очень распространенный элемент. Мы нашли в смеси изверженных пород его частоту $=6.10^{-6}$.

Цинк. В химических анализах часто пропускаются малые количества цинка, так как его определение затруднено склонностью в кислых растворах выпадать вместе с медью в виде сульфида, затем летучестью окиси цинка и бесцветностью соединений цинка. Мы нашли содержание цинка в породах в среднем $= 2.10^{-4}$.

Галлий. Этот элемент маскируется главным образом алюминием, так что его нахождение в сульфидных минералах статистически не играет никакой роли. Принятая до сих пор его частота 1.10^{-9} слишком мала; в силикатах мы находили в среднем $Ga = 2.10^{-7}$.

Германий. Также и этот элемент более частый, чем до сих пор было принято. Он находится, как предсказал Менделеев, почти во всех силикатах, из которых вода еще не выщелочила окиси германия, и действительно в последние годы его находили неоднократно в некоторых силикатах.[2] Мы нашли вместо до сих пор установленной его частоты 3.10^{-11} содержание в земной коре $Ge = 1.10^{-6}$.

Селен сопровождает почти всегда серу в сернистых рудах. В среднем мы нашли отношение содержания серы: селену = 600 : 1. Из частоты серы 5.10^{-4} вычисляется частота $Se = 8.10^{-7}$.

Рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Частота этих элементов в земной коре определяется не

---

[1] Behrend u. Berg Chem. Geologie. Enke. 1927.
[2] См. J. Papish. Econ. Geol. 24,470 (1929).

ТАБЛИЦА 1

Частота элементов в земной коре

		По Вашингтону, Кларку (и Г. Бергу)	Измен. по новым определ. авторов			По Вашингтону, Кларку (и Г. Бергу)	Измен. по новым определ. авторов
1	H	$8{,}8 \cdot 10^{-3}$		35	Br	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	
2	He	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$		36	Kr	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	
3	Li	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$		37	Rb	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	
4	Be	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$		38	Sr	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	
5	B	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$		39	Y	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$	
6	C	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$		40	Zr	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	
7	N	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$		41	Nb	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$	
8	O	$4{,}942 \cdot 10^{-1}$		42	Mo	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	
9	F	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$		43	Ma	—	$1 \cdot 10^{-9}$
10	Ne	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$		44	Ru	$2{,}3 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-8}$
11	Na	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$		45	Rh	$9{,}0 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-8}$
12	Mg	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$		46	Pd	$8{,}5 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-8}$
13	Al	$7{,}51 \cdot 10^{-2}$		47	Ag	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$	
14	Si	$2{,}575 \cdot 10^{-1}$		48	Cd	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	
15	P	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$		49	In	$9{,}0 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
16	S	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$		50	Sn	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	
17	Cl	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$		51	Sb	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	
18	Ar	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$		52	Te	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$
19	K	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$		53	J	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$	
20	Ca	$3{,}39 \cdot 10^{-2}$		54	Xe	$2{,}4 \cdot 10^{-11}$	
21	Sc	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	55	Cs	$7{,}0 \cdot 10^{-7}$	
22	Ti	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$		56	Ba	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	
23	V	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$		57	La	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	
24	Cr	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$		58	Ce	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	
25	Mn	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$		59	Pr	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	
26	Fe	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$		60	Nd	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	
27	Co	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$		62	Sm	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	
28	Ni	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$		63	Eu	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	
29	Cu	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$		64	Gd	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	
30	Zn	$5{,}7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	65	Tb	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	
31	Ga	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	66	Dy	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	
32	Ge	$3{,}0 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-6}$	67	Ho	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	
33	As	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$		68	Er	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	
34	Se	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-7}$	69	Tu	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	

Продолжение табл. I

		По Вашингтону, Кларку (и Г. Бергу)	Измен. по новым определ. авторов			По Вашингтону, Кларку (и Г. Бергу)	Измен. по новым определ. авторов
70	Yb	$6{,}0\cdot10^{-6}$		78	Pt	$8{,}0\cdot10^{-11}$	
71	Cp	$1{,}4\cdot10^{-6}$		79	Au	$1{,}0\cdot10^{-9}$	
72	Hf	$2{,}0\cdot10^{-5}$		80	Hg	$2{,}7\cdot10^{-8}$	
73	Ta	$1{,}2\cdot10^{-8}$		81	Tl	$8{,}5\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{-7}$
74	W	$5{,}5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-9}$	82	Pb	$8{,}0\cdot10^{-6}$	
75	Re	—	$5\cdot10^{-8}$	83	Bi	$3{,}4\cdot10^{-8}$	
76	Os	$6{,}0\cdot10^{-12}$	$1\cdot10^{-8}$	90	Th	$2{,}5\cdot10^{-5}$	
77	Ir	$3{,}0\cdot10^{-12}$	$5\cdot10^{-8}$	92	U	$5{,}0\cdot10^{-8}$	

одним лишь нахождением их в редких платиновых рудах, как это часто принималось, так что найденные для них до сих пор значения частот слишком малы. Эти 6 металлов находятся в состоянии очень большой дисперсии во многих окисных и сульфидных минералах. Это уже неоднократно замечалось для палладия, который часто находится в сульфидных железных рудах, и для платины. Почти все оливины и продукты их разрушения содержат эти 6 платиновых металлов в концентрациях 10^{-8}—10^{-7}. В первичных магнитных колчеданах они содержатся в концентрациях 10^{-7}—10^{-6}.

Рутений, осмий и платину мы находим в хромистом железняке, рутений и осмий — иногда в молибденовом блеске. Родий и иридий скопляются иногда в никкелевых и кобальтовых рудах. Мы оцениваем содержание в земной коре рутения — в 5.10^{-8} (вместо $2.3 . 10^{-13}$), родия — в 1.10^{-8} (вместо 9.10^{-13}), палладия — в 5.10^{-8} (вместо $8, 5.10^{-13}$), осмия — в 5.10^{-8} (вместо 6.10^{-12}), иридия — в 1.10^{-8} (вместо 3.10^{-12}) и платины — в 5.10^{-8} (вместо 8.10^{-11}).

Индий. Этот элемент находится не только как спутник цинка в сульфидных рудах, на основании анализов которых определили его частоту и оценили в 9.10^{-9}, но в малых количествах он очень распространен также в окисных минералах, например, в хромистом железняке. Он часто значительно скопляется в минералах остаточной кристаллизации, особенно трехвалентных земель. Мы находим среднюю частоту $In = 1.10^{-7}$.

Теллур. Собственно теллуровые минералы очень редки, — они не дают никакого заключения о частоте этого элемента, которая до сих пор принималась $=6.10^{-10}$. Мы находили теллур в очень

многих сульфидах, особенно в сульфидах меди и молибдена, далее почти во всех селенсодержащих минералах. Частоту Te мы оцениваем в 1.10^{-8}.

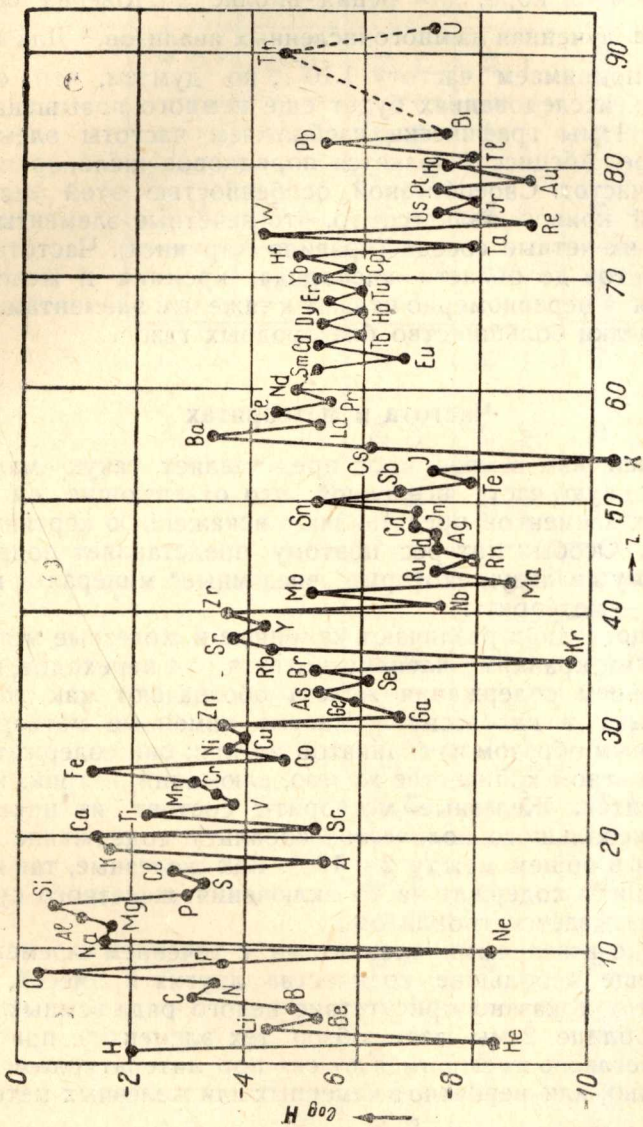


Рис. 1.

Таллий. Также и для таллия частота была определена слишком низкой, вследствие его очень сильной рассеянности. Он находится в небольших концентрациях в большинстве силикатов,

далее как постоянный спутник сульфидов железа, меди и цинка. Мы определили частоту таллия $=1.10^{-7}$ (вместо $8,5.10^{-10}$).

Рений и мазурий. Впервые приводятся частоты этих элементов в земной коре; для рения вполне достоверна частота $= 1.10^{-9}$, полученная из многочисленных анализов.[1] Для мазурия мы также принимаем частоту 1.10^{-9}, но думаем, что она при дальнейших исследованиях будет еще немного повышена.

На рис. 1 мы графически изображаем частоты элементов в земной коре. Абсциссой является порядковое число, ординатой — логарифм частот. Своеобразной особенностью этой весьма неправильной кривой является то, что нечетные элементы всегда реже, чем их четные соседи (правило Харкинса). Частоты у легких элементов до области кислорода, кремния и железа увеличиваются и неравномерно падают к тяжелым элементам. Исключительно редки большинство благородных газов.

Частота в метеоритах

Доступная нам земная кора представляет такую маленькую и обособленную часть вселенной, что отвечающие ей частоты химических элементов представляют искаженную картину частот вселенной. Особый интерес поэтому представляет подвергнуть химическому анализу некоторые „внеземные“ минералы, которые мы знаем, — метеориты.

Среди последних различают каменные и железные метеориты. Между этими крайними членами имеется ряд переходов, которые с возрастанием содержания железа обозначают как хондриты, мезосидериты и палласситы. Чистые каменные метеориты состоят главным образом из силикатов магния; они содержат вместе с тем в заметном количестве железо, алюминий, натрий, кальций, калий и титан. Железные метеориты состоят из никкелевого железа и небольшого количества кобальта; содержание никкеля колеблется в общем между 2 и 10%. Как железные, так и каменные метеориты содержат часто включения железного сульфида, который называется троилитом.

Наряду с названными элементами с течением времени были найдены еще небольшие количества других примесей, так что в метеоритах доказано присутствие целого ряда земных элементов.[2] В таблице 2 мы даем обзор тех элементов, присутствие которых, согласно имеющимся до сих пор литературным данным, или доказано, или вероятно в каменных или железных метеоритах.

---

[1] См. статью В. Ноддак — „Геохимия рения“ в настоящем сборнике, стр. 73. Там приведены цифровые данные о многочисленных месторождениях металлов группы платины.

[2] См. Cohen. Meteoritenkunde. 1901—1903. — V. M. Goldschmidt. Royal Inst. of Gr. Britain. Distribution of the Chemical Elements. 1929.

ТАБЛИЦА 2

Элементы, которые, согласно имеющимся до сих пор литературным данным, доказаны в каменных или железных метеоритах или присутствие которых вероятно

																1 H	2 He
3 —	4 —											5 —	6 C	7 —	8 O	9 —	10 —
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 —
19 K	20 Ca	21 —	22 Ti	23 —	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 —	31 —	32 Ge	33 As	34 —	35 —	36 —
37 —	38 —	39 —	40 —	41 —	42 Mo	43 —	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 —	49 —	50 Sn	51 —	52 —	53 —	54 —
55 —	56 —	57—71 —	72 —	73 —	74 —	75 —	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 —	81 —	82 —	83 —	84 —	85 —	86 —
87 —	88 Ra	89 —	90 Th	91 —	92 U												

В таблице мы даем под порядковым числом символы тех элементов, которые были известны в метеоритах; недоказанные элементы обозначены вместо символа чертой.

Как видно из таблицы периодическая система доказанных в метеоритах элементов имеет еще очень много пустых мест. Далее, данные содержания более редких составных частей сильно отклоняются друг от друга.

Нам казалось поэтому целесообразным, с одной стороны, отыскать отсутствующие там элементы, с другой, насколько возможно точно определить их количества. Конечно, было естественно наперед предположить, что при применении достаточного материала удастся и в метеоритах отыскать все известные на земле элементы.

При исследовании многочисленных каменных и железных метеоритов мы нашли действительно почти все земные элементы; при этом оказалось, что колеблется не только концентрация главных составных частей (кислорода, кремния, магния и железа—у каменных метеоритов, железа, никкеля и кобальта—у железных метеоритов), но что в сильной степени меняется также и содержание второстепенных составных частей. Чтобы определить среднюю частоту элементов в метеоритах, мы должны были таким же образом, как мы это делали при исследовании Земли, произвести средний анализ для возможно большего числа метеоритов. Так как у метеоритов различают три главные фазы, именно силикатную, железную и сульфидную, то мы поступали следующим образом.

Из 42 каменных метеоритов (различных мест падения), которые обнаруживали возможно меньшую степень выветривания, мы осторожно механически удаляли кору плавления, пока больше не замечалось никаких следов выветривания. Потом мы измельчали материал и магнитом удаляли никкелистое железо (хондры). Немагнитный силикат затем тонко измельчался и анализировался. Хондры исследовались отдельно.

Для анализа железной фазы были использованы 16 железных метеоритов. Также и они освобождались от наружной коры и измельчались в опилки. Все заметные включения силикатов и троилиты были при этом удалены.

Для анализа сульфидной фазы мы переработали троилитовые включения 5 больших железных метеоритов.

Анализы были распространены на все известные элементы, за исключением водорода, благородных газов и радиоактивных элементов с коротким периодом жизни. Сводка результатов приведена в таблице 3. Графа 1 содержит порядковые числа элементов, графа 2—их символы, графы 3, 4 и 5 дают средние частоты в каменных метеоритах, в железных метеоритах и в троилитах. Черта (—) показывает, что в этой фазе соответствующий элемент не исследовался. Знак (+) обозначает, что этот элемент был открыт спектроскопически, рентгеноспектро-

ТАБЛИЦА 3

Частота элементов в метеоритах

		Каменные	Железные	Троилит	H	$\frac{H}{A}\cdot 38$
1	H	—	—	—	—	—
2	He	—	—	—	—	—
3	Li	$5{,}0\cdot 10^{-6}$	—	—	$5{,}0\cdot 10^{-6}$	$2{,}7\cdot 10^{-5}$
4	Be	$1{,}0\cdot 10^{-5}$	+	—	$1{,}0\cdot 10^{-5}$	$4{,}2\cdot 10^{-5}$
5	B	0	+	—	—	—
6	C	$3{,}4\cdot 10^{-4}$	$3{,}9\cdot 10^{-4}$	—	$6{,}0\cdot 10^{-4}$	$1{,}9\cdot 10^{-3}$
7	N	0	$1{,}0\cdot 10^{-5}$	—	$6{,}8\cdot 10^{-6}$	$1{,}9\cdot 10^{-5}$
8	O	$4{,}204\cdot 10^{-1}$	—	—	$4{,}2\cdot 10^{-1}$	1,0
9	F	+	—	—	—	—
10	Ne	—	—	—	—	—
11	Na	$7{,}18\cdot 10^{-3}$	—	—	$7{,}2\cdot 10^{-3}$	$1{,}2\cdot 10^{-2}$
12	Mg	$1{,}590\cdot 10^{-1}$	$3{,}2\cdot 10^{-4}$	—	$1{,}6\cdot 10^{-1}$	$2{,}5\cdot 10^{-1}$
13	Al	$1{,}61\cdot 10^{-2}$	$4{,}0\cdot 10^{-5}$	—	$1{,}6\cdot 10^{-2}$	$2{,}4\cdot 10^{-2}$
14	Si	$2{,}143\cdot 10^{-1}$	$8{,}0\cdot 10^{-3}$	—	$2{,}2\cdot 10^{-1}$	$3{,}0\cdot 10^{-1}$
15	P	$5{,}06\cdot 10^{-4}$	$1{,}47\cdot 10^{-3}$	$3{,}05\cdot 10^{-3}$	$1{,}8\cdot 10^{-3}$	$2{,}2\cdot 10^{-3}$
16	S	$(2{,}01\cdot 10^{-2})$	$3{,}6\cdot 10^{-4}$	$3{,}43\cdot 10^{-1}$	$3{,}4\cdot 10^{-2}$	$4{,}0\cdot 10^{-2}$
17	Cl	$9{,}04\cdot 10^{-4}$	—	—	$9{,}0\cdot 10^{-4}$	$1{,}0\cdot 10^{-3}$
18	Ar	—	—	—	—	—
19	K	$2{,}63\cdot 10^{-3}$	—	—	$2{,}6\cdot 10^{-3}$	$2{,}6\cdot 10^{-3}$
20	Ca	$1{,}92\cdot 10^{-2}$	$5{,}0\cdot 10^{-4}$	—	$2{,}0\cdot 10^{-2}$	$1{,}9\cdot 10^{-2}$
21	Sc	$1{,}1\cdot 10^{-4}$	+	—	$1{,}1\cdot 10^{-4}$	$9{,}5\cdot 10^{-5}$
22	Ti	$2{,}10\cdot 10^{-3}$	$4{,}0\cdot 10^{-5}$	—	$2{,}1\cdot 10^{-3}$	$1{,}7\cdot 10^{-3}$
23	V	$3{,}0\cdot 10^{-4}$	$6{,}2\cdot 10^{-6}$	$4{,}5\cdot 10^{-5}$	$3{,}0\cdot 10^{-4}$	$2{,}3\cdot 10^{-4}$
24	Cr	$5{,}0\cdot 10^{-3}$	$2{,}4\cdot 10^{-4}$	$1{,}20\cdot 10^{-3}$	$5{,}3\cdot 10^{-3}$	$4{,}0\cdot 10^{-3}$
25	Mn	$2{,}05\cdot 10^{-3}$	$3{,}0\cdot 10^{-4}$	$4{,}6\cdot 10^{-4}$	$2{,}3\cdot 10^{-3}$	$1{,}6\cdot 10^{-3}$
26	Fe	$1{,}276\cdot 10^{-1}$	$9{,}02\cdot 10^{-1}$	$6{,}11\cdot 10^{-1}$	$8{,}6\cdot 10^{-1}$	$5{,}9\cdot 10^{-1}$
27	Co	$1{,}81\cdot 10^{-4}$	$5{,}47\cdot 10^{-3}$	$2{,}08\cdot 10^{-3}$	$4{,}1\cdot 10^{-3}$	$2{,}7\cdot 10^{-3}$
28	Ni	$2{,}01\cdot 10^{-3}$	$8{,}46\cdot 10^{-2}$	$2{,}88\cdot 10^{-2}$	$6{,}3\cdot 10^{-2}$	$4{,}2\cdot 10^{-2}$
29	Cu	$1{,}55\cdot 10^{-6}$	$3{,}05\cdot 10^{-4}$	$4{,}20\cdot 10^{-3}$	$6{,}3\cdot 10^{-4}$	$3{,}9\cdot 10^{-4}$
30	Zn	$3{,}40\cdot 10^{-6}$	$1{,}15\cdot 10^{-4}$	$1{,}53\cdot 10^{-3}$	$2{,}3\cdot 10^{-4}$	$1{,}3\cdot 10^{-4}$
31	Ga	+	$1{,}3\cdot 10^{-5}$	+	$9{,}0\cdot 10^{-6}$	$5{,}0\cdot 10^{-6}$
32	Ge	$3{,}3\cdot 10^{-5}$	$2{,}36\cdot 10^{-4}$	$1{,}15\cdot 10^{-3}$	$3{,}1\cdot 10^{-4}$	$1{,}7\cdot 10^{-4}$
33	As	$2{,}0\cdot 10^{-5}$	$3{,}6\cdot 10^{-4}$	$1{,}02\cdot 10^{-3}$	$3{,}7\cdot 10^{-4}$	$1{,}9\cdot 10^{-4}$
34	Se	+	+	$8{,}4\cdot 10^{-4}$	$8{,}4\cdot 10^{-5}$	$4{,}2\cdot 10^{-5}$

Продолжение табл. 3

		Каменные	Железные	Троилит	H	$\frac{H}{A}\cdot 38$
35	Br	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	—	—	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	$5{,}0\cdot 10^{-7}$
36	Kr	—	—	—	—	—
37	Rb	$4{,}5\cdot 10^{-6}$	0	0	$4{,}5\cdot 10^{-6}$	$2{,}0\cdot 10^{-6}$
38	Sr	$7{,}2\cdot 10^{-5}$	+	—	$7{,}2\cdot 10^{-5}$	$3{,}2\cdot 10^{-5}$
39	Y	$3{,}4\cdot 10^{-5}$	+	—	$3{,}4\cdot 10^{-5}$	$1{,}5\cdot 10^{-5}$
40	Zr	$1{,}0\cdot 10^{-4}$	$8{,}0\cdot 10^{-6}$	—	$1{,}0\cdot 10^{-4}$	$4{,}2\cdot 10^{-5}$
41	Nb	$2{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	—	$2{,}7\cdot 10^{-6}$	$1{,}1\cdot 10^{-6}$
42	Mo	$2{,}5\cdot 10^{-6}$	$1{,}66\cdot 10^{-5}$	$1{,}10\cdot 10^{-5}$	$1{,}5\cdot 10^{-5}$	$6{,}0\cdot 10^{-6}$
43	Ma	—	+	+	—	—
44	Ru	0	$2{,}39\cdot 10^{-5}$	$4{,}20\cdot 10^{-6}$	$1{,}6\cdot 10^{-5}$	$6{,}1\cdot 10^{-6}$
45	Rh	0	$5{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	$3{,}5\cdot 10^{-6}$	$1{,}3\cdot 10^{-6}$
46	Pd	0	$1{,}9\cdot 10^{-5}$	$4{,}5\cdot 10^{-6}$	$1{,}3\cdot 10^{-5}$	$4{,}6\cdot 10^{-6}$
47	Ag	0	$3{,}2\cdot 10^{-6}$	$2{,}1\cdot 10^{-5}$	$4{,}3\cdot 10^{-6}$	$1{,}5\cdot 10^{-6}$
48	Cd	—	$8{,}0\cdot 10^{-6}$	$3{,}0\cdot 10^{-5}$	$8{,}4\cdot 10^{-6}$	$2{,}9\cdot 10^{-6}$
49	In	—	+	$8{,}0\cdot 10^{-7}$	$8{,}0\cdot 10^{-8}$	$2{,}7\cdot 10^{-8}$
50	Sn	$4{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}02\cdot 10^{-4}$	$1{,}61\cdot 10^{-3}$	$2{,}3\cdot 10^{-4}$	$7{,}3\cdot 10^{-5}$
51	Sb	$1{,}0\cdot 10^{-7}$	$2{,}0\cdot 10^{-6}$	$7{,}8\cdot 10^{-6}$	$2{,}3\cdot 10^{-6}$	$7{,}3\cdot 10^{-7}$
52	Te	—	—	$1{,}7\cdot 10^{-5}$	$1{,}7\cdot 10^{-6}$	$5{,}0\cdot 10^{-7}$
53	J	+	—	—	—	—
54	Xe	—	—	—	—	—
55	Cs	$1{,}0\cdot 10^{-7}$	—	—	$1{,}0\cdot 10^{-7}$	$2{,}9\cdot 10^{-8}$
56	Ba	$2{,}0\cdot 10^{-5}$	+	—	$2{,}0\cdot 10^{-5}$	$5{,}6\cdot 10^{-6}$
57	La	+	—	—	—	—
58	Ce	$4{,}0\cdot 10^{-6}$	+	—	$4{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}1\cdot 10^{-6}$
59	Pr	+	—	—	—	—
60	Nd	$3{,}0\cdot 10^{-6}$	—	—	$3{,}0\cdot 10^{-6}$	$7{,}9\cdot 10^{-7}$
62	Sm	$3{,}0\cdot 10^{-6}$	—	—	$3{,}0\cdot 10^{-6}$	$7{,}7\cdot 10^{-7}$
63	Eu	+	—	—	—	—
64	Gd	+	÷	—	—	—
65	Tb	+	—	—	—	—
66	Dy	+	—	—	—	—
67	Ho	+	—	—	—	—
68	Er	+	—	—	—	—
69	Tu	+	—	—	—	—

Продолжение табл. 3

		Каменные	Железные	Троилит	H	$\frac{H}{A}\cdot 38$
70	Yb	+	—	—	—	—
71	Cp	+	—	—	—	—
72	Hf	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	+	—	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	$2{,}1\cdot 10^{-7}$
73	Ta	$7{,}0\cdot 10^{-7}$	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	—	$1{,}4\cdot 10^{-6}$	$3{,}0\cdot 10^{-7}$
74	W	$1{,}8\cdot 10^{-5}$	$8{,}1\cdot 10^{-6}$	÷	$2{,}3\cdot 10^{-5}$	$4{,}7\cdot 10^{-6}$
75	Re	$8{,}0\cdot 10^{-10}$	$8{,}2\cdot 10^{-9}$	$1{,}0\cdot 10^{-9}$	$6{,}5\cdot 10^{-9}$	$1{,}3\cdot 10^{-9}$
76	Os	—	$8{,}8\cdot 10^{-6}$	$1{,}0\cdot 10^{-5}$	$7{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}4\cdot 10^{-6}$
77	Ir	0	$2{,}3\cdot 10^{-6}$	$5{,}0\cdot 10^{-7}$	$1{,}6\cdot 10^{-6}$	$3{,}2\cdot 10^{-7}$
78	Pt	$8{,}3\cdot 10^{-8}$	$1{,}77\cdot 10^{-5}$	$3{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}2\cdot 10^{-5}$	$2{,}3\cdot 10^{-6}$
79	Au	0	$1{,}4\cdot 10^{-6}$	$4{,}5\cdot 10^{-7}$	$1{,}0\cdot 10^{-6}$	$1{,}9\cdot 10^{-7}$
80	Hg	—	—	+	—	—
81	Ti	—	+	$3{,}0\cdot 10^{-7}$	$3{,}0\cdot 10^{-8}$	$5{,}6\cdot 10^{-9}$
82	Pb	$5{,}0\cdot 10^{-6}$	$5{,}3\cdot 10^{-5}$	$7{,}1\cdot 10^{-4}$	$1{,}12\cdot 10^{-4}$	$2{,}1\cdot 10^{-5}$
83	Bi	—	$5{,}0\cdot 10^{-7}$	$2{,}0\cdot 10^{-6}$	$5{,}4\cdot 10^{-7}$	$1{,}0\cdot 10^{-7}$
90	Th	$2{,}0\cdot 10^{-6}$	+	—	$2{,}0\cdot 10^{-6}$	$3{,}3\cdot 10^{-7}$
92	U	÷	+	—	—	—

скопически или с помощью химических реакций, но что количественного его определения — сделано не было. Графы 6 и 7 будут пояснены ниже (см. стр. 19).

К таблице следует еще добавить, что числа имеют различную степень точности, зависящую от различных методов анализа.

Каменные метеориты имеют состав, аналогичный таковому для земной коры. При сравнении графы 3 таблицы 3 с графами 3—4 таблицы 1 видно, что в земной коре элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий, кальций, стронций, барий, алюминий, галлий, лантан до кассиопея, титан, торий, фосфор, сера, хлор, бром, медь, и цинк по сравнению с каменными метеоритами являются обогащенными. Зато каменные метеориты содержат больше магния, скандия, хрома, марганца, железа, кобальта и никкеля, чем в земной коре. Если сделать весьма вероятное предположение, что силикатная оболочка Земли имеет в среднем тот же состав, что и каменные метеориты, то из наших исследований следует, что первая названная группа элементов (от Li до Zn), которая скопилась на доступной нам земной поверхности, в глубине земной силикатной оболочки должна быть реже; наоборот, содержание элементов второй названной группы должно с глубиной силикатного слоя возрастать. Это заключение хорошо согласуется с нашим взглядом относительно строения нашей

101607.

земной оболочки.[1] В одной из последующих работ мы укажем на некоторые другие геохимические выводы.

Железные метеориты содержат, как показывает таблица, кроме железа, никкеля, кобальта, как побочные составные части, преимущественно такие элементы, которые обозначаются как сидерофильные. Заслуживает внимания и является новым то, что в них находят ряд литофильных элементов, как бериллий, магний, кальций, стронций, барий, титан, цирконий, гафний, торий, ниобий и тантал и что концентрации их частично сходны с таковыми в каменных метеоритах.

Это обстоятельство показывает, что метеориты не должны рассматриваться как обломки одного большого мирового тела, так как в таком теле при охлаждении вышеназванные литофильные элементы должны были бы, как и в Земле, войти в силикатную оболочку. Скорее получается впечатление, что метеориты конденсировались отдельно друг от друга при образовании солнечной системы.[2]

Троилитовая фаза содержит по преимуществу халькофильные элементы. Коэффициенты распределения между сульфидами и железом, которые получаются путем деления частот в этих обеих фазах, частично хорошо совпадают с коэффициентами распределения, полученными в лаборатории из опытов плавления.

Сравнение состава троилита с результатами среднего значения анализа (здесь не приводимого) первичных „земных" сульфидов показало нам, что между обоими сульфидами (аналогично как и между силикатами земной поверхности и каменных метеоритов) также имеется большое сходство, только средний земной сульфид содержит благородных металлов — рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины, серебра и золота — приблизительно в 3—10 раз меньше, чем троилит. Это наблюдение можно объяснить, если принять, согласно современным геохимическим представлениям, что сульфидные образования Земли при ее остывании выделялись из магмы и таким образом извлекали связанную с ними часть благородных металлов из силикатного раствора, бедного этими металлами (ср. табл. 2, графу 3—4), тогда как метеорные троилиты извлекали благородные металлы из более богатой железной среды (ср. табл. 3 столбец 4).

При желании из данных таблицы 3 вычислить общие частоты элементов для метеоритов, встретится ряд затруднений, так как нельзя дать однозначного отношения между каменными и железными метеоритами и троилитами. Если сравнить, например, в коллекциях наличие имеющихся каменных и железных метеоритов, то оказывается, что число случаев падения на Землю тех и других приблизительно одинаковое, но общая масса имею-

---

[1] V. M. Goldschmidt. Verteilungsgesetze 11. Oslo, 1924.

[2] В настоящее время производятся опыты для выяснения, конденсируются ли из газовой смеси, содержащей химические элементы в пропорции, свойственной метеоритам, твердые тела состава метеоритов.

щегося в коллекциях железа гораздо больше, чем таковая камня. Непосредственно же наблюдается больше случаев падения каменных метеоритов, чем железных.

Чтобы получить средний удельный вес метеоритов из уд. весов каменных метеоритов (3,3) и железных метеоритов (7,8) мы рассуждаем следующим образом.

Метеориты представляют собою самостоятельные маленькие мировые тела, орбиты которых вокруг солнца лежат в области 4-х внутренних планет. Для плотностей этих 4-х планет и Луны вычисляются следующие значения:

Меркурий	= 5,7	Луна	= 3,32
Венера	= 4,6	Марс	= 4,1
Земля	= 5,56		

По плотности можно эти 5 космических тел приравнять к метеоритам. Меркурий, Венера и Земля имеют несомненно относительно большое железное ядро, Марс можно отнести к хондритам, а Луна является почти не содержащим железа каменным метеоритом. Если вычислить, принимая во внимание массы, среднюю плотность этих 5 мировых тел, то получается значение 5,1. Так как эти 5 тел являются наибольшими массами внутрипланетного пространства нашей солнечной системы, то мы примем, что цифра 5,1 есть также и средняя плотность метеоритов.

Еще труднее оценить количество троилитов (d = 4,8). Для каменных метеоритов дается среднее содержание троилитов в 5% (мы нашли 5,5%), в то время как содержание троилитов в железных метеоритах очень сильно колеблется. Мы предварительно примем, что троилитовая фаза принимает участие в количестве 5,5% в построении всей совокупности метеоритов.

Из плотностей 3 фаз и найденной средней плотности 5,1 вычисляется каменная часть в 56,3%, железная в 38,2% или, если количество каменной части принять за единицу, то отношение камня к железу и к сульфиду = 1 : 0,68 : 0,098.

Для вычисления средней частоты элементов во всей совокупности метеоритов мы умножали цифры частот графы 4 в таблице 3 на 0,68, графы 5 — на 0,1 и складывали полученные таким образом для каждого элемента значения для 3 частот: каменного метеорита, железного и троилита. Так получилась графа 6 (табл. 3), которая дает средние относительные частоты (H) элементов в метеоритах.

До сих пор мы вычисляли всегда частоту масс элементов. Но так как для теоретических соображений может быть лучше работать с атомными частотами элементов, то в столбце 7 (табл. 3) мы дали эти частоты, получив их делением массовых частот отдельных элементов на их атомный вес и приняв атомную частоту кислорода за 1. На рис. 2 дано распределение частот элементов в метеоритах. Абсциссой является порядковое число, ординатой — логарифм атомной частоты, взятый из графы 7 табл. 3.

Так как до сих пор мы не для всех элементов установили количественно их частоты в метеоритах, то предварительно мы определяем для элементов — бора, фтора, иода, лантана, празеодима

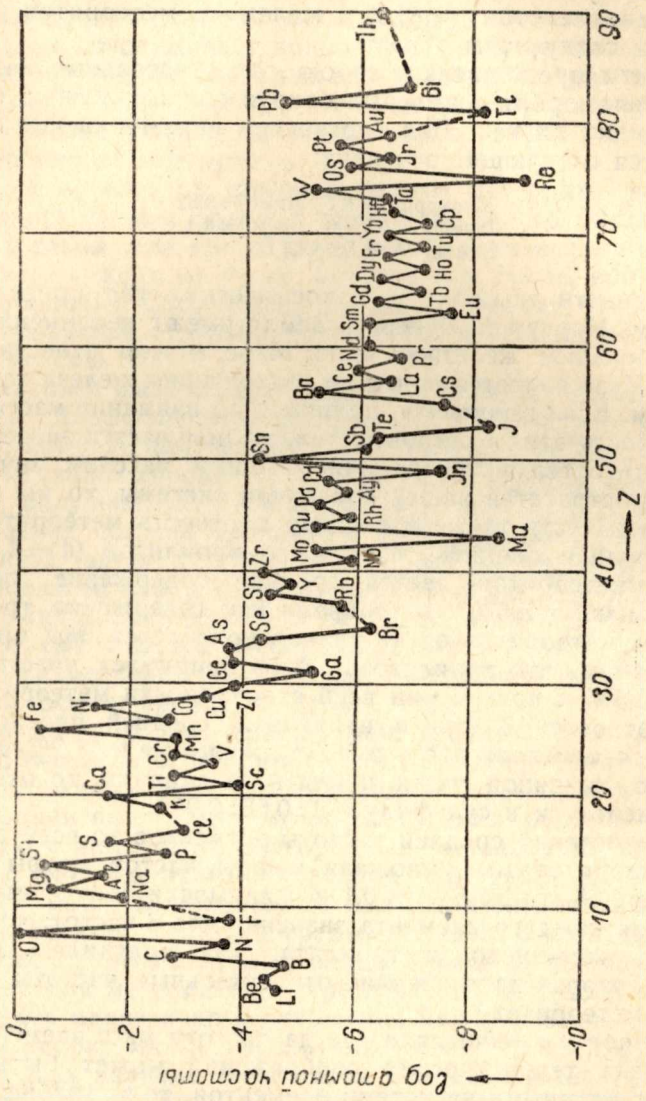


Рис. 2.

и европия до кассиопея их частоты в метеоритах из данных в земной коре. Кривая дает наглядную картину распределения частот элементов. В общем частоты растут от наиболее легких элементов до кислорода и падают затем постепенно к более тяжелым. На этот ход кривой накладывается функция короткого

периода, своеобразие которой выражается правилом Харкинса. Но более поразительна вторая периодическая функция. Из рис. 2 видно, что, за исключением кислорода и железа, элементы — кремний, олово, свинец — образуют ясные максимумы, тогда как элементы — скандий, галлий, индий, таллий и далее хлор, бром, иод, мазурий, рений — дают ясно выраженные минимумы (в этих фактах ничего не меняется, если мы примем несколько иное отношение между каменными, железными метеоритами и троилитом, чем мы это делали до сих пор). Мы имеем здесь перед собой новую неожиданную периодичность, которая напоминает периоды естественной системы элементов. Особенно плавный ход кривой обнаруживается у элементов от церия до кассиопея, так что даже короткие и длинные периоды системы отражаются в частотах.

Если представить себе ядро химических элементов построенным из простых единиц, протонов, электронов, то функции частот элементов выводятся из вероятности их образования и устойчивости. Периодичность частот говорит за то, что ядро имеет структуру, напоминающую строение электронной оболочки. [1]

Для решения этой задачи нужно было бы вычислять не атомные частоты, но частоты ядер отдельных изотопов. Но так как число отдельных изотопов в настоящее время постоянно растет и для распределения отдельных компонентов многоизотопных элементов имеется лишь немного измерений, — то мы не будем далее останавливаться на этом вопросе.

Твердо установленные частоты элементов в метеоритах применимы, как мы это видим, для области четырех внутренних планет нашей солнечной системы. В настоящее время еще невозможно переносить эти данные количественно на всю солнечную систему. Главную массу этой системы (99,87%) представляет само солнце. В его хромосфере и его фотосфере до сих пор спектроскопически доказано — или можно считать присутствие их вероятным — 64 элемента. Отсутствующими являются главным образом металлоиды, спектры которых мало характерны, как фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, фтор, хлор, бром, иод, сера и селен. Замечательно, что за исключением гелия не могло быть доказано присутствие благородных газов и что отсутствует ртуть. О недрах солнца мы ничего не знаем. Также мало мы знаем и о химической природе четырех наружных планет. Их небольшая плотность (Юпитер = 1,3) и их сплющенность говорят за то, что они все имеют относительно маленькие твердые ядра и объемистые атмосферы. Можно принять, что при образовании солнечной системы имеет место фракционирование элементов, так что в наружных областях системы находится меньше железа, но больше благородных газов.

---

[1] На это же указывает периодичность части упаковочного эффекта. См. St. Meyer. Mitt. Inst. Radiumforschung. Wien, 431 (1929).

Если мы перейдем от нашей солнечной системы к другим звездным системам, то мы найдем много звезд, которые по спектроскопическим данным имеют такое же строение, как и солнце. В них было найдено большинство элементов солнечной атмосферы и даже установлена вероятность применимости к ним правила Харкинса.[1]

Для нашей солнечной системы и для солнечных систем в аналогичной стадии развития частота распределения, как мы принимаем, дается кривой, представленной на рис. 2, при чем должны еще быть добавлены данные для благородных газов; абсолютные же частоты группы железа, кобальта и никкеля должны были бы быть определены точнее.

Многие звезды спектроскопически, однако, обнаруживают совсем другой состав: в них находят преимущественно водород и гелий, в то время как все остальные элементы отступают на задний план. Для таких систем кривая частоты химических элементов должна быть другая, чем описанная.

Вероятно в будущем форма функции частот элементов в звездной системе должна будет быть определена однозначно, в зависимости от стадии развития данной системы.

---

[1] C. H. Payne. Proc. nat. Acad. Sci. Wash. 11,192 (1924).

В. И. Вернадский

Радиоактивность и новые проблемы геологии[1]

[Zeitschrift für Elektrochemie, B. 38, № 8a, 519 (1932)][2]

1. Предварительные замечания

Успехи учения о радиоактивности, новые важные явления, которые были найдены в этой области, и еще более — глубокое взаимодействие в ней теоретических идей и точнейшей экспериментальной техники приобрели в последнее время большое значение для геологии. Под этим влиянием возникли новые важные геологические проблемы. Разрешение этих проблем, мне думается, принесет в ближайшее время глубокое изменение повседневной геологической работы и чрезвычайное расширение геологических знаний.

В области этих проблем в геологии, однако, в противоположность учению о радиоактивности, недостаточно эмпирических фактов, а господствуют теории и гипотезы. Фактический материал не только недостаточен, он случаен и часто мало точен.

В этом докладе я хочу вкратце, оставаясь на эмпирической почве и стремясь к количественному учету явлений, дать представление о состоянии наших знаний в области трех больших основных геологических проблем, которые выступают теперь, мне кажется, на первый план.

Эти проблемы следующие:

1. Геохимия свинца.
2. Радиоактивное определение геологического времени и
3. Радиоактивная геологическая карта.

2. К геохимии свинца

Свинец в земной коре различен и известен в нескольких смесях разных изотопов, — обладает разным атомным весом. Эти смеси изотопов, повидимому, стоят в тесной связи с геологической историей его атомов. Это эмпирическое обобщение,[3]

---

[1] Доклад, сделанный в Мюнстере в мае 1932 года на заседании Германского Бунзеновского Общества. Перевод с немецкого С. Г. Цейтлин.

[2] Сохраняя текст доклада по возможности неизменным, автор ввел в него самые необходимые изменения. В таком виде текст отвечает 1934, а не 1932 году.

[3] О понятии эмпирического обобщения см. В. Вернадский. Биосфера. НХТИ Ленинград. 1926, стр. 19.

однако, не принимается[1] радиологами и, действительно, не может считаться пока строго доказанным. Но не доказано также и противоположное представление — о независимости атомного веса „обычного“ свинца от сейчас идущих геологических процессов, как это часто принимается радиологами и физиками.

Противоречие должно быть разрешено; должны быть систематически сделаны новые определения атомного веса обычного свинца. Взятый для этого свинец должен быть точно геологически определен, т. е. прежде всего нужно определить его атомный вес из всех существующих, различных типов первичных свинцовых месторождений.

Большинство имеющихся до сих пор определений атомного веса обычного свинца были выполнены на случайном материале, не считаясь с природным нахождением свинца;[2] они не могут иметь того значения, которое им часто приписывается. В большинстве случаев они принадлежат к одному и тому же типу месторождений свинца.

Можно по меньшей мере различить девять различных первичных типов месторождений свинца:

1) свинец из минеральных жил (часто полиметаллические минеральные жилы);

2) свинец из метасоматических месторождений;

3) свинец из контактовых месторождений;

4) и 5) свинец из массивных плутонических и вулканических пород;

6) свинец из организмов и органогенных минералов и пород;

7) и 8) свинец из урановых (или актиниевых) и ториевых минералов и из их рассеянных атомов;

9) свинец из вулканических минералов (возгоны).

Другая группа свинцовых месторождений принадлежит к их вторичным типам. Это — новообразования в биосфере и в стратисфере, вызванные химическими процессами, при которых никогда не может произойти изменение свинцовой смеси изотопов. Только в биогеохимических процессах, быть может, возможно такое изменение;[3] оно же наблюдается при миграции атомов радиоактивных свинцов.

В россыпях и в обломочных горных породах встречаются одновременно скопления свинцовых соединений обеих групп различных типов месторождений с различными смесями изотопов.

Не содержащие обычного свинца — вторичные свинцовые минералы — могут также образовываться во вторичных месторо-

---

[1] Напр., G. v. Hevesy u. F. Paneth. Lehrbuch d. Radioaktivität. 2 изд. стр. 142 и 258 (1931). The Age of the Earth. Bulletin of the Nation. Research Counc. № 80, W. (1931).

[2] A. Holmes, ib. 1931, 218; Landolt-Börnstein. Tabellen 1 и 2. Ergänzungsband (1931).

[3] В. Вернадский. Доклады Академии Наук. Лгр. 1926, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 131 (1930).

ждениях, как это, например, известно для месторождений урановых минералов. Там (Чинколобве, Конго) наблюдают псевдоморфозы по первичным урановым минералам, которые состоят из уранового свинца.[1] Очень характерно, что в первичных свинцовых минералах не находят таких чистых изотопов,—но всегда различные смеси изотопов свинца.

„Обычный" свинец (атомный вес 207,2) характерен для минеральных жил и возможно,—для метасоматических месторождений. Полагают, что такой же свинец находится в контактовых месторождениях. Но для этих последних не определен атомный вес свинца; происхождение этого свинца неясно (см. вышеуказанную таблицу).

Свинец урановых и ториевых минералов совершенно отличен от обычного свинца и изменяет с течением геологического времени свой атомный вес. Определения атомного веса колеблются между 206,06, и 207, 90.[2]

Для вулканических минералов (возгоны), к сожалению, сделано только одно определение атомного веса котуннита $PbCl_2$) извержения 1906 г. с Везувия. Его атомный вес равен 207, 05.[3] Так как этот котуннит содержит радиоактивные элементы RaD, RaE, RaF,[4] то его низкий атомный вес указывает на обогащение его легкими изотопами (неизвестные изотопы свинца, урановый свинец?).

А. Холмс[5] высказал гипотезу, что свинец котуннита указывает на другой состав свинца в массивных горных породах по сравнению с обыкновенным свинцом. В этой гипотезе наиболее важным является, повидимому, правильное из нее следствие, что большая часть свинца нашей планеты отличается от „обычного" свинца,[6] но связь этого явления с колебанием веса котуннита не доказана и сомнительна, ибо свинец массивных горных пород может иметь двоякое происхождение:

1. Он может отвечать остатку первоначального свинца магмы, который остался в горных породах после того, как большая часть свинца выделилась в виде летучих и легко растворимых соединений. Наоборот, „обычный" свинец в минеральных жилах и в контактах соответствует свинцу, который выделился из

---

[1] W. Vernadsky et Chamie. Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1726 (1924); R. von Aubel, ib. 185, 586 (1927); W. Vernadsky. Les problèmes de la radiogeologie., P. 1934 (Hermann).

[2] A. Kovařik. Bull. theNation. Res. Counc. of Nation. Acad. of Sciences of Washington. W. 1931, 34.

[3] A. Piutti e D. Migliacci. Atti R. Accad. Science Torino (2) 32 R, 470 (1923); между 207, 025 и 207, 079.

[4] F. Zambonini. Atti Accad. Science Torino 16, 1 R, 975 (1907); A. Rossi, ib. 16, 2R. 631 (1907) F. Zambonini, Mineralogia Vesuviana Nap., 1910, 48.

[5] A. Holmes. Nature 124, 477 (1929); Bull. Nation. Res. Counc. 80 W., 231 (1931).

[6] A. Holmes. Nature 1931, 1039 (1928); принимает атомный вес этого свинца = 207, 17 до 207, 18.

водных растворов в эпоху остывания магмы и образования горных пород — вышел из нее с водяными парами.

2. Он может быть новым продуктом радиоактивного распада атомов урана и тория или других неизвестных; он образуется в твердых горных породах, а не входит в состав жидкой магмы. В магме этот свинец не существовал, — это новое образование, создавшееся после затвердевания.

Форма, в которой находится свинец в массивных горных породах, также точно неизвестна, только небольшая часть его атомов концентрируется в химических соединениях (например, изредка в галените). В изоморфных смесях, в кристаллических решетках первичных минералов горных пород свинец пока не доказан. Большая часть его атомов, повидимому, находится в рассеянном состоянии.[1] Такое состояние характерно для всех элементов, образующихся благодаря радиоактивному распаду. Но в рассеянном состоянии элементы могут скопляться в двух совершенно различных формах: 1) они могут находиться в самом твердом веществе; атомы свинца, образующиеся при радиоактивном распаде, накопляются тогда недалеко от урановых и ториевых минералов или от их рассеянных атомов; 2) они находятся в водных растворах, которые на подобие тончайшей губки проникают все твердые тела, все твердые вещества земной коры.[2]

Необходимо здесь сказать несколько слов об этом втором случае, так как такие процессы при явлениях миграции элементов, повидимому, играют большую роль. Растворы, которые образуют такую водную волосную губку, существующую во всех твердых телах земной материи, будут оставаться в постоянной связи — в равновесии — с капельножидкими или с газообразными водными массами окружающей породу среды. Затем при определенных условиях может происходить обмен между элементами волосных растворов и вод среды. Такой обмен может проявляться в грандиозных природных явлениях. В другом, общем с проф. В. Хлопиным докладе я еще раз вернусь к этому вопросу.[3] Здесь достаточно привести только два примера.

Согласно опытам К. Бэлэй (1931), свинец сильно выщелачивается из урановых минералов водными растворами, содержащими NaCl.[4]

Экспериментальные исследования, проведенные В. Комлевым (1931) в нашем Радиевом Институте, показывают, что радий из массивных горных пород, например из измельченного гранита, в значительном количестве выщелачивается водными растворами, содержащими $BaCl_2$.[5] В обоих этих случаях, надо думать, должно

---

[1] В. Вернадский. Очерки геохимии, 4 изд. Л. 1934 (см. предм. указ.).

[2] В. Вернадский. Доклады Акад. Наук. Ленинград 1929, 319.

[3] V. Chlopin u. W. Vernadsky. Zeitschr. f. Elektrochemie, № 8a, стр. 5—28 (1932).

[4] A. Holmes. Bull. of the Nation. Res. Counc. 80 W. 1931, стр. 238, 431.

[5] Труды Гос. Радиевого Института. 2. Л. 1932.

быть взаимодействие между волосными растворами минерала или гранита и водным раствором внешней среды.

Атомный вес свинца, выделенного из организмов или из органогенных минералов и пород, был определен только в одном случае, — в кольме (битуминозный уголь) из Швеции. Этот атомный вес есть один из самых низких для свинца, до сих пор найденных. По Бакстеру и А. Блиссу (1930),[1] его атомный вес равен 206,01.[2] Результат был совсем неожиданный. Этот свинец рассматривали обыкновенно как вторичный, полученный из урана свинец, который организмы получали в конечном итоге из водных растворов биосферы. Продолжительность жизни организмов слишком коротка, чтобы можно было говорить о новых образованиях свинца в организме при радиоактивном процессе при их жизни. Но пока строго не доказана невозможность отбора живым организмом различных уранов (и свинцов) из изотопических смесей (атомных весов), этому свинцу нельзя теоретически приписывать атомный вес „обычного" уранового свинца.[2] Крайне необходимы новые определения атомного веса свинца в органогенных минералах и в организмах.

До сих пор в земной коре (и специально в биосфере) известны различные смеси следующих изотопов свинца:

203 [3]	209
204 [4]	+ 210 — RaD
205 [3]	+ 211 — AcB
+ 206 — урановый свинец RaG	+ 212 — ThB
+ 207 — актиниевый свинец? AcD?	+ 214 — RaB
+ 208 — ториевый свинец ThD	207,2 — обычный свинец

Последние три тяжелых изотопа свинца (тяжелее чем 210) очень недолговечны. Продолжительность их жизни не превышает 10,6 часов. Но они существуют везде, где находится радон, торон и актинон. А эти элементы проникают в рассеянном состоянии всю земную кору. Эти изотопы свинца никогда не образуют практически весомых масс.

RaD находится уже в весомых массах, так как время его полураспада составляет 22 года.

В таблице крестиком обозначены те изотопы свинца, которые образованы радиоактивным распадом элементов рядов U (или Ac) и Th.

---

[1] G. Baxter u. A. Bliss. Journ. Am. Chem. Soc. 52, 4853 (1930). См. A. Holmes loc. cit 80, 300 (1931). Не оторые замечания В. Хлопина и М. Пасвик. Доклады Акад. Наук. Ленинград. 1932.

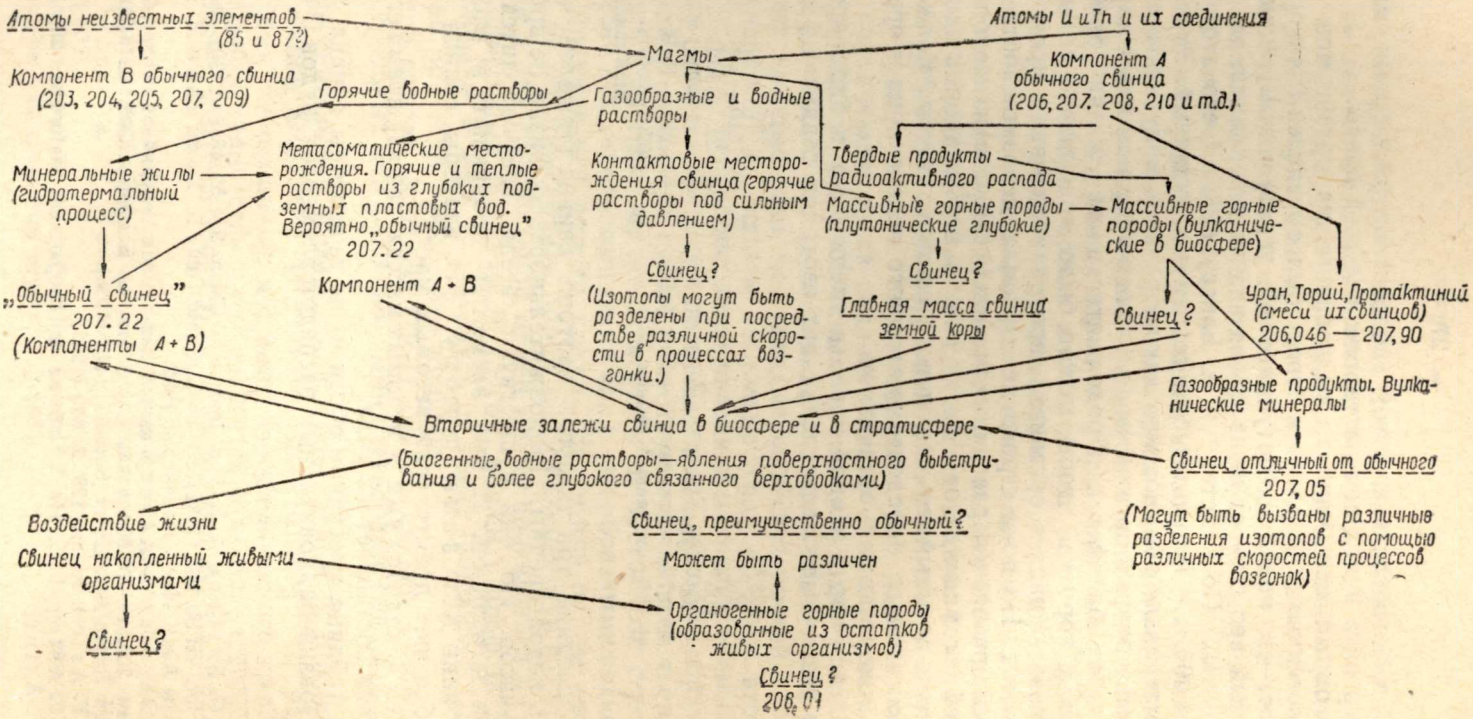
[2] Бакстер и Альтер нашли для свинца из урановой смоляной руды из Катанги 205,97—205,99, а для циртолита из Бедфорда 205, 927 (Baxter u. Adler. Journ. Am. Chem. Soc. 55, 1445 (1933).

[3] F. Aston. Nature 129, 2, 649 (1932)

[4] F. Aston, l. c., H. Schüler u. E. Jones, Naturwiss. 20, 171 (1932) (см. F. Aston).

Геохимическая история атомов свинца и земной коре

первичные месторождения свинца



Обычный свинец может содержать все эти изотопы. Но, кроме того, он содержит новые изотопы, которые не принадлежат к рядам урана, актиния и тория и до сих пор были найдены только в нем. Массовый спектральный и обычный спектральный анализы установили в обычном свинце существование постоянной смеси следующих изотопов:

203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210.

Повидимому „обычный свинец" состоит из двух генетически различных компонентов.

Компонент А, изотопы которого принадлежат ряду элементов урана (и актиния) и тория.

Компонент В, изотопы которого независимы от этих рядов.

Изотоп 207 должен принадлежать обоим компонентам, так как его количество здесь совершенно иное, чем это возможно для свинца уранового и актиниевого рядов.[1]

Наблюдаемое постоянство атомного веса обычного свинца вероятно отвечает тому обстоятельству, что все определения сделаны только для одного типа его месторождения, как это и видно из таблицы.

Происхождение компонента В неизвестно.

Прежде чем говорить о космическом, предшествовавшем затвердеванию Земли[2] происхождении „обычного" свинца,[3] быть может, правильнее было бы выяснить, не могут ли быть объяснены его смеси изотопов (атомный вес какими-нибудь земными процессами, протекавшими в течение геологического времени.

Для компонента А это несомненно возможно.

Быть может возможно было бы и компонент В рассматривать, как показатель существования еще неизвестного процесса радиоактивного распада земного вещества. Но об этом возможно говорить только тогда, когда будут сделаны многочисленные точные определения атомного веса свинца различного происхождения всех типов месторождений (см. схему). Разница в нескольких единицах во втором десятичном знаке уже может иметь значение при таких определениях.[4]

В таблице я попытался дать обзор типов месторождений и их взаимную связь.[5]

---

[1] A. Holmes, loc. cit., 1931, 219 и сл.

[2] В геологических фактах — в рамках геологического времени не находится бесспорного указания на прошедшее огненножидкое состояние нашей Земли. Когда говорят о таком состоянии, то основываются на старых космогонических представлениях, которые давно уже потеряли прежнее свое значения в науке. Мне кажется, что полезнее и в геохимических проблемах следовать этому пути.

[3] Ср. G. v. Hevesy и F. Paneth. Lehrbuch der Radioaktivität. 2 изд. 179, 194 (1931).

[4] В ненапечатанном докладе на Первой Всесоюзной Радиевой Конференции в декабре 1932 года я указывал на возможность происхождения этого свинца распадением атомов элементов № 85 и 87.

[5] Систематическая работа начата в Радиевом Институте.

3. О радиоактивном определении геологического времени

Радиоактивное определение геологического времени есть вторая большая геологическая проблема, стоящая в порядке дня. Грандиозный по своему размаху, еще недостаточно оцененный факт возможности такого определения времени в недалеком будущем изменит до самого основания всю научную работу и мышление геолога.

Идею этой возможности впервые независимо высказали П. Кюри (1902) и Е. Рузерфорд (1904 до 1906 г.), но понял ее значение и ввел в науку Б. Болтвуд (1905 до 1907).[1] Научное значение этой идеи громадно.

Я должен, хотя бы коротко, коснуться здесь этого предмета, так как если такое определение времени будет введено в текущую геологическую работу, то неизбежно отзвуки этого обнаружатся далеко за пределами геологии — и в химии.

Здесь впервые наука пришла к новому, совершенно независимому от прежних методов — методу определения времени.

На нашей планете нет известных сил, которые могли бы изменить темп этого процесса. Не существует и в пределах солнечной системы (и вероятно в галаксии?) достаточных для этого напряжений энергии. Таких напряжений энергии создать невозможно без того, чтобы не разрушить само вещество этих систем. Если бы могли в природных процессах существовать на планете в сколько-нибудь заметной степени такие напряжения энергии, то планета сама была бы давно разрушена. Ибо для изменения закономерного естественного распада атома, ход которого мы принимаем за меру времени, было бы необходимо проявление таких напряжений энергии, которые неизбежно приводили бы к разрушению и других окружающих атомов, т. е. земной материи.

Наверно физик в будущем получит в лаборатории такие напряжения энергии. Но его эксперименты не смогут оказать никакого влияния на планетный ход радиоактивного процесса всей Земли. Они разрушат относительно немного атомов, и эффект их опыта не скажется в окружающем мире, вне лаборатории. Эти эксперименты, проведенные даже в самом большом мыслимом масштабе, всегда останутся в окружающем нас мире только местными преходящими моментами.

В радиоактивной изменчивости атомов мы владеем абсолютным в нашей солнечной системе эталоном времени, совершенно независимым от астрономических явлений. При ее посредстве мы приходим к естественному эталону времени.

За целые тысячелетия впервые наука подошла к такому эталону времени. До сих пор все эталоны времени основывались

---

[1] См. A. Holmes loc. cit. 1931, 199; A. Kovařik loc. cit. 1931, 104. О П. Кюри см. В. Вернадский. Очерки геохимии. Из. 4. Ленинград 1934.

на астрономических процессах. Для таких определений времени характерны были два свойства. Во-первых, все эти процессы принадлежали к миру больших измерений, к миру макроскопических его разрезов. При таких измерениях времени не затрагивали внутренней структуры явлений и не могли проникнуть глубоко в структуру мира. Был применен эталон — вращение планеты, который с антропоцентрической точки зрения казался основным во вселенной, но это, очевидно, не верно. Он не был к тому же достаточно глубок, чтобы отражать в себе ход времени вселенной.

Во-вторых, все астрономические явления, которые пригодны для измерения времени,— обратимы; время же основных природных процессов — необратимо. Мы берем за эталон — время повторения обратимых процессов, таких, например, как вращение Земли вокруг земной оси или ее вращение вокруг Солнца. Для всех обратимых процессов время не имеет направления. Для времени, не имеющего направления, безразлично, считать ли его с начала к концу или с конца к началу. Это время физика или математика. [1]

Ясно, что такое время не может отвечать времени реальных природных процессов. Время геологических процессов и еще резче время всего мирового процесса — всегда необратимо. Оно всегда идет в одном определенном, неизменном направлении. Время не может итти назад.

Впервые в истории науки получают в абсолютном неизменном темпе радиоактивного распада эталон для измерения необратимого реального природного времени.

Еще больше, такой эталон времени не произволен. Он отвечает свойствам атомов, первичным элементам мироздания, темпу их изменчивости, их бренности. Бренность является самым основным свойством материи. Можно сказать, что время есть неотделимое, основное свойство самого вещества.

Здесь мы приходим, стоя на чисто научном реальном основании, к разнице между временем и длением. На различие этих двух понятий указывал уже в конце 17-го века Д. Локк. Д. Локк подчеркнул эту разницу при критике нового понятия времени, которое ввел И. Ньютон и которое господствовало в науке в 18 и 19 веках.

Радиоактивный распад атомов позволяет теперь впервые измерять не время Ньютоновской механики, но дление природных процессов. Геологическое время дает ясное представление о ходе бренности глубочайшего вещественного состава нашей планеты.

Все процессы на Земле охватываются этим понятием. Все имеют свою чреду в геологическом времени, т. е. в длении Земли.

---

[1] Исходя из вращения Солнца или планет, не принимается во внимание, — и научно это вполне возможно, — знак — направление вращения. Он, однако, необратим: вращение идет всегда в одном направлении — посолонь или противусолонь.

Геологическое время обнимает историческое время человечества со всеми происходящими в нем событиями, обнимает биологическое время, которое отвечает как длительности общих эволюционных изменений всех организмов, так и длительности существования бесчисленных живых индивидуумов.[1]

Значение точного определения геологического времени становится еще больше, если принять во внимание последствия такого определения для исторической и стратиграфической геологии и для палеонтологии. Как только будет выработан удобный и скорый способ определения геологического времени (в годах), мы получим строгое и точное средство контроля для быстрого и точного разрешения всех или большинства споров, которые возникают постоянно во время текущей геологической работы. Стратиграфия получит новый облик. Введение такого нового определения времени по тысячелетиям или миллионам лет вместо произвольных и количественно несравнимых подразделений геологической, стратиграфической скалы времени может по своему действию сравниться только с героическим периодом в истории геологии, с созданием 100 лет тому назад основного стратиграфического охвата геологии и геологической работы.

Стратиграфия впервые в те годы дала твердое основание геологии и строго связала ее с точными науками. Но она была только качественной, описательной наукой. Введение числового геологического измерения времени есть первый решительный шаг, — шаг к количественной геологии ближайшего будущего. Полевая работа геологов будет в корне изменена, так как геологи и петрографы должны будут при описании геологических разрезов точно отмечать новые признаки существования ископаемых, новые их проявления (например, углистого вещества); они должны будут вводить новые методы при разрешении стратиграфических и тектонических вопросов. Геологическая карта примет совершенно новую форму.

Мне кажется, что теперь настал момент, чтобы начать организованную систематическую работу по определению геологического времени. Внимание всех геологов и геохимиков должно быть обращено на это новое поле исследований.

Мы наблюдаем уже первые шаги. В 1931 г. была опубликована в Вашингтоне важная сводка о возрасте Земли Североамериканского „National Research Council of the National Academy of Sciences.“ [2] Из этой полной сводки можно с большой определенностью сделать следующие важные выводы:

---

[1] Ср. мою статью: „Проблема времени в современной науке“ в Известиях Ак. Наук. Л. 1932, стр. 511 и сл.

[2] Bull. of the Nat. Res. Counc. № 80. Physics of the Earth. IV. The Age of the Earth W. (1931) (Nat. Acad. of Sc.). Работы A. Knopff, C. Schuchert, A. Kovařik, A. Holmes, Brown. Минералогические методы определения времени, к сожалению, здесь совершенно не затронуты. Правда, они пока не имеют большого значения, но в будущем должны быть учтены.

1. Большая разница в $^1/_2$ миллиарда лет между определением возраста геологических процессов чисто геологическими и чисто радиологическими методами, которая существовала еще в 1924 г., — больше не существует. Результаты более новых геологических исследований решительно говорят в пользу правильности радиоактивного метода определения времени геологических процессов.

В 1924 г. и 1931 г. критическое сравнение результатов обоих методов было произведено одним и тем же лицом, известным североамериканским геологом К. Шухертом.[1]

2. С 1924 г. в радиологических, спектроскопических, химических методах количественного определения U, Th, Pb и He, Rb, Sr и т. д. были достигнуты большие уточнения. И если не все трудности еще превзойдены, то все же ясно, что никаких принципиальных препятствий для точной работы больше не существует.

Окончательное выяснение необходимой удобной рабочей методики есть вопрос времени и техники.[2]

Я не могу здесь входить в подробности, но так как цель этого доклада — направить внимание на необходимость широкой и систематической работы, я сделаю еще некоторые замечания.

В 1931—1932 годах русские геологи и радиологи в Радиевом Институте в Ленинграде начали обсуждать возможности совместной работы для геологического определения времени. Должна была быть сделана попытка организовать такую работу, были выбраны определенные проблемы для массивных и осадочных горных пород. Материал специально для этих опытов должен был быть собран летом 1932 г.[3] Наши предварительные опыты показали, что образцы массивных горных пород, могущих служить

---

[1] C. Schuchert. 1931, 14—15. Он говорит: „В заключение автор должен признать, что он поражен полученными им самим результатами, так как он исходил из мысли, что ему не удастся найти достаточной толщи пластов или достаточно перерывов (остановок их образования), чтобы ответить требованиям времени, указываемого радиоактивными минералами. Он нашел легко такие морские отложения с начала палеозоя для оправдания 500 с лишним миллионов лет".

В своей же Исторической геологии (Historical geology, 1924) он говорил: „Поэтому геология может сказать, что Земля с начала археозоя вероятно имеет возраст по крайней мере 500 миллионов лет (104 — 105). А теперь мы готовы признать, что с начала палеозойского времени прошло 500 миллионов лет. По крайней мере один стратиграф совершенно перешел в лагерь радиологов".

[2] Сейчас (1934 г.), благодаря успехам количественной спектроскопии, является возможным применение новой и независимой от прежних методики определения геологического времени по нахождению в участках земной коры, горных породах и минералах весовых отношений атомов Rb/Sr и K/Sc. Значение последнего отношения еще не окончательно установлено.

[3] Намечавшаяся работа не развернулась, как предполагалось. Среди руководителей нашего высшего геологического учреждения, связанного с разведкой, она встретила (1932) скептическое отношение. Но Радиевый Институт собрал некоторый (недостаточный) материал и сейчас добивается постановки этой насущной и первостепенной важности радиогеологической работы.

для таких определений, должны быть собираемы с большой осторожностью; они должны быть очень свежи, собраны глубоко под земной поверхностью, по крайней мере в наших условиях выветривания. Надо брать образцы горных пород для определения времени из совершенно свежих обнажений, например, из больших разрабатывающихся каменоломен или из глыб, полученных из специальных взрывных шурфов.

Из сводки А. Хольмса в упомянутом издании Национального Совета[1] ясно, что для массивных горных пород первые препятствия устранены.

Вследствие этого можно легко выбрать нужные геологические примеры, для которых определение времени кажется важным для геологов.

Иначе обстоит дело с стратиграфическими вопросами и осадочными и терригенными горными породами, возраст которых должен еще больше интересовать наших геологов. Здесь редко можно применять для определения возраста самые горные породы (кроме части известняков и доломитов). Необходимо в горных породах искать новые формы ископаемых, позволяющие определить возраст горной породы изучением ее радиоактивных проявлений. Необходимо итти по старому пути стратиграфии, изменив понятие о руководящих для нее ископаемых. Такие ископаемые существуют: это органогенные минералы, остатки организмов, которые со времени образования горных пород вещественно[2] остались неизменяемыми. Обычные руководящие ископаемые стратиграфии, выдвигающие на первое место форму вымерших организмов, здесь непригодны, так как их вещество совсем или почти совсем должно было для сохранения формы исчезнуть. Но почти всюду есть в осадочных горных породах органические остатки, которые в своем веществе, в зольных его составных частях, — неизменны со времени образования осадочной породы — смерти организмов. Таковы углистые, битуминозные, главным образом растительные по происхождению тела, которые морфологически большей частью неопределимы. Но они, благодаря неизменности своих зольных частей, могут служить для точного определения возраста осадочных горных пород. Такие органические остатки, которые редко изучались геологами и минералогами, встречаются рассеянными в горных породах. Для наших целей их следует искать, подобно тому, как это обыкновенно производится во время геологической съемки для стратиграфических целей с морфологически важными окаменелостями

---

[1] A. Holmes l. c. 1931, 431 и сл., табл. стр. 444.

[2] При изучении геохимических процессов нужно всегда помнить об этом постоянстве состава организмов в геологическое время. В. Вернадский. Очерки геохимии, 4 изд. Л. 1934, 187. Ср. J. Walther, Leopoldina. Halle 1930. Сводная работа А. П. Виноградова о химическом составе морских организмов печатается в 3-м выпуске Трудов Биогеох. Лаб. Р. А. Н.

и отпечатками. Некоторые примеры таких углей и битумов, выбранные геологами, мы попробуем изучить с этой точки зрения.

Такое определение возраста осадочных горных пород имеет еще гораздо большее значение для изучения жизни, для палеонтологии нежели для стратиграфии. Число должно господствовать также и в палеонтологии. Выявляется точный общий масштаб времени, позволяющий численно сравнивать различные периоды развития морфологически различных организмов различных геологических возрастов. В геологическом времени можно определить время эволюции жизненных форм. Чрезвычайная важность точного геологического определения времени для всех биологических проблем ясна и здесь может быть только упомянута.[1]

4. О радиоактивной карте биосферы

Я перехожу к последней проблеме моего доклада — к геологически-радиоактивной карте. Здесь, быть может, еще более, чем при предыдущих проблемах, необходима международная систематическая работа.

Эта карта должна географически численно представить распределение радиоактивной энергии биосферы в проекции на ее поверхность. Она должна основываться на точной геологической карте. Толща биосферы вследствие диссимметрии[2] различна на суше и в океане — 3,8 *км*, в среднем, для гидросферы и 1—1,5 *км* для суши. Быть может, для разрешения некоторых проблем было бы удобнее сделать глубокий, везде одинаковый разрез через структуру планеты и проследить распределение радиоактивной энергии до глубины 3,8 *км* под уровнем геоида на всей земной поверхности; но при теперешнем состоянии геологии, без сомнительных гипотез этого сделать нельзя. Такой разрез может быть отвечал бы энергетике биосферы; возможность еще недавно (1932), когда писалась эта статья по-немецки, никому не приходила в голову, так как возможность глубокой анаэробной жизни не сознавалась.[3]

---

[1] В связи с Международным Геологическим Конгрессом, имеющим быть в Москве в 1937 году, наш Радиевый Институт в Ленинграде организует — совместно с Геологическим Институтом Академии Наук в Москве, Научным Горно-Разведывательным Институтом в Ленинграде, Украинским Химическим Институтом в Одессе — систематическое, точно количественное выявление древнейших частей суши в нашей стране и возможно полную скалу геологически определенных массивных пород на протяжении всего времени — от древнейшего докембрия до третичного периода. Вопрос этот будет поставлен на международное обсуждение.

[2] О диссимметрии земной коры и биосферы см. W. Vernadsky. Geochemie in ausgewählten Kapiteln, 54—55 (930) и подробнее В. Вернадский. История природных вод, т. I (1933), стр. 42 и сл.

[3] Работы последних лет выясняют глубокое проникновение главным образом анаэробной жизни в стратисфере; очень возможно, что нижняя граница жизни и здесь определится высокой температурой, т. е. дойдет до 3 *км*. См. В. Вернадский Очерк геохимии. Изд. 4. Ленингр. 1934. Его же: Биогеохимические проблемы. I. Л. 1934.

Биосфера отвечает закономерному механизму — организованности планеты — определенной динамической равновесной оболочке земной коры. Она не случайно асимметрична. Ее радиоактивную энергию можно уже теперь довольно точно вычислить, вернее ясен путь этой возможности. Структура суши до глубины 1 *км* может быть определена в большинстве стран геологически (и химически) точно. Состав океана в общем с поверхности до дна однороден. Такая радиоактивная карта биосферы будет отвечать идеальной биосфере: биосфере, океан которой везде имеет глубину в 3,8 *км*, а суша — везде толщину в 1 *км*.

Как может быть создана такая карта и что она может дать? Радиоактивная энергия, имеющая место в земных процессах, проявляется всегда в форме лучистой тепловой энергии; ее можно измерять калориями. Эту энергию можно точно вычислить для каждого *см*^{3}, *км*^{3} и т. д. вещества Земли, если только знать весовое количество радиоактивных элементов в их объеме. Для этого необходимо точно определить весовое процентное содержание U, Th, K, Pa и Rb и знать точный удельный вес вещества Земли. Вероятно, что в состоянии распада находятся не только названные элементы (и продукты их распада), но и все химические элементы. Хотя это до сих пор является только вероятной, но все же научно-важной гипотезой. Соответствующая ей радиоактивная энергия совершенно не известна.[1] Возможно, однако, что часть радиоактивной энергии является самой важной в тепловом режиме Земли. Указание на это можно видеть в низкой температуре океана, где радиоактивная энергия Th, U, Rb и K должна быть очень мала. Следует помнить, что океан имеет совершенно своеобразный атомный состав, при чем возможно, что преобладающие элементы — O, H, Cl, Na, Ca и Mg — геологически постоянны в своих весовых соотношениях. Наши знания химии океана настолько не точны, что его так просто вычисляемая радиоактивная энергия не может быть выражена пока в калориях, без дальнейшей большой эмпирической работы. Его объем хорошо известен. Количество атомов для K мы тоже знаем; для Rb же, Pa, U и Th изучение еще только начинается.

Для Rb существуют лишь старые определения одного хорошего химика прошлого столетия — проф. А. Шмидта. Но его метод, видимо, не точен, и его числа вероятно слишком высоки.[2] Еще хуже наши знания для U и Th. Имеются довольно точные числа для Ra в воде океана, но не известно, образовался ли этот Ra из растворенного U и находится ли он в равновесии с атомами U, или произошла новая миграция атома Ra, независимо от U.

---

[1] Пока несомненно установлен распад Sa; вероятен распад элементов, не выделенных в весомых количествах — 61, 85, 87.

[2] В. Вернадский: Известия Акад. Наук. 1914, 950 и сл.; также F. Clarke. Data of Geochemistry, 5 изд. (1924).

С точки зрения геохимии U должен находиться в морской воде и, возможно, там накопляться.[1] Но до сих пор еще сомнительны[2] все качественные определения урана в морской воде. Должны быть сделаны новые, независимые от радиологических методов, количественные химические определения урана в морской воде.[3] Только тогда можно будет вычислить его термический эффект.

Для содержания тория в воде океана дается ряд определений порядка (10^{-3} до 10^{-5} % Th). Но они вычислены из определений торона.[4] Теоретически с геохимической точки зрения эти числа кажутся слишком высокими. Точнейшее (по методу торона) исследование на содержание Th в пластовых водах нефтеносных районов показали, что эти подземные воды не содержат Th (также и его изотопа Ra, Th), а только мезоторий I и Th X (оба изотопа Ra). Возможно, что атомы Th в водах морей и океанов также не существуют в растворах.[5] Числа для Th (по определению торона) должны быть пересчитаны на MsTh I (изотоп радия). Геохимически следовало ожидать, так как вадозные минералы тория совершенно неизвестны, что Th должен находиться не в растворах, а в твердых выделениях.[6]

Настоятельно необходимы новые химические испытания на содержание Th в морской воде.

Термический эффект радиоактивной энергии суши может быть более легко вычислен из химических анализов ее горных пород. При этом необходимо изучить распределение нагревания в геологически различных ее областях. Эти определения необходимо делать не путем вычислений, а исходя из точно наблюдаемых реальных геологических разрезов, с одной стороны, а с другой, — необходимо определить для возможно большего числа точек каждой геохимической области земной коры среднюю мощность ее горных пород и тепловой эффект их до глубины в 1 *км*, выразив такую однокилометровую по глубине колонку, например, в объеме цилиндра сечением в квадратный километр. Во всех различных горных породах в такой колонке надо определить весовое процентное содержание U, Th, K, Rb и вычислить отсюда количество атомов радиоактивных элементов на глубину 1 *км* и количество калорий, выделяемых в год. Этим путем можно вычислить термический эффект больших участков суши в *кал/км*^{3} колонки.

---

[1] Уран может накопляться здесь не только в растворе, но также и в живых организмах. Изучение содержания урана в живых организмах поставлено в нашей Биогеохимической лаборатории.

[2] См. В. Вернадский. Очерки геохимии. Изд. 4. Л. 1934, стр. 246.

[3] O. Hahn. Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1932, 10.

[4] H. Mache. Anzeiger d. Wiener Akad. 51, 345 (1914).

[5] В. Вернадский. Торий и мезоторий в морской воде. Природа 1932, стр. 413.

[6] См. В. Вернадский. „Природа". Л. 1933. стр. 26. — Его же. Очерки геохимии. Изд. 4. Л. 1934, стр. 241.

Полученные числа (в *кал/км*^{3}) должны быть точно отмечены на геологической карте. Тогда можно провести кривые одинакового теплового эффекта, георадиоактивные кривые (как это принято для других геофизических данных). Эта карта будет тем точнее, чем гуще будет сеть таких колонок.

Здесь не место входить еще дальше в технику работы. Но я хочу сказать еще несколько слов о геологических разрезах. Можно и для них определить тем же путем тепловой эффект веществ, составляющих их горные породы. Геологически может быть интересно знать термическую структуру сложных геологических разрезов для больших областей биосферы или ее горных областей. Материал для подобного опыта был собран нашим Радиевым Ин-том в районе Тянь-Шаня.

Мы увидим при его обработке, может ли дать такое изыскание какие-нибудь указания на устойчивость строения таких разнородных массивов, какое представляет биосфера.

В конце моего доклада я могу лишь очень коротко коснуться главного вопроса, — что может дать радиоактивная карта. Конечно, каждое новое числовое выявление природных процессов в науке и важно и неизбежно приводит к новому углублению наших знаний. В геологии (и в геофизике) ко всем явлениям необходимо подходить картографически. То же самое относится и к геохимии, что, однако, до сих пор мало принимается во внимание.

Но можно уже теперь предвидеть и некоторые выводы из такой карты. Ясно, что такая карта должна дать распределение физически резко различных и очень важных участков на земной поверхности: пограничных областей, которые термически очень неоднородны, мест соприкосновения земных полос не только различной температуры, но также и различных т е м п о в нагревания.

Такие пограничные области должны иметь большое значение для различных геологических и геофизических явлений, и на этих полосах должны иметь место новые явления, в других областях отсутствующие.

Один-два примера не бесполезны. Первый пример: пограничные области между сушей и глубоким водным бассейном. Эти области всегда должны быть неустойчивы, ибо они отвечают поверхностям соприкосновения двух масс вещества, которые беспрерывно и сильно нагреваются, но с резко различным темпом. Выраженные в калориях эффекты, например, на границе океана и гранитных массивов суши, могут быть много тысяч раз больше на одной стороне поверхности соприкосновения, чем на другой. Эта разница должна проявиться в различных явлениях: в электромагнитных явлениях, в земных электрических токах, в химических и механических процессах. На карте эта разница будет отмечена линиями раздела различной интенсивности — г е о р а д и о а к т и в н ы м и к р и в ы м и, ибо при определении теплового эффекта

колонок мы получим на карте георадиоактивные кривые, соединяющие точки одинакового теплового эффекта. Между ними и, например, различными магнитными линиями может быть связь.

Георадиоактивные кривые должны существовать везде на суше. Они резче всего проявляются как линии раздела резко различных геологически-термических областей. Такие георадиоактивные кривые могут не совпадать с границами поверхностей различных горных пород, так как георадиоактивные кривые отвечают проекциям поверхностей раздела между различными термическими областями биосферы (мощностью в 1 *км*).

Области, которые в пределах этой мощности не содержат или мало содержат массивных горных пород, состоят всецело из известковых или песчаных пород и богаты или бедны подземными водами, должны быть термически в корне различны от областей, которые сложены из массивных вулканических или плутонических горных пород.

Только на деле—при составлении и обработке таких радиоактивных карт — будет ясно, насколько мощно это новое орудие научной работы. Сейчас логическая оценка научного значения этих столь мало знакомых областей всегда сомнительна, так как никто не может предвидеть результатов исследований. Надо карту построить.

Такая карта должна иметь еще и другую важную цель, еще другое глубокое значение: она должна позволить исчислить запасы энергии биосферы. Полная энергия биосферы составлена из различных форм энергии: из энергии солнечного излучения и энергии тяготения (например, приливы и отливы и пр.) и из радиоактивной атомной энергии. Первая известна и может быть точно выражена численно, вторая может быть численно оценена в ее важнейших компонентах (в приливах и отливах);[1] третья может быть вычислена из радиоактивной геологической карты. Это вычисление должно дать вместе с тем возможность судить о полном запасе энергии, которая доступна живым организмам, так как жизнь в биосфере исходит из двух главных источников энергии— из солнечного излучения и из атомной радиоактивной энергии.[2]

---

[1] А также тектонических смещениях. См. важные замечания проф. Люжона (Comptes rend. de l'Ac. d. Sc. 1912).

[2] Есть еще одна форма радиоактивной карты, которая сейчас привлекает внимание Радиевого Института. Это количественное изучение рассеянных радиоактивных атомов — U, Th, Pa, Ra, K, Rb и т. д.—в количественном их распределении, нанесенном на детальную геологическую и минералогическую карту. Такая попытка сделана для Хибин (Кольский полуостров) и Табошар (Таджикистан); карта находится в работе и будет напечатана.

Георг Гевеши

Возраст элементов [1]

Речь, произнесенная на годовом праздновании Фрейбургского Научного Общества 10 ноября 1928 г. *

(Freiburger Wissenschaftliche Gesellschaft. 1929, вып. 17)

Существуют отдельные элементы или естественные группы элементов, [2] возраст которых мы можем определить с достоверностью. Это — радиоактивные элементы. Средний возраст радия составляет только 2500 лет, и атомы радия возраста 100 000 лет представляют уже редкость. Средняя продолжительность жизни урана равна 7×10^9, тория — 3×10^{10}. С другой стороны, нам известны элементы с совсем коротким временем существования, как изотоп[2] полония ThC′, средняя продолжительность жизни которого 10^{-11} сек. Также и относительно свинца, который образовался при распаде урана (урановый свинец), поскольку он встречается не в смеси с другим свинцом, мы можем сказать, что его возраст не превышает 1600 миллионов лет, и вычисление среднего возраста его атомов приводит обычно к значениям в несколько сот миллионов лет. Те же соображения относятся к тому виду свинца, который образовался из тория, и к свинцу — не радиоактивного происхождения.

Если мы зададимся вопросом о возрасте других элементов, как то: золота, железа или кислорода, то нам придется удовлетвориться менее точным ответом, а именно, указанием на нижнюю границу и оценкой верхней границы продолжительности их жизни. За нижнюю границу возраста всех не радиоактивных и не являющихся продуктами радиоактивного превращения элементов нужно принять прежде всего возраст твердого земного шара. Химия, минералогия и астрофизика и геология — приводят к признанию, что земной шар первоначально представлял собою газообразно-жидкую массу, в которой отдельные элементы имели возможность перемешиваться, и что образование минералов, которое часто приводило к полному обособлению элементов, происходило только во время и после затвердевания земной коры. Процессы, которые протекали с этого времени, не могли иметь

---

[1] Перевод Ф. Старик и М. Ященко.

* Считаем нужным отметить, что общее представление автора о соотношении материи и энергии не отвечает нашим современным представлениям, но в тексте сохраняется формулировка автора. *Редактор.*

[2] Большинство элементов встречается в нескольких различных видах. Существуют различного веса атомы свинца, хлора, серы и т. д., которые обозначают как изотопы.

влияния на атомные ядра, и поэтому возраст твердой Земли является нижней границей возраста элементов не радиоактивных, образовавшихся не вследствие радиоактивного превращения, т. е. огромного большинства элементов. Возраст Земли играет поэтому для наших умозаключений выдающуюся роль.

Возраст Земли

Велико число не разрешенных проблем в природоведении. Однако, это утверждение несколько теряет свою силу, если мы обратим внимание на историю этой области знания. Мы увидим тогда, что проблемы, которые казались в какой-либо момент не разрешимыми, оказывались удовлетворительно разрешенными позднее, и часто благодаря развитию другой отрасли знания. Хорошим примером этого утверждения служит вопрос о возрасте Земли. Проблема возраста Земли является прежде всего астрофизической, затем геологической, и таким образом была сделана попытка разрешить ее на основании астрофизических или геологических соображений. Однако, эта проблема обязана своим разрешением развитию совсем другой отрасли знания, а именно— радиохимии.

Возраст Солнца

Судьба Земли очень тесно связана с судьбами Солнца. Если бы удалось определить продолжительность жизни Солнца, то полученное число дало бы одновременно и верхнюю границу продожительности жизни Земли. Солнце ежегодно излучает большое количество энергии, равное $1{,}25 \times 10^{41}$ эргов; если бы нам был известен источник этой энергии, то мы могли бы рассчитать, как долго он не иссякнет и, следовательно, вычислить возможную продолжительность жизни солнца. Гельмгольтц и Кельвин в соответствии с состоянием физики в то время, считали сжатие солнца источником излучаемой энергии. Действительно, сжатие обозначает постепенное падение вещества к центру Солнца; освобождающаяся при этом потенциальная энергия тяготения превращается в теплоту. На основании этого рассуждения Кельвин высчитал наибольший возраст Солнца равным 20 миллионам лет.

Если попытаться применить это рассуждение для расчета возраста других небесных тел, то оно приведет к невозможным результатам. Например, δ-Цефей, одна из переменных звезд, излучает в семьсот раз больше тепла, чем Солнце. Эта звезда должна была бы с 1788 года, когда она была впервые тщательно исследована, изменить свой радиус на $^1/_{300}$. Наблюденное же изменение составляет менее $^1/_2\%$ от вычисленного уменьшения. [1]

---

[1] Изменение в радиусе должно было вызвать изменение в периоде пульсирования δ-Цефея, что, однако, не наблюдается.

Не только астрономические выводы опровергают гипотезу сжатия, но были приведены также и многочисленные геологические аргументы против того, что возраст Земли составляет только 20 миллионов лет, а вместе с тем и против столь короткой продолжительности жизни Солнца. Энергия сжатия не может, следовательно, являться решающим источником излучения небесных тел.

Мы знаем теперь, что в ядрах атомов содержится чрезвычайно большое количество энергии, — это является наиболее важным результатом учения о превращении элементов. Нет ничего естественнее, как считать это огромное количество энергии за источник излучения небесных тел. Чем больше запас энергии солнца, тем больше продолжительность его жизни. Таким образом современная астрономия приходит к числам для возраста Солнца, превышающим число Кельвина на много степеней от десяти.

Энергия, заключающаяся в атомных ядрах, может освободиться различными путями. Распад тяжелых атомных ядер на более легкие — радиоактивный распад — связан с сравнительно небольшим выделением тепла; все же эти количества тепла по порядку величин значительно превосходят количества, наблюдаемые при химических процессах.[1] Так, 1 *г* радия выделяет в течение своего распада, который практически заканчивается в 20 000 лет, количество тепла, равное $3{,}7 \times 10^9$ калориям, что приблизительно соответствует теплоте сгорания 500 *кг* угля. Значительно большие количества энергии выделяются в процессах, в которые вовлечены также ядра атомов, как, например, при образовании элементов из водорода. В то время как при радиоактивном распаде мы можем подвергнуть точному экспериментальному определению выделяющуюся теплоту, в последнем случае мы должны лишь руководиться вычислением количества теплоты из разности масс строющих и построенных ядер.

Основой этого и тому подобных вычислений является положение, что энергия есть масса[2] и что, следовательно, когда тело отдает энергию, то масса уменьшается, и наоборот. Правда, масса энергии чрезвычайно мала: один эрг соответствует $1{,}1 \times 10^{-21}$ *г*. В соответствии с этим превращение ядра связано с выделением громадных количеств энергии, хотя потеря массы при этом превращении очень мала.

Распад тяжелых элементов можно наблюдать во многих случаях, но едва ли мыслимо, чтобы где-либо в мировом простран-

---

[1] Выражение „химические процессы“ мы применяем только к процессам, при которых ядра атомов практически остаются не измененными, т. е. кажущийся заряд ядра не испытывает никаких изменений. На действительный заряд ядра также влияют химические процессы, хотя и в чрезвычайно малой степени.

[2] Согласно теории относительности между энергией и массой существует соотношение $E = C^2m$, где C — скорость света.

стве не имел места обратный процесс, т. е. синтез более тяжелых элементов из более легких. При исследовании действия α-лучей на ядро атома азота было найдено, что при известных благоприятных условиях α-частица, попадающая в ядро, остается во взорванном ядре. Благодаря взрыву ядро азота теряет одно ядро водорода, приобретает одно ядро гелия (α-частица) и становится таким образом ядром кислорода; здесь имеет место синтез элементов. Наконец, захватывающая идея Прута, согласно которой водород (или по нашим современным воззрениям ядро водорода, протон) является основной составной частью всех элементов, получила чрезвычайно важную поддержку, благодаря определению массы отдельных видов атомов (исследование изотопов). С помощью масс-спектрографа можно определить массу отдельных видов атомов и сравнить ее с массой водородного атома.

За водородом следует гелий. Его атомный вес округленно равен 4; согласно гипотезе Прута мы можем рассматривать ядро гелия, как синтетический продукт четырех ядер водорода. Однако, масса гелиевого ядра не точно равна четырехкратной массе водородного ядра, а только в 3,97 раза больше ее.

Что же произошло с недостающими 0,03 *г* массы при образовании 4 *г* гелия? Они превратились в энергию.

При образовании кислорода из гелия также теряется масса. Но потеря по величине на один порядок меньше, чем в первом случае, а именно, 4 *г* гелия теряют 0,002 *г* массы. При последовательном синтезе элементов происходит, следовательно, большое выделение энергии, в первую очередь при образовании гелия. В основном это обусловливается исчезновением водорода и не зависит от того, приводит ли это исчезновение к образованию гелия, кислорода, азота и других элементов.

В радиоактивном распаде мы уже нашли мощный источник энергии, который не был известен Гельмгольтцу и Кельвину. Синтез элементов из водорода — следующий, еще более мощный источник. Но и на этом мы не должны остановиться. Масса может полностью замениться энергией, и тогда выделение энергии будет равно не 0,008 *г* [1] на каждый грамм, как при синтезе гелия, а в 125 раз больше этой величины. Таким образом мы знаем три источника энергии, которые могут доставлять энергию, излучаемую солнцем и другими небесными телами. По своей мощности они располагаются в таком порядке:

1) радиоактивный распад тяжелых элементов,
2) синтез элементов из водорода,
3) полное превращение материи в излучение.

---

[1] Полученное Астоном точное значение потери массы при образовании гелия из водорода = 0,00724 на 1 *г* водорода.

Соотношение производительностей этих источников равно 1 : 1000 : 100 000.

Если бы Солнце исключительно состояло из урана, то при полном распаде до уранового свинца оно могло бы дать количество энергии, равное только $^1/_{1000}$ того количества, которое получилось бы из Солнца, состоящего из водорода, при постепенном превращении его в гелий, и лишь $^1/_{100\,000}$ энергии Солнца, масса которого целиком превратилась бы в энергию. В зависимости от того, какой из этих источников мы сочтем действительно существующим, мы получаем различные значения возраста Солнца. Солнце, первоначально состоящее исключительно из урана, имело бы продолжительность жизни лишь около 100 миллионов лет. Солнце, водород которого тратился бы на синтез, имело бы уже продолжительность жизни 10^{10} лет и, наконец, Солнце, материя которого полностью превращается в излучение, имело бы продолжительность жизни в 10^{13} лет. Первая величина, несомненно слишком мала, т. к. возраст Земли, как мы это увидим далее, значительно больше 100 миллионов лет, а Солнце не может быть моложе Земли. Следовательно, радиоактивные превращения не являются решающим источником солнечного излучения.

Можно привести важные астрофизические основания против того, что центральная часть Солнца и вообще звездного вещества содержит более 10% водорода.[1] Поэтому, если построение элементов за счет водородного ядра является источником солнечной энергии, то выше найденная величина уменьшается до 10^{10}, т. е. до 10 000 миллионов лет.

Руководящие астрофизики и в первую очередь Эддингтон стоят на той точке зрения, что предположение об образовании энергии за счет превращения водорода недостаточно для того, чтобы объяснить астрономические явления. Они склоняются к предположению, что при старении звезды большая часть материи, из которой она первоначально состояла, теряется. Эта потеря происходит вследствие перехода материи в энергию. Одновременного распада 10^3 протонов и электронов на 1 *г* солнечного вещества в 1 секунду было бы достаточно, чтобы

---

[1] Водород во многих отношениях занимает особое место среди других элементов. Например, водород, единственный элемент, обладающий в звездах сильно отличным от других элементов молекулярным весом. При чрезвычайно высоких температурах, которые в центре Солнца достигают 40 миллионов градусов, атомы полностью ионизированы; существуют лишь голые атомные ядра и свободные электроны. Средний молекулярный вес всех элементов должен быть соответственно очень низок, так, например, молекулярный вес железа не равен его атомному весу (56), а лишь $^1/_{27}$ его части, то есть его надо рассматривать таким образом, как будто атомный вес равномерно распределен между ядром и 26 свободными электронами. Также и средний молекулярный вес свинца равен лишь 2,9 и не на много выше молекулярного веса легкого углерода (1,7). Средний молекулярный вес водорода составляет лишь $^1/_2$. По Эддингтону, яркость звезд удовлетворительно вычисляется, если принять средний атомный вес за 2,2: расчет совершенно не удается, если счесть его равным $^1/_2$, т. е. если водород принять за главную составную часть.

покрыть потерю на излучение Солнца. Этот процесс дал бы продолжительность солнечного излучения в 10000 миллионов лет.

Более строгий выбор между двумя возможными источниками энергии: построением элементов и разрушением материи — не так безнадежен, как это кажется с первого взгляда. В настоящее время наиболее обнадеживающим методом является подробное изучение космического излучения.

Открытые Гессом[1] при полетах на воздушном шаре космические лучи имеют большое сходство с рентгеновскими лучами. Уже проникающие γ-лучи, испускаемые отдельными радиоактивными веществами при их распаде, являются более жесткими, чем наиболее жесткие рентгеновские лучи, применяемые в медицине. Еще в большей степени это относится к космическим лучам, которые имеют не земное происхождение. Квантовая теория дает возможность расчитать наиболее проникающее излучение (наиболее короткая длина волны), которое может происходить при любом процессе, выделяющем энергию. Вначале вычисляют наиболее жесткое излучение, которое может испускаться при превращении водорода в гелий и другие элементы, затем жесткость, которая соответствует разрушению протонов и электронов, т. е. полному превращению материи в излучение. Оказывается, что имеется полное соответствие между последним числом и вычисленными значениями.[2]

Здесь следует отметить, что нас может постигнуть та же участь, что и Кельвина, расчеты которого, соответствующие уровню знаний его времени о возможных источниках энергии, потерпели затем крушение. Наука вынуждена развивать свои воззрения именно на основе существующих знаний. Ничто не предъявляет бо́льших требований к критическому отношению и интуиции исследователя, чем правильная оценка того, насколько исчерпаны возможности объяснения какого-либо явления, не упуская также из вида возможные пути дальнейшего развития. Хотя мы полностью сознаем это, все же нам кажется, что познание, принесенное учением о превращении элементов и атомного ядра, является не только величайшим прогрессом в области естественных наук, но, с известными оговорками, и завершением ряда возможных источников энергии Солнца.

Геологические данные

Вопрос о возрасте Земли является также и геологической проблемой,— поэтому к нему пробовали подходить на основе геологических соображений.

---

[1] Hess (1913).

[2] Энер ия, соответствующая уничтожению одного протона, равна 940 млн. вольт-электронов. Та же самая величина была недавно вычислена для жесткости космического излучения.

Ветер, дождь, мороз и химические агенты атмосферы разрушают породы. Реки увлекают с собой доступные им осадки и откладывают их. Если знать количество ежегодно уносимых осадков и общее количество образованных с течением времени осадочных пород, то можно определить время, истекшее с начала отложения осадков, и таким образом нижнюю границу возраста Земли.

Когда Земля затвердела и продолжала далее охлаждаться, водные пары конденсировались, и возникли моря, вначале более или менее свободные от солей. Соли, которые мы теперь находим в океанах, в большей своей части принесены в них с течением времени реками. И здесь также знание общего содержания солей в океанах и ежегодного притока их позволяет определить время, протекшее после охлаждения земного шара. Океаны содержат 1 180 000 биллионов тонн воды. Содержание натрия в воде составляет 1,08%, следовательно, в океанах имеется 12 600 биллионов тонн натрия. В речных водах, ежегодно втекающих в океан, растворено 35 миллионов тонн натрия, отсюда возраст морей равен $\frac{12\,600 \text{ биллионов}}{35 \text{ миллионов}} = 360$ миллионов лет.

При расчете этой величины мы не приняли во внимание различные факторы, а именно: количество солей, которые при охлаждении земной массы были увлечены конденсирующимися водными парами; количества натрия, которые быть может попали в моря непосредственно при вулканических явлениях; количество солей, которое ветер выдул на материк в виде водяных капель и таким образом отнял их у моря и т. д.

Эти факторы едва ли могли существенно повлиять на приведенное выше число. Этого нельзя сказать о другом предположении, о котором мы до сих пор умалчивали. Мы предполагали равномерность течения событий и принимали, что наша геологическая часовая стрелка так же быстро двигалась в прошлом, как она движется сейчас, что приток солей и отложение осадков протекали с той же быстротой, как это происходит теперь. Однако, по многим признакам это предположение неосновательно, и наша часовая стрелка движется теперь быстрее, чем она двигалась в среднем в течение геологического времени.

Мы приближаемся к завершению геологического периода, характеризующегося горообразованием и возвышением континентов. Эти обстоятельства очень благоприятствуют сильному сносу материков, так как падение рек очень велико, и циркуляция вод очень оживленная. Обратное имело место в длинные геологические периоды в прошлом, когда море затопляло континентальные поверхности и значительно понижало высоту гор. Это соображение не единственное, которое можно привести против предположения о равномерности движения геологических часов. Даже человеческая цивилизация может ускорить движение наших часов. Человек обрабатывает землю, истребляет леса, его промышлен-

ная деятельность переносит в атмосферу и в реки большое количество веществ, способствующих сносу материков. Большая часть самых больших и геологически деятельных рек пересекает густо населенные и высоко культурные области, почва которых в прежние времена предохранялась от сноса огромными лесами. Поэтому средняя ежегодная прибыль натрия в прошлом должна была быть меньше, чем мы это принимали выше, а следовательно, возраст морей больше. Те же самые соображения еще в большей степени относятся и к ежегодной прибыли осадков.

Геология дает нам, соответственно этому, только нижнюю границу возраста затвердевшего земного шара, составляющую около 360 миллионов лет и дает нам также подтверждение того, что фактическая величина возраста в несколько раз должна превосходить указанную выше.

Данные радиоактивности

а) Гелиевый метод

Идеальный метод определения возраста Земли должен опираться на такое изменение процесса во времени, которое протекает строго равномерно, так как ритмично протекающие процессы имеют трудно или вовсе не определимые задним числом периоды и сопряжены с большими, быть может даже роковыми источниками ошибок. Из числа основных новых познаний, которые принесло с собой учение о превращении элементов, к самым важным принадлежит то, что существуют процессы, которые не зависят ни от химических воздействий, ни от температуры и давления, по крайней мере в тех пределах, которые существовали со времени затвердевания земной коры и до сих пор. Ход радиоактивных процессов, самопроизвольно протекающих в атомных ядрах, особенно пригоден для геологического измерения времени.

При распаде урана и тория образуется гелий. Количество гелия, выделяемое 1 *г* урана в год, равно $^1/_9 \times 10^{-6}$ *мл*. Следовательно, для образования 1 *мл* гелия потребуется 9 миллионов лет. В случае 1 *г* тория это время увеличивается почти в 3 раза. Зная содержание тория, урана и гелия, можно на основании этих чисел рассчитать возраст данного минерала, а следовательно, и возраст геологической эпохи, в которой он возник. Таким образом возраст торианита с острова Цейлона, главную составную часть которого составляет торий, был определен в 280 миллионов лет.

Условием правильности этого числа является конечно то, что образованный гелий количественно остается заключенным в минерале. Это предположение оправдывается лишь частично, и таким образом этот метод дает нам лишь нижнюю границу возраста минерала и Земли. Наибольший возраст, именно 570—550 миллионов лет, дали по этому методу сфены и цирконы из нижнего

прекембрия; цирконы из плиоцена дали лишь 1,5 миллиона лет. В дальнейшем мы увидим, что возраст первых из упомянутых минералов приблизительно в три раза больше этих значений и что таким образом лишь около трети образующегося гелия остается в минералах. Это обстоятельство указывает на то, что данные породы, по крайней мере в течение 500 миллионов лет, не подвергались значительному нагреванию, так как нагревания минерала до 100° уже достаточно, чтобы выделить весь гелий. Гелиевый метод имеет на ряду с указанным недостатком то преимущество, что обладает весьма большой чувствительностью. Панет пользовался этим методом для определения возраста целого ряда метеоритов и обнаружил присутствие чрезвычайно малых количеств гелия, а именно, порядка 10^{-10} *мл.*

б) Свинцовый метод

Описанный метод был бы безупречен, если бы газообразный гелий не мог удаляться из пород. Одновременно с гелием из урана и тория образуется также свинец, который не удаляется, и его количество является надежным мерилом возраста пород. При определении возраста пород гелиевым методом надо обратить внимание на то, что найденный гелий мог оказаться в породе не только за счет превращения радиоактивных составных частей, а частично и другим путем. И действительно, сравнительно высокое содержание гелия в берилле и других минералах еще не объяснено. Правда, случайные небольшие количества гелия не играют никакой роли в сравнении с большими количествами его, встречающимися в минералах, богатых ураном и торием.

При свинцовом методе легче решить, образован ли найденный в минерале свинец в самом минерале из урана и тория или попал в него из какого-нибудь другого места. Как известно, урановый свинец имеет меньший атомный вес (206), ториевый больший (208), чем обычный свинец (207). Таким образом мы можем получить искомое решение определением атомного веса. Далее из полученного общего содержания свинца можно вычислить содержание уранового и ториевого свинца. Если нам известно содержание уранового свинца и урана, то искомый возраст минерала можно рассчитать по следующей формуле:

$$\frac{\text{Урановый свинец}}{\text{Уран}} \times 7400 \text{ млн. лет}$$

Подобным же образом возраст минерала рассчитывается и из следующей формулы:

$$\frac{\text{Ториевый свинец}}{\text{Торий}} \times 19\,500 \text{ млн. лет}$$

Так из одного грамма урана в год образуется $^1/_{7400}$ *г* свинца, тогда как за то же время из одного грамма тория образуется $^1/_{19500}$ *г* свинца. Если в минералах содержится и уран и торий, как это чаще всего бывает, то возраст минерала получается из отношения:

$$\frac{\text{Урановый свинец} + \text{ториевый свинец}}{\text{Уран} + 0{,}38\ \text{тория}} \times 7400\ \text{млн. лет}$$

Можно ли быть уверенным, что ни уран, ни свинец, ни оба вместе не были с течением времени унесены из минерала в различных количествах? На этот вопрос нельзя ответить во всех случаях утвердительно. Что касается ториевых минералов, то можно даже с очень большой вероятностью доказать, что значительные количества свинца были выщелочены.[1] С другой стороны, если мы находим, что в ряде свежих первичных минералов, относящихся к тому же геологическому периоду, „соотношение свинца" остается все время постоянным, то отсюда мы заключаем, что в течение своего существования они не отдавали и не получали свинца.

Если бы это имело место, то „соотношение свинца" должно было бы быть различным в зависимости от места нахождения минерала.

Наибольшее соотношение свинца — 0,21 — было найдено для циркона из Мозамбика, возраст которого, а также возраст и нижнего прекембрия, к которому он относится, вычисляется в 1600 миллионов лет.[2]

Безупречный свинцовый метод устанавливает, согласно этому, что возраст твердой Земли равен по меньшей мере 1600 миллионов лет. Можно ли также найти верхнюю границу возраста затвердевшей Земли?

Ответ получится утвердительными, и опять-таки свинцовый метод дает искомое объяснение и делает возможным определение возраста огненножидкой Земли, или правильнее, огненножидкого вещества Земли.

---

[1] Разницу в отношении уранового и ториевого свинца к выщелачивающему влиянию воды пытаются объяснить тем, что в минералах, богатых ураном, свинец находится в виде труднорастворимого ураната свинца, — в ториевых же минералах, напротив, при воздействии воды образуется легко доступная окись свинца.

[2] Строго говоря, нельзя вычислять на основании вышеприведенных уравнений, но следует принять во внимание, что количество материнского вещества урана и тория со временем уменьшается. Свинец с течением времени образуется не из первоначального количества урана, а из несколько меньшего. Точный расчет требует помножить полученное по предыдущей формуле значение на

$$\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3}\right), \text{ где } x = 1{,}55\,\frac{\text{Pb}}{\text{U} \times 0{,}38\,\text{Th}}$$

Возраст огненно-жидкой массы Земли

Выше мы рассмотрели вопрос об урановом и ториевом свинце. Свинец, находящийся в наших рудниках и применяющийся для промышленных целей, представляет собою, как показывает его атомный вес, другой вид свинца. Так как атомный вес обычного свинца лежит по середине между атомным весом уранового и ториевого свинца, то возникает вопрос, не является ли обычный свинец смесью уранового и ториевого свинца, смесью, которая образовалась в то время, когда Земля была жидкой и имелась возможность равномерного смешения различных элементов. Этот неоднократно обсуждавшийся вопрос — разрешен только недавно. И действительно, Астон нашел при масс-спектроскопическом исследовании свинца, что обычный свинец является смесью уранового и ториевого. Смесь содержит еще и третий компонент, который возник не из урана и не из тория и который в этой сводке нас не интересует.[1] Вполне достаточно утверждения, что обычный свинец состоит из уранового и ториевого свинца.

Мы можем теперь высчитать возраст огненно-жидкой массы Земли так же, как мы раньше вычисляли возраст твердой Земли. Мы снова берем отношение $\frac{\text{Урановый свинец}}{\text{Уран}}$, но вместо уранового свинца подставляем содержание уранового свинца в обычном свинце. Вычисление[2] этого отношения дает для

---

[1] Возможно, что третий компонент представляет собою конечный продукт распада актиния.

[2] Расчет производится следующим образом: 1 миллион *г* наших пород содержит в среднем 7,5 *г* свинца и 6 *г* урана. 1600 млн. лет тому назад, которые мы принимаем за возраст твердой Земли, уран присутствовал в количестве на 2,4 *г* больше, чем в настоящее время. Распад урана идет по следующему уравнению:

	Уран	= Урановый свинец	+ 8He
Атомный вес	238	206	8 × 4

Согласно этому, из каждых 238 *г* урана, распавшихся в течение 1600 млн. лет, образовалось 206 *г* уранового свинца, а из 2,4 *г* урана — 2,1 *г* уранового свинца. Из 7,2 *г* свинца, содержащегося в 1 миллионе *г* породы, следует вычесть эти 2,1 *г*. Полученное таким образом число 5,4 нужно разделить на 3,5, чтобы получить ту часть уранового свинца, которая находилась уже в жидком веществе Земли, и для которой таким образом получается 1,5 *г*. на 1 миллион *г* породы.

Теперь высчитываем отношение

$$\frac{\text{Урановый свинец, образовавшийся в расплавленной массе Земли}}{\text{Уран}}$$

Точное вычисление (которое здесь необходимо, так как периодом времени примерно в 3000 миллионов лет в сравнении с периодом распада урана уже нельзя пренебрегать) производится по следующей формуле:

$$\frac{\text{Урановый свинец}}{\text{Уран}} - 0{,}87\,(\vartheta t + {}^1/_2\,\vartheta^2 t^2 + \cdots),$$

где ϑ есть период распада урана ($1{,}5 : 10^{-10}$ лет) и t — искомое время.

времени, которое должно было пройти с начала образования уранового свинца в огненно-жидкой земной массе, — около 3000 миллионов лет. Так далеко, следовательно, мы можем проследить возраст элемента и возраст некогда огненно-жидкой массы Земли. Одновременно мы можем также считать 3000 миллионов лет за верхний предел возможного возраста твердой Земли. Однако, возможно, что фактический возраст лежит ближе к нижнему пределу — 1600 миллионов лет, — чем к вышеупомянутому числу.

При определении возраста жидкого вещества Земли мы сделали не оговоренное допущение, что при затвердении Земли в доступной нам силикатной оболочке, уран, торий и свинец распределены в том же отношении, в каком они содержались в огненно-жидкой массе Земли. Не является ли логичным предположение, что по направлению к центру Земли могло произойти обогащение наиболее тяжелым из этих элементов — ураном. Исследование роли радиоактивных веществ в тепловом режиме Земли, которую мы будем рассматривать в следующей главе, отвечает на этот вопрос в отрицательном смысле. К тому же самому результату приводят и геохимические соображения.

Роль радиоактивных веществ в тепловом режиме Земли

Радиоактивные вещества широко распространены в горных породах. В 1 миллионе *г* изверженных горных пород содержится в среднем 6 *г* урана и 15 *г* тория. Соответствующие числа для гранита — 9 и 20, для базальта — 2 и 5.

При распаде радиоактивных веществ образуется значительное количество тепла. При вычислении, насколько это количество тепла может возместить потерю тепла Землею путем излучения в мировое пространство, получается на первый взгляд неожиданный результат: а именно, если бы Земля в среднем содержала такие большие количества радиоактивных веществ, как в доступных нам горных породах, то потеря тепла путем излучения не только могла бы компенсироваться, но даже могло бы получиться сильное разогревание Земли. В таком случае температура Земли уже в течение одного миллиона лет должна была бы подняться на 50°. Из этого факта мы должны заключить, что только в верхней части горных пород могут содержаться радиоактивные вещества в заметных количествах. Гранитный слой, толщиною в 15 *км*, или слой изверженных горных пород, мощностью в 20 *км*, содержит уже необходимые количества урана, тория и калия[1] для возмещения потери тепла Землею. Однако,

[1] Holmes a. Lawson [Phil. Mag. (7) 2. 1216, 1926] недавно показали, что количеством теплоты, выделяющейся радиоактивным калием, отнюдь нельзя пренебрегать; в среднем в изверженных горных породах эта величина всего примерно на 6% меньше, чем таковая для урана.

представляется совершенно неправдоподобным, чтобы радиоактивные вещества оказались сконцентрированными в резко ограниченной зоне в 15 *км*. Тот факт, что вулканическая лава хотя бы в очень небольших количествах, но все же содержит радиоактивные вещества, с таким утверждением совсем не совместим. Скорее можно предположить постепенное уменьшение этих веществ с глубиною. В самых верхних слоях земной поверхности, сильно обогащенных кислыми породами, содержится больше урана, тория и калия, в нижележащих, по мере все большего обогащения основными породами, их содержится все меньше. Толщина слоя, на протяжении которого содержание радиоактивных веществ уменьшается вдвое, принимается равной 9 *км*. На расстоянии 2×9 *км* их останется всего лишь $^1/_4$, на расстоянии 3×9 — только $^1/_8$ и т. д.

Когда Стретт (Strutt, лорд Релей) высказал эти соображения, они вначале показались несколько странными, так как на первый взгляд представляется парадоксом, чтобы в верхнем слое Земли имело место обогащение как раз наиболее тяжелыми элементами, как уран и торий. Однако, к тому же результату, независимым от предыдущего путем, привели и геохимические соображения, и сходя из которых для элементов, присутствующих в относительно небольших количествах, роль играет не сила тяжести, а, во-первых, их растворимость в расплавленном железе и наряду с железом также и в иных растворителях, содержащих серу и другие элементы, и, во-вторых, их растворимость в кремнекислоте. Мы представляем себе Землю, состоящею из железного ядра, промежуточного слоя, содержащего железо и серу, и силикатной оболочки, которые в названной последовательности лежат друг над другом. Так как уран и торий в силикатной оболочке растворимы легко, а в железе, напротив, практически не растворимы, то эти элементы присутствуют только в силикатной оболочке. Следующий пример должен пояснить сказанное: представим себе земной шар, внутренняя часть которого состоит из расплавленного железа, а наружная часть из металлического натрия. В этот шар вводится ртуть, последняя тотчас же растворится в натрии, и вместо того, чтобы тяжелой ртути погружаться книзу, она в виде натровой амальгамы будет плавать поверху. В. М. Гольдшмидт, которому так же как и Ниггли, Тамману и Вашингтону, мы прежде всего обязаны вышеприведенными соображениями, пришел далее к очень правдоподобному объяснению, почему концентрация тория, урана и ряда других элементов в пределах силикатной оболочки, также сильно увеличивается в направлении кверху. Он различает отдельные фазы кристаллизации и указывает на то, что так как уран, торий и т. д. не могут вступать в виде изоморфных составных частей в обычные минералы, то ими обогащается остаточный расплав, вместе с которым они и поднимаются. Утверждение, что радиоактивные вещества

в заметных количествах встречаются только в верхних слоях силикатной оболочки, может считаться доказанным, поскольку к нему приводят два совершенно независимые друг от друга соображения.

Эти соображения не относятся к случаю таких элементов, которые не проявляют никакой особенной тенденции скопляться в силикатной оболочке, и которые таким образом не являются литофильными. Существует ряд элементов, которые предпочитают железную оболочку или сульфидный слой, расположенный между железной и силикатной оболочкой. К последним принадлежит, по В. М. Гольдшмидту, также и свинец. Если бы мы были в состоянии определить количество свинца всего земного шара, то мы получили бы более высокое число, чем то, из которого мы исходили при расчете. Таким образом в жидкой земной массе образовалось больше свинца, чем мы приняли при вышеприведенных расчетах, и цифры, которые нами получены для возраста жидкой земной массы, представляют собою только нижний предел действительного возраста. Наоборот, на определение возраста минералов, а также возраста твердой земной коры вышеприведенные соображения не влияют.

Определение возраста Земли по интенсивности окраски плеохроичных двориков

Приступим к краткому рассмотрению метода плеохроичных двориков. Точность и правильность этого метода уступает свинцовому. Однако, этот метод приводит к числам, подобным тем, которые получены по свинцовому и гелиевому методам. В этом совпадении мы видим дальнейшее подтверждение правильности вышеприведенных методов. Как бы ни были ясны доводы свинцового метода, все же они основываются на различных, частью уже оспариваемых допущениях. Больше того, при многочисленности часто очень туманных предположений, на которых мы вообще в той или иной степени основываем наши выводы, мы сможем считать вернейшим доказательством правильности наших рассуждений совпадение результатов различных независимых методов.

При вычислении возраста Земли по свинцовому методу мы сделали неоговоренное допущение, что распад урана до свинца сотни миллионов лет тому назад происходил с тою же скоростью, с которою он протекает и в настоящее время. Метод плеохроичных двориков подтверждает как прямым, так и косвенным путем правильность этого предположения. Косвенным доказательством является то, что он приводит к результатам, сходным с величинами, полученными по свинцовому методу; непосредственным подтверждением — то, что он позволяет доказать неизменяемость скорости распада радиоактивных веществ во времени.

Наблюдается хорошо известное явление, что радиоактивные вещества окрашивают стеклянные сосуды, в которых они сохраняются, с течением времени в фиолетовый или коричневый цвет, в зависимости от состава стекла. Из различных видов лучей, которые радиоактивные вещества излучают, наиболее активными в возбуждении окраски являются α-лучи. Окрашивающее действие, так же как и остальные проявления этих лучей, а именно, ионизация, возбуждение ссинтилляции и т. д. ограничиваются расстоянием от места выхода луча. Лучи-α имеют определенную длину пробега, которая в воздухе под атмосферным давлением равняется нескольким *см*, а в стекле, слюде и подобных более плотных веществах — сотым долям миллиметра. В тонких шлифах некоторых видов слюды, турмалина, плавикового шпата и других минералов наблюдаются иногда под микроскопом маленькие круглые окрашенные образования. Они проявляют в поляризованном свете свойства плеохроизма и потому названы плеохроичными двориками (Hales). Появление таких двориков связано с наличием очень незначительных радиоактивных включений в слюде и т. д., так, например, с наличием цирконов, содержащих уран и торий. Если бы только уран и торий излучали α-лучи, то дворики должны были бы состоять из двух концентрических колец, соответственно различным длинам пробега α-лучей урана и тория. Но так как α-лучи испускают также и ряд вторичных продуктов этих материнских веществ, каждый из которых имеет различные длины пробега, то плеохроичные дворики состоят из ряда концентрических колец, диаметр которых можно заранее вычислить.

Число α-частиц, которое излучается небольшими количествами урана и тория, заключающимися в цирконовом зернышке, очень незначительно и часто выражается всего лишь несколькими частицами в день. Несмотря на это кольца кажутся сильно окрашенными: эта окраска происходит от того, что слабое действие лучей в течение многих миллионов лет могло суммироваться. Мы можем достигнуть того же самого действия в более короткое время, если мы возьмем радиоактивный препарат во столько раз сильнее, во сколько время нашего опыта меньше, чем те миллионы лет, которые прошли с момента возникновения соотвествующих образцов слюды. Сравнение интенсивности окраски естественного дворика и искусственного дворика, полученного на подобном же материале, может быть произведено с большою точностью. Того же нельзя сказать об определении минимальных количеств радиоактивных веществ, которые вызывают природную окраску. Полученные этим методом величины колеблятся для различных двориков между 50 и 470 миллионами лет и не могут претендовать поэтому на большую точность.

По утверждению, которое известно под названием правила Гейгера и Нуталя (Geiger u. Nuttall), длина пробега α-лучей зависит от скорости распада излучающих радиоактивных веществ.

Изменение скорости распада урана и тория должно, следовательно, проявиться в изменении длины пробега α-лучей и тем самым в изменении диаметров колец двориков. Однако, — это не наблюдается.[1] Таким образом явление плеохроичных двориков, помимо того, что оно дает нам еще один независимый метод определения возраста минералов, является веским доказательством того, что на протяжении по меньшей мере последних 500 миллионов лет скорость распада урана и тория не претерпела никакого изменения.

Возраст метеоритов

Кроме земной коры в нашем распоряжении имеется еще материал в виде метеоритов для определения возраста. Определение возраста на таком материале возбуждает особый интерес еще и потому, что по отношению к одной части метеоритов, на основании наблюдения за направлением их полета допускают, что они не принадлежат к солнечной системе, но происходят из более отдаленных космических сфер. Для решения вопроса, о том, происходят ли метеориты из той же некогда однородной первоначальной массы, из которой образовалась наша Земля,—был избран следующий путь: сравнивали атомный вес метеоритных — железа, никкеля и кремния с атомными весами соответствующих веществ Земли. Эти элементы являются так называемыми смешанными элементами, так, например, железо представляет собою смесь, состоящую из 20 частиц изотопа железа с атомным весом 56 и одной частью изотопа с атомным весом 54. Если бы метеоритное железо имело другой атомный вес, чем земное железо, то из этого можно было бы заключить, что оба вещества — метеоритное и земное — первоначально не принадлежали к одной и той же жидко-газообразной массе. Во всех случаях находили одинаковый атомный вес, на основании чего можно было заключить с достаточной степенью вероятности, что здесь идет дело о массе одинакового происхождения. Все же строгого вывода в этом отношении сделать нельзя, потому что не вполне исключена возможность, что смешанные элементы в различных частях мирового пространства образуются в тех же самых соотношениях.

Панет, которому удалось получить существенное повышение чувствительности определения по гелиевому методу, показал недавно, что для определения возраста пород метеоритов особенно подходит гелиевый метод, так как свинцовый метод, вследствие малых количеств свинца, заключенных в доступных нам метеоритах, практически не применим. Высшее значение, кото-

---

[1] Недавно Jolly попытался объяснить известные неправильности в двориках изменением во времени длины пробега α-лучей урана. Аномалии, однако, могли бы происходить из-за α-лучей актиниевого ряда и различных других факторов, на которых мы здесь останавливаться не можем.

рое Панет мог определить для возраста железного метеорита, было 1 800 млн. лет. Свинцовый метод дает такое же число для возраста твердой земной коры. Хотя железные метеориты, как показали опыты Панета, крайне упорно удерживают гелий и после 5-ти часового нагревания до 500°, и тот самый метеорит, к которому относятся вышеприведенные данные, потерял всего лишь 10% содержащегося в нем гелия, — все же гелиевый метод по своей сущности дает только нижний предел искомого возраста.

Данные астрофизики о возрасте элементов

На основании выше приведенных рассуждений мы могли проследить возраст наших элементов на 3000 млн. лет назад. По нашему обыкновенному масштабу времени — это чрезвычайно продолжительное время, но если мы привыкнем ассоциировать наше измерение времени с радиоактивными периодами распада, то это время не очень отличается от того, в течение которого 1 *г* урана наполовину распадается, и таким образом это будет вполне доступная нашему восприятию величина. Близкое знакомство с радиоактивными веществами значительно облегчает восприятие понятия об очень коротких и очень длинных отрезках времени. Свойства отдельных радиоактивных веществ постепенно так осваиваются, что мы все периоды времени переводим на время половинного распада.

В области астрономии мы встречаемся, несомненно, с такими отрезками времени, которые во много раз превосходят период распада даже самого инертного радиоактивного вещества — тория. Если мы попытаемся проследить возраст элементов в пределах таких отрезков времени, то попадем в область захватывающих гипотетических представлений.

Суждения о ныне существующих на Земле элементах, которые относятся ко времени, предшествующему возникновению Земли, страдают не только незнанием состояния, в котором находилась в то время материя, но и отсутствием сведений о возможных влияниях на устойчивость элементов в различных частях вселенной. Единственный правильный путь, приближающий к разрешению этой проблемы, является обсуждение вопроса, в каких условиях элементы могут возникать и распадаться. Если принять, что все элементы ведут себя так же, как и радиоактивные элементы, но что скорость их распада так мала, что мы ее не можем доказать — взгляд, который, конечно, не всеми исследователями разделяется, — то возраст обычных элементов подчиняется тем же закономерностям, что и радиоактивные элементы. Законы радиоактивного распада принадлежат к самым простейшим. Число распадающихся атомов пропорционально числу присутствующих (1 *дг* урана от 1 *г* урана распадается в то же время, что и 2 *мг* урана от 20 *мг*).

Наряду с этим „естественным распадом“, есть еще искусственный распад, который в течение последних 10 лет неоднократно осуществлялся в лабораториях. Гелиевые ядра, обладающие очень большою скоростью, так называемые α-частицы, которые выбрасываются при радиоактивном распаде, могут, в случае особо удачного попадания, произвести взрыв в атомных ядрах азота, алюминия и большого количества других элементов и таким образом вызвать искусственный распад атома. Путем экстраполяции может быть установлено, что все обладающие соответственною скоростью положительно заряженные частицы в состоянии произвести подобный же эффект.

Хотя нет никаких экспериментальных данных к тому, чтобы очень высокие температуры могли бы также произвести „искусственный“ распад атома, но можно предполагать, что он существует при исключительно высоких температурах, которые господствуют внутри звезд и достигают около 40 000 000 градусов.

Наряду с исчезновением элементов вследствие распада атомного ядра на более просто построенные (с более низким зарядом ядра) нужно также считаться с исчезновением элементов вследствие образования более сложных ядер из простых. Те же самые опыты, которые установили искусственный распад атома, показали, что при известных обстоятельствах стрелы, испускаемые гелием (α-частицы), остаются в том ядре, в которые они попали, и таким образом происходит синтез ядра. Наконец, элементы исчезают также и при переходе в излучение.

Вообще в природе имеют место процессы, при которых освобождается энергия. При синтезе элементов из водорода освобождается огромное количество энергии, как это было подробно рассмотрено на стр. 42. Если несмотря на это в условиях, которые господствуют на Земле, не происходит синтеза элементов, то это обуславливается прекрасною защитою атомных ядер от внешних воздействий, делающих их для нас недоступными. Так, например, достаточно защитить металлический натрий тончайшим водонепроницаемым слоем, чтобы воспрепятствовать реакции между натрием и водою, идущей с большим выделением тепла. Надо полагать, однако, что внутри звезд господствуют такие условия,[1] которые преодолевают электростатическую защиту ядра и делают возможным синтез элементов. В настоящее время ничего нельзя сказать о количестве элементов, синтезирующихся или распадающихся в звездах за определенное время. Так как наряду с легкими элементами можно в атмосфере самых молодых звезд найти в больших количествах также и более тяжелые, например, цирконий, то астрофизики допускают,

---

[1] Не только внутри звезд, но и в большей части вселенной господствуют также для наших соотношений совершенно необычные условия. По расчетам Эддингтона, температура $^9/_{10}$ вселенной достигает одного миллиона градусов.

ЯРСКАЯ

что развитие элементов происходило уже во время состояния туманности, задолго до образования собственно звезд. Таким образом для среднего возраста большинства элементов, выраженного в единицах возраста Земли, получаются громадные величины. Новейшая астрофизика не удовлетворяется теми количествами энергии, которые выделяются при атомных превращениях, поэтому она склоняется к воззрению, что уничтожение материи, т. е. количественный переход материи в излучение, происходит в большом масштабе, — предположение, которое находит существенное подтверждение в открытии излучения Гесса. Солнце теряет ежегодно 120 биллионов тонн вследствие излучения: если бы оно потеряло $^3/_4$ своей настоящей массы, оно превратилось бы в слабую звезду, например, такую, как звезда Крюгер 60. Эддингтон вычисляет время, потребное для такого распада Солнца, не меньше, чем в 500 биллионов лет, а время, потребное для образования Солнца из гигантской звезды типа Алгола, — в 5 биллионов лет. В соответствии с этим процессом последовательного уничтожения материи находится гораздо более высокая средняя продолжительность жизни элементов, чем то время, которое мы вычислили для возраста вещества Земли, и которое определяет нижний предел возраста элементов.

Затронутые в этой статье астрофизические вопросы обсуждаются подробно у A. S. Eddington—„Der innere Aufbau der Sterne“, Berlin, 1926, и у того же автора в книге „Sterne und Atome“. Вопросу о возрасте Земли, между прочим, посвящены также и работы: Otto Hahn'a—„Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde,“ Berlin, 1926, и работа A. Holmes'a: „The age of the earth“, London, 1926.

Г. Ф. Гевеши

Геохимическая и космическая распространенность свинца [1]

(Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie т. 16, ч. 2, 1932 г., стр. 147)

Наряду с интересом, который заслуживает вопрос о распространенности свинца, как всякого элемента, для геохимии и для учения о строении ядра, вопрос, который разбирается в настоящей статье, важен еще потому, что свинец является одним из немногих элементов, атомы которых отчасти образовались уже после возникновения Земли. Это свойство свинца дает возможность поставить и разрешить ряд проблем, тесно связанных с вопросом о распространенности свинца, как, например, проблема геологического измерения времени.

Из устойчивых изотопов свинца (табл. 1) три наиболее распространенные (206, 207 и 208) и наиболее нас интересующие выделены в таблице разрядкою.

ТАБЛИЦА 1

Изотопы свинца

Изотоп	Время полураспада	Атомный вес [2]
Радий B	27 минут	214
Торий B	10,6 часа	212
Актиний B	36 минут	211
Радий D	22 года	210
Свинец 209	стабильный	209
Свинец 210	„	210
Торий D (ториевый свинец)	„	208
Актиний D (актиниевый свинец)	„	207
Свинец 207	„	207
Радий G (урановый свинец)	„	206
Свинец 205	„	205
Свинец 204	„	204
Свинец 203	„	203

В то время, когда Земля еще находилась только в жидко-газообразном состоянии, изотопы свинца имели возможность смешиваться, и таким образом возник смешанный элемент, который мы называем „обычным“ свинцом.

---

[1] Перевод Ф. Старик и М. Ященко.

[2] Атомные веса округлены. В действительности ни одно из этих чисел не должно быть целым, так как для других, более легко определяемых элементов при масс-спектроскопических измерениях этого не наблюдалось.

Разделение смешанных элементов (плеяд) возможно только тогда, когда отдельные атомы или ионы в сильно разреженном состоянии подвергаются избирательному действию силы тяжести или действию электрического или магнитного поля. Так как в жидко-газообразной магме такие условия отсутствовали, то смешанный элемент свинца не смог изменить своего состава путем разделения и потому обычный свинец имеет постоянный суммарный вес. По масс-спектроскопическим измерениям Астона свинец представляет собой смесь ториевого, уранового, актиниевого свинца и еще одного вида свинца с атомным весом 207, происхождение которого неизвестно и о котором мы не знаем, обязан ли он своим существованием процессу атомного распада или, наоборот, атомного синтеза,[1] и изотопов с соответствующими атомными весами 203, 204, 205, 209 и 210, находящихся в небольших количествах. Соотношение трех наиболее распространенных изотопов, входящих в состав обычного свинца, следующее:[2]

Pb 206	Pb 207	Pb 208
28%	20%	50%

Из жидко-газообразной магмы получают на основании вышеизложенного свинец всегда только в виде обычного свинца. Отдельные виды свинца, как ториевый или же урановый свинец (последний всегда сопровождается актиниевым свинцом), мы получаем только тогда, когда элемент образовался в твердой фазе, а именно, когда он заключен в твердой горной породе или минерале. Определение атомного веса свинца дает, следовательно, несомненное указание, позволяющее судить о прошлом среды, из которой он извлечен, так как отношение количества уранового свинца[3] к исходному материнскому веществу, период распада которого известен, определяет возраст соответствующего образования. Мы вернемся в дальнейшем к вопросу об определении возраста, а теперь обратимся к методам, которые приводят к числам, характеризующим геохимическую распространенность свинца.

---

[1] Астон заключил, что в обыкновенном свинце, кроме актиниевого свинца, находится еще другой вид свинца 207 на основании того, что обычный свинец содержит значительно больше изотопа 207 (20%), чем уранового и актиниевого свинца. Возможно, что очень точное определение атомного веса позволило бы обнаружить разницу между двумя видами свинца 207, которые ни в коем случае не могут точно отвечать целому числу 207.

[2] Aston. Nature 1927, 120, 224; там же 1932, 129, стр. 649.

[3] Свинец ториевых минералов значительно легче подвергается действию выщелачивания и выветривания, чем свинец, находящийся в урановых минералах. Эта разница объясняется тем, что не существует ториевого свинца, аналогичного трудно растворимому урановому свинцу. На основании упомянутого нельзя воспользоваться отношением: свинец/ториевый свинец для определения возраста (Ср. G. Kirsch. Geologie und Radioaktivität, Berlin, 1928, 149).

Аналитические методы и их результаты

Хотя свинец является главной составной частью многих распространенных минералов, главным образом галенита и продуктов его разложения,—для изучения геохимической распространенности свинца решающим является содержание его в первую очередь в изверженных горных породах, во вторую — в осадочных.

Определение содержания свинца целесообразнее всего производить по нижеследующему химическому методу.[1]

Ход анализа горных пород

При определении малых количеств свинца, находящихся в горных породах, особенно важно, с одной стороны, воспрепятствовать загрязнению проб горных пород свинцом, содержащимся в лабораторной пыли или в применяемых реактивах, а с другой,—достигнуть количественного выделения свинца, находящегося в горных породах. Борьба с загрязнениями пробы требует особенно тщательных мер предосторожности при их измельчении и хранении. Для уверенности в полноте выделения свинца, находящегося в горной породе, прибавляют к пробам пород в известном количестве изотоп свинца, — радий D. Так как свинец и радий D обладают одинаковыми химическими свойствами, то легко определяемое количество выделившегося радия D даст количественное определение и выделившегося из породы свинца. Если радий D выделился не количественно, то и выделение свинца было также не полным. Если известен выход выделившегося радия D, то можно ввести соответствующее исправление в анализ. Это становится ясным из следующего примера.[2]

К пробе горной породы прибавляется 1 *мл* такого азотнокислого раствора радия D, который после выпаривания обнаруживает активность 8 делений шкалы в минуту. Это значит, что—электроскоп будет разряжаться с упомянутой скоростью в присутствии этого препарата. Свинец, содержащийся в горной породе, выделяется на аноде, как ниже описано, в виде перекиси, и так как этот осадок должен содержать весь прибавленный изотоп радия D, то он должен также обладать активностью в 8 делений шкалы в минуту. Если измерение показывает только 6 делений шкалы, то значит, что в процессе анализа мы потеряли $^1/_4$ радия D, а следовательно, такую же часть и всего свинца. Поэтому мы должны внести поправку соответственно этой потери. Для выполнения таких опытов достаточно совсем ничтожного количества радия D, который можно получить обычным способом из трубки, в которой происходило распадение эманации радия, так как при распаде эманации радия образуется радий D. Количество радия D,

---

[1] G. v. Hevesy u. R. Hobbie Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1932, 88, 1.
[2] G. v. Hevesy u. R. Hobbie loc. cit.

получаемого из трубки, содержавшей около 10—5 милликюри эманации радия, уже достаточно для выполнения одного такого опыта.

Из всех возможных методов разложения горных пород выбирают наиболее целесообразный — разложение плавиковой кислотой, чтобы избежать опасности адсорбции свинца гелем кремневой кислоты. Для непрерывного радиоактивного контроля над последующими разделениями и обогащениями прибавляют к анализируемой пробе, как уже упомянуто, определенное количество радия D, активность 1 *мл* которого в делениях шкалы в минуту известна. После полного удаления кремневой кислоты путем выпаривания с плавиковой и серной кислотой остаток от разложения разбавляют до литра. При этом легко растворимые сульфаты находятся в слабосернокислом растворе, в то время как сульфаты щелочных земель в большей части остаются нерастворенными. Этот осадок содержит большую часть свинца в виде сульфата, вследствие изоморфизма между сульфатом свинца и сульфатами бария и стронция. Осадок отфильтровывается, сплавляется в платиновом тигле с углекислым калием-натрием и обычным способом переводится в уксуснокислый раствор. Мы имеем таким образом два раствора, содержащие весь свинец из породы: сернокислый раствор после разложения и уксуснокислый раствор щелочных земель. Для дальнейшего обогащения к каждому раствору прибавляют чистейшего сернокислого серебра (1 *мг* на 100 *мл* раствора) и очень медленно осаждают из кипящего раствора до полного охлаждения. Полученные осадки, в которых сернистое серебро количественно увлекло с собою сернистый свинец, отфильтровывают, соединяют и растворяют в концентрированной азотной кислоте. Сульфиды тяжелых металлов, находящиеся в осадке помимо серебра и свинца, не мешают исследованию.

Раствор сульфидов, которые при окислении перешли в сульфиты, выпаривают досуха и обрабатывают 0,001-н. азотной кислотой. Этот раствор в объеме 20 *мл* подвергают электролизу в присутствии мочевины в течение 20 минут при напряжении на клеммах в 2 вольта. Платиновая проволока в 0,6 *мм*, служащая анодом, высушивается при 280° и затем взвешивается на микровесах. Для пересчета взвешенной перекиси свинца на свинец служат факторы, приведенные Тепельманном (H. Töpelmann).[1]

Радиоактивный контроль

При радиоактивном контроле для сравнения активности прибавленного радия D и осадка перекиси свинца, получаемого электролизом, нужно обратить внимание на следующие моменты: *а*) мы измеряем не излучение радия D, но β-лучи возникшего из него радия E. Поэтому к радиоактивному измерению присту-

[1] Töpelmann. Journ. f. prakt. Chem. 1929, **121**, 289.

пают лишь тогда, когда установилось радиоактивное равновесие между радием D и радием E, что практически наступает приблизительно через 50 дней (время полураспада радия E равно 5 дням). Это соображение относится к случаю, когда выделяется лишь радий D. Однако, измерение этого осадка в различное время показывает, что перекись радия E (которая химически соответствует перекиси висмута) также выделяется, и поэтому нет необходимости в долгом ожидании для окончательного измерения. Из этого факта следует, что осадок перекиси свинца содержит также почти весь висмут, находящийся в горной породе. Однако, на результат анализа свинца это не влияет, так как количествами висмута, встречающимися в горных породах, в сравнении с количествами свинца можно пренебречь; *б)* второе, на что следует обратить внимание при радиоактивном измерении, — это абсорбция излучения самим осадком. Чтобы устранить эту ошибку, растворяют осадок перекиси в уксусной кислоте и выпаривают раствор на часовом стекле,—в результате ничтожные количества свинца распределяются тонким слоем по стеклу. Активность этого часового стекла сравнивают с активностью стекла, равного по величине, на котором уже выпаривался известный объем раствора радия D. Раствор получают, как было указано, путем обработки стенок трубки из-под эманации радия разбавленной серной кислотой.

Радиоактивный контроль оказывается чрезвычайно полезным. Автор и Hobbie в разнообразных анализах, например, дунита Джаксон Ко (Jakson Co) и базальта Джайант Козеуе (Giant Causeway), вначале констатировали чрезвычайно малое количество свинца. Без радиоактивного контроля не было никакой возможности определить, была ли то ошибка анализа или же вообще горная порода содержит мало свинца. Радиоактивное измерение анода показало, однако, что только ничтожная доля прибавленного к пробе радия D извлекалась обратно. Вследствие этого нами был повторен электролиз, на этот раз при нагревании (75°). В результате мы получили, например, при дуните выделение 71% прибавленной активности, из чего можно было сделать заключение, что такой же процент свинца, содержащегося в горной породе, находился в виде анодного осадка. В столбце 4-м (табл. 2 стр. 65) приведены данные для свинца, выделенного на аноде; в столбце же 7-ом помещены результаты, исправленные на основании радиоактивного контроля. Из таблицы видно, что в большинстве случаев выделение оказывается не количественным, и поэтому применение радиоактивного контроля в этих случаях является особенно существенным.

Колориметрический контроль

Хотя в условиях, при которых протекал электролиз, могли выделиться помимо свинца только висмут и таллий, распространенностью же последних, в сравнении с распространенностью

свинца, можно пренебречь, — мы все же убедились при помощи колориметрического контроля, что осадок на аноде есть перекись свинца. Для этой цели служила описанная А. Неке, П. Шмидтом и М. Клостерманом [1] реакция с тетра-метилдиамино-дифенилметаном. Реактив был приготовлен по указаниям автора и дал удовлетворительные результаты при указанных им контрольных испытаниях. Для приготовления стандартного раствора употреблялся препарат Кальбаума азотнокислого свинца pro anal. Для измерений применялся колориметр с клином по Аутенрит-Кёнигсбергеру. [2] Совпадение между гравиметрическим и колориметрическим определением видно из таблицы 2.

Спектроскопические методы, которые в других случаях играют исключительную роль в минеральном анализе, только в редких случаях могут конкурировать с описанным электро-химическим методом. Оптико-спектроскопический метод требует удаления кремневой кислоты перед производством определения. Выполнение же остальных вышеописанных химических операций после разложения происходит очень быстро. Точность описанного метода значительно превосходит точность оптического, а чувствительность его нисколько не меньше. — При обработке 10 *г* можно еще количественно обнаружить содержание свинца, равное $1 \cdot 10^{-6}$.

Чувствительность рентгено-спектроскопического метода во многих случаях недостаточна для непосредственного определения свинца в горных породах. При этом методе следовало также сначала производить обогащение. На определение свинца неблагоприятно действует совпадение двух самых ярких линий α_1 и β_1, спектра L с яркими линиями мышяка ($K\alpha_1$) и олова ($K''\alpha_1$). Это совпадение можно устранить, создавая большую дисперсию или работая с очень узкой щелью. Однако, эти меры влияют неблагоприятно на чувствительность метода.

При определении больших количеств свинца не возникает затруднений из-за совпадения линий, так как здесь можно найти другие линии для сравнения. Все вышеизложенное побудило автора и Хобби при их исследованиях, охвативших 222 пробы горных пород, применить химический метод, надежность которого от применения радиоактивного контроля заметно увеличилась. Результаты исследования видны из таблицы 2, которая дает среднее содержание свинца $16 \cdot 10^{-6}$ *г* на 1 *г* горной породы. Смитс [3] дает среднее содержание свинца из 2950 проб из Уин Сила (Северн. Англия) $24 \cdot 10^{-6}$ *г* на грамм породы. Затем

---

[1] A. Necke, P. Schmidt u. M. Klostermann. Z. f. analyt. Chemie 1928, 73, 383.

[2] F. Autenrieth u. J. Königsberger. Z. f. analyt. Chemie, 1913, 52, 137,

[3] J. A. Smythe. Trans. Nat. Hist. Soc. Northumberland 1930, стр. 32 и A. Holmes, l. c.

следуют данные Кларка и Штейгера[1] о содержании свинца в изверженных горных породах. Они находят среднее содержание Pb из 329 американских изверженных пород равным $7{,}5 \times 10^{-6}$ *г* на 1 *г* породы. Более точных данных о ходе анализа не имеется, но можно предположить, что он был сходен с вышеописанным, но без применения радиоактивного контроля и без внесения соответствующих поправок в результаты, которые в нашем случае привели к повышению найденных цифр. Далее сле-

ТАБЛИЦА 2

Результаты анализов

(Результаты анализа 222 проб горных пород видны из таблицы 1)

Горная порода	Число отдельных пород в смеси	Навеска в *г*	Свинец осажден. на аноде, *г* металла на *г* горн. породы	Колориметрич. контроль количества свинца	% извлечения прибавленного радиоактивн. индикатора	Содержание свинца, исправленное на основании радиоактивн. контроля
Граниты (различного происхождения)	58	48,0611	$18 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	53	$30 \cdot 10^{-6}$
Калиевые граниты и сиениты	24	35,6243	$12 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$	86	$14 \cdot 10^{-6}$
Натровые граниты и сиениты	26	33,1848	$9 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	73	$11 \cdot 10^{-6}$
Шенкинит	2	32,3218	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	70	$10 \cdot 10^{-6}$
Габбро и родственные породы	67	33,6322	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	80	$5 \cdot 10^{-6}$
Эссекситы и родственные породы	40	32,6559	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	80	$10 \cdot 10^{-6}$
Лерцолит (Baltimore, Maryland)	1	24,6817	$15 \cdot 10^{-6}$	$13 \cdot 10^{-6}$	69	$19 \cdot 10^{-6}$
Кимберлит (рудник Dutoitspan)	1	33,0458	$12 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	69	$16 \cdot 10^{-6}$
Амфиболит (рудник Wesselton, Южн. Африка) . .	1	28,9050	$10 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	73	$15 \cdot 10^{-6}$
Базальт (Giant's Causeway) .	1	28,0984	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	100	$4 \cdot 10^{-6}$

Среднее содержание из 222 видов горных пород получается $16 \cdot 10^{-6}$ *г* на *г*, в то время как Кларк и Штейгер[2] нашли его равным $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ *г* на *г*.

[1] F. W. Clarke a. G. Steiger. Journ. Washington Acad. Science 1914 т. 4, стр. 58.

[2] F. W. Clarke a. G. Steiger. Ibid.

дует еще упомянуть о данных Робертсона,[1] который нашел, что среднее содержание свинца для миссурийского гранита, порфира и диабаза равно $4 \cdot 10^{-6}$ *г* на 1 *г*. породы. По сообщению Гиллебранда,[2] содержание свинца в порфире Лидвиля (Leadville), Колорадо, колеблется между $6 \cdot 10^{-5}$ и 0 *г* на *г*, и как среднее значение из 18 проб получилось $2 \cdot 10^{-5}$ *г* на *г* породы. Последнее из упомянутых содержаний свинца было определено Гаррисоном (Harrison)[3] в богатой свинцом пробе изверженных и метаморфических горных пород Британской Гваяны. В большинстве же проб свинец совершенно отсутствовал.

Кроме вышеописанных имеются данные и для содержания свинца в океаническом иле, так же как и в иле дельт.[4] Первые пробы были собраны экспедицией Челенжера (Challenger) — один раз 51 проба красной глубоководной глины со дна самых различных океанов, затем 52 пробы терригенного ила с морских глубин в пределах от 257—3900 *м*. Красная океаническая глина содержала $7 \cdot 10^{-5}$ *г* на *г*, т. е. приблизительно в 4 раза больше, чем среднее значение для изверженных пород; терригенный ил содержал значительно меньше, лишь $4 \cdot 10^{-6}$ *г* на *г*; еще меньше было найдено в иле дельты Миссисипи, а именно, $2 \cdot 10^{-6}$ *г* на *г*. Присутствующий в океаническом иле свинец мог бы частично находиться в виде составной части $CaCO_3$, который составляет 7% красной океанической глины. В связи с этим представляет интерес сообщение Форшгаммера (Forchhammer),[5] обнаружившего свинец в кораллах. Близость ионных радиусов кальция и свинца делает возможным такое внедрение.[6] Кроме того, свинец мог бы находиться в иле в форме сульфата или сульфида, так как органические вещества при их разложении восстанавливают сульфаты в сульфиды. Подобно тому как действие сероводорода на железные силикаты морского дна приводит к образованию пирита и марказита, оно может также привести и к образованию сернистого свинца. Наконец, свинец может быть связан с марганцовыми конкрециями океанического ила; в таких конкрециях установлено высокое содержание свинца в 0,1%.[7]

Гранитные породы и океанический ил являются образованиями, которые показывают наиболее высокое содержание свинца. На основании воззрений

---

[1] J. D. Robertson. Missouri Geol. Survey 1894, **7**, 479.

[2] Mon. U. S. Geol. Survey 1888, **13**, 350.

[3] См. F. W. Clarke. Data of Geochemistry, Washington 1924, стр. 641.

[4] F. W. Clarke a. G. Steiger. Journ. Wash. Acad. Sci. 1914, **4**, 58.

[5] См. F. W. Clarke, l. c. 1924. В различных живых организмах океана, в мягких частях молюсков, крустацеев и т. д. также были установлены следы свинца.

[6] Замещение Ca++ свинцом Pb++ легко происходит, как известно, в костях и влечет за собой опасность свинцового отравления; возможность вхождения Pb++ в калийные минералы силикатных пород доказали в недавнее время V. M. Goldschmidt и Cl. Peters (Göttingener Nachr. 1931, стр. 271).

[7] Challenger. Rept. Deep-sea deposits. 1891, стр. 417.

В. М. Гольдшмидта [1] становится понятным обогащение гранитов свинцом. Он обратил внимание на то, что при процессах отделения силикатных расплавов мы должны различать в геофизическом отношении два рода процессов обогащения. Во-первых, такие, при которых продукты обогащения имеют более высокую плотность, чем средняя плотность пород и расплавов пород; такие продукты преимущественно опускаются в направлении центра Земли. К процессам второго рода относится возникновение более легких по удельному весу магматических маточных растворов, прежде всего в виде водных растворов, в которых накопился целый ряд тяжелых металлов, в том числе и свинец. Соответственно этому мы можем различить две крайние группы металлов при затвердевании и разделении силикатных расплавов: 1) металлы, которые скопляются в тяжелой фазе и поэтому опускаются под действием силы тяжести земли; 2) металлы, которые сами по себе в чистом виде хотя и имеют высокий удельный вес, но благодаря тому, что они попадают в легкие водные фазы, накопляются преимущественно вблизи поверхности. Свинец принадлежит ко второй группе, его „родина“ — гидротермальный парагенезис. [2]

Распространенность уранового свинца

В предыдущем мы рассматривали общее содержание свинца в породах, не делая различия между урановым свинцом, возникшем в породах, и свинцом, образовавшемся в прегеохимические времена. В последующем мы хотим провести это различие и исследовать вопрос о распространенности уранового свинца. Как показывают определения атомных весов, в урановых минералах находят более или менее чистый урановый свинец, атомный вес которого округленно равен 206 (величина эффекта упаковки, который определяет отклонение от целых чисел в случае свинца еще не известна). Хонигшмид (Hönigschmid) нашел, что атомный вес свинца, полученного из урановой смолки из Морогоро (Восточная Африка), равен 206,046. Это был высокопроцентный урановый свинец, загрязненный лишь актиниевым свинцом, который по причинам, уже указанным выше, всегда содержится в урановом свинце, а также, вероятно, небольшим количеством ториевого свинца. Кропотливая работа извлечения из пород имеющихся в них масс свинца и определение их атомных весов еще не проделана, но все-таки мы можем вычислить верхнюю границу содержания уранового свинца в породах из известного содержания урана и возраста земной коры. Количество RaG (урановый свинец) равно:

$$RaG = \frac{U \cdot \lambda_u A}{1{,}15 \cdot 0{,}88}$$

[1] V. M. Goldshmidt. Metallwirtschaft 1931, **10**, 265.

[2] О геохимии свинца и месторождений свинцовых руд см. H. Schneiderhöhn. Metallwitrschaft. 1928 **7**, 191.

где U — количество урана, λ_u — постоянная распада урана, A — возраст земной коры, множитель 1,15 — отношение атомного веса урана (238) к атомному весу RaG (206), а множитель 0,88 выражает то, что мы должны принять во внимание при расчете не настоящее содержание урана в породах, а некогда существовавшее. Если принять среднее содержание урана в земной коре равным 4×10^{-6} *г* на *г*, возраст земной коры равным 1600 миллионов лет, для $\lambda_u = 1{,}5 \times 10^{-4}$ миллионов лет, то количество RaG в земной коре равно:

$$\frac{4 \times 10^{-6} \cdot 1{,}5 \times 10^{-4} \cdot 1600}{1{,}15 \cdot 0{,}88} = 9{,}5 \times 10^{-7} \text{ г на г земной коры,}$$

следовательно, в круглых цифрах, лишь $^1/_{20}$ общего содержания свинца. Подобное же вычисление можно произвести и в отношении содержания ThD (ториевого свинца). Если принять содержание тория в земной коре равным $1{,}6 \times 10^{-5}$ *г* на *г*,[1] для $\lambda_{Th} = 4 \times 10^{-5}$, для множителя, характеризующего отношение атомных весов тория и ториевого свинца, значение 12 и для множителя 0,88, отвечающего урановому свинцу, соответствующее значение 0,968, то количество ThD в земной коре выразится:

$$\frac{1{,}6 \times 10^{-5} \cdot 4 \times 10^{-5} \cdot 1600}{1{,}12 \times 0{,}968} = 9{,}3 \times 10^{-7} \text{ г на г земной коры,}$$

приблизительно то же содержание, что и уранового свинца.

ТАБЛИЦА 3

Порода	U	Th	Pb	Pв	Pв/Pb
Габбро	2,4	5,1	1,0	5,0	5
Гранит	9,0	20,0	3,7	30,0	8
Базальт	1,5	1,7	0,5	4,0	8
Кимберлит	3,2	4,7	1,1	16,0	15
Амфиболит	0,9	3,1	0,5	15,0	30
Дунит	1,4	3,4	0,6	42,0	70

Pb — количество свинца, образовавшегося в породе
Pв — общее количество свинца, находящегося в породе

Предыдущие числа относятся к среднему значению для земной коры, именно для изверженных пород. Такие же вычисления можно произвести и для отдельных пород, если известно содержание урана, тория и общее содержание свинца в данных

[1] Отношение тория к урану рассчитывается по предварительным данным Астона для отношения ториевого и уранового свинца в обычном свинце и оказывается равным 6, при чем должно быть принято во внимание, что период распада тория, который входит в расчет, точно не известен. Произведенные в последние годы анализы пород Гиршем (Hirsch. Schweiz. Min. und Petrogr. Mitt. 1928 и 1929) дают для Th/U приблизительно 4, более же старые измерения, наоборот, — меньшие значения.

пробах. Из анализов на свинец, произведенных автором и Хобби, а также и из известного содержания урана и тория в данного рода породе Холмс[1] вычисляет отношения образовавшегося в породах (RaG + ThD) к общему количеству свинца, как это видно из таблицы 3.

Содержание урана, тория и свинца в таблице выражено в *г* на 10^6 *г*. Далее отношение P_B/Pb, по Холмсу, в Уин-Силл = 60. Средний атомный вес свинца, извлеченного из горных пород, должен был бы поэтому едва заметно отличаться от свинца, полученного из руд. Для исследованных гранитов различных месторождений Европы средний атомный вес образовавшегося в породах свинца (RaG + ThD + AcD) исчисляется в 206,96. Эти граниты возникли в докембрийский, каледонский или варисцийский периоды и охватывают область между гранитами и гранодиоритами. Если мы примем соединительный вес свинца прегеохимического времени равным 207,22, то соединительный вес находящегося в гранитах всего свинца подсчитывается в 207,19. В зависимости от происхождения руд в более ранние или поздние времена соединительный вес свинца, полученного из них, немного колеблется. Если предположить, что руды произошли из гранитной магмы, этот вес должен был бы колебаться между 207,22 и 207,19, при чем низшее значение относилось бы к наиболее поздно образовавшимся рудам, так как в них должен быть наиболее заметен образовавшийся в магме свинец. Дальнейшее уточнение метода определения атомного веса дало бы вероятно возможность заметить разницу также в соединительном весе свинца, извлекаемого из дунитов, амфиболитов и т. д. Однако, здесь может итти речь о ничтожной разнице, во-первых, из-за преобладания во всех породах прегеохимического свинца и, во-вторых, потому, что понижающее действие уранового свинца на соединительный вес частично компенсируется повышающим действием ториевого свинца.

Прежде чем закончить эту главу мы еще остановимся на следующем изотопе свинца RaD. Вследствие короткой продолжительности жизни этого изотопа, его концентрация исчезающе мала, порядка 10^{-15} *г* на *г*. Однако, и эти малые количества имеют геохимическое значение. Согласно недавно выраженному взгляду Гана (O. Hahn),[2] присутствие гелия в повареной соли и сильвине можно объяснить тем, что при образовании этих солей из морской воды присутствующий RaD внедряется в кристаллы и является причиной сначала возникновения RaF, а затем гелия (α-частицы, которые застряли в кристалле). Чтобы дать твердо установленное содержание гелия, было бы достаточно увеличить концентрацию RaD в 1 *мл* морской воды приблизительно в 10 раз при образовании поваренной соли и приблизи-

---

[1] A. Holmes. Nature 1931, 128, 1042.
[2] O. Hahn. Naturwiss. 1932, 20, 86.

тельно в 100 раз при образовании сильвина. Во всяком случае можно думать, что главное количество RaD не опускается на дно, а остается в морской воде в растворенном или взвешенном виде. Применение RaD в качестве индикатора при определениях свинца уже была рассмотрено нами на стр. 62—63.

Космическая распространенность свинца

Изучение космической распространенности свинца идет по двум направлениям: первое — анализы метеоритов и второе — исследование солнечной и звездной атмосферы. Содержание свинца в метеоритах в недавнее время определили Ноддаки,[1] к сожалению, ими не опубликованы подробности примененных ими методов. Их результаты, относящиеся к смеси 42 каменных метеоритов различного происхождения и к 16 железным метеоритам, приводятся в таблице 4.

ТАБЛИЦА 4

Содержание свинца в метеоритах по Ноддаку в *г* на 1 *г*

Каменные метеориты	Железные метеориты	Троилиты
5×10^{-6}	$5{,}3 \times 10^{-5}$	$7{,}1 \times 10^{-4}$

Содержание свинца в каменных метеоритах таким образом в среднем меньше, чем в изверженных породах, которые содержат $1{,}6 \times 10^{-5}$ *г* свинца на *г* породы и не очень отличается от такового в базальтах и габбро, но несомненно меньше, чем в ультраосновных породах Земли. Высокое содержание свинца в троилите является прекрасной иллюстрацией халкофильной природы свинца и вместе с тем подтверждением представлений Гольдшмидта о геохимическом распределении элементов. В частности, в железной фазе накопляются сравнительно весьма значительные количества свинца, в среднем в десять раз больше, чем в силикатной фазе.

Если на основании приведенных данных вычислять относительную распространенность свинца в космосе, то для этого надо знать относительную распространенность каменных и железных метеоритов. Особенное внимание заслуживает далее троилит, как сульфидная составная часть метеоритов, на долю которой, по Фарингтону (Farington) приходится примерно 5% их массы. Соотношение космического силикатного и железного вещества можно примерно оценить, исходя из предположения, что средний состав всего вещества метеоритов равен таковому для всей Земли. Содержание же во всей Земле железной, никкелевой и силикатной части вычисляется из сейсмических данных. Тогда получают следующие числа (в %):

Часть каменных метеоритов	52
„ железных „	43
„ троилитов	5

[1] I. u. W. Noddack. Naturwissenschaften 1930, **18**, 761.

Ноддаки[1] избирают другой путь для вычисления относительной распространенности железных метеоритов, каменных метеоритов и троилита. Они вычисляют среднюю плотность метеоритов из средней плотности Меркурия, Венеры, Земли, Луны и Марса, исходя из предположения, что метеориты являются самостоятельными небесными телами, имеющими свои орбиты вокруг солнца в области четырех внутренних планет. Если известна средняя плотность метеоритного вещества, можно вычислить для него долю „камня“ и „железа“; надо только еще принять во внимание долю троилита, которая принимается равной 5,5%.

Ноддаки вычисляют среднюю плотность метеоритов равной 5,1 (средняя плотность Земли равна 5,56, следовательно, они лишь немного различаются), при чем они принимают плотность каменных метеоритов равной 3,3, железных метеоритов равной 7,8 и троилита равной 4,8. Тогда получаются следующие относительные массы (в %)

для каменных метеоритов		56,3
„ железных	„	38,2
„ троилита		5,5

т. е. приблизительно те же числа, что и вычисленные выше на основании сейсмических данных.

На основании вышеуказанных данных доля свинца во всей совокупности метеоритов вычисляется равной 6×10^{-5} *г* на *г*. Если мы отвлечемся от очень распространенных водорода и гелия по причинам, которые будут указаны в дальнейшем, то вышеупомянутое число представляет также распространенность свинца в космическом веществе. При образовании Земли и метеоритов не были захвачены главные массы водорода и гелия, так как силы тяготения в образовавшихся сравнительно малых единицах, в противоположность таковым на Солнце, не были достаточны, чтобы удержать легкие газы при господствовавшей высокой температуре. Если расположить элементы по убывающей распространенности, то свинец займет 34-ое место.[2]

Другой путь, ведущий к изучению космической распространенности свинца, основывается на измерении интенсивности спектральных линий элементов в спектре солнечной атмосферы. По определениям Русселя,[3] здесь свинец также занимает 34-ое место в ряду элементов, расположенных по убывающей распространенности. Если разделить элементы на три группы по убывающей распространенности, то свинец окажется в начале средней группы. Значение космической распро-

---

[1] I. u. W. Noddack. L. c.

[2] О распространенности элементов в метеоритах см. J. u. W. Noddack. Naturwissenschaften 1930, 18, 761.

[3] H. N. Russel. Astrophys. I. 1929, 70, 11.

страненности свинца, урана и тория дает возможность установить нижнюю границу возраста элементов. Подобно тому как мы можем по количеству накопившегося уранового свинца и урана заключить о возрасте минерала и о геологической эпохе, в которой он возник,[1] мы можем также вывести и заключение о возрасте остальных элементов земного вещества по космической распространенности свинца, урана и тория. Около одной трети существующего в настоящее время свинца обладает атомной массой 206 и произошло вероятно от распада урана. Поэтому мы должны считать количество свинца 2×10^{-5} *г* на *г* и количество урана 5×10^{-7} *г* на *г*, как среднее для метеоритного и земного вещества. Это приводит к возрасту вещества Земли $2{,}4 \times 10^{-10}$ лет, следовательно, к значению в 15 раз большему, чем возраст старейших минералов. Этот расчет, конечно, покоится на предположениях, что, с одной стороны, весь свинец с атомной массой 206 обязан своим существованием распаду урана и, с другой стороны, что время распада урана не подвергалось никакому измерению в названном огромном промежутке времени. В то время, как нельзя поручиться за правильность последнего числа, данные о распространенности свинца в изверженных породах могут претендовать на очень большую достоверность; то же относится до известной степени и к данным о космической распространенности элементов. Если совпадение места свинца в ряду метеоритной и астроспектральной распространенности является случайностью, то все же в виду замечательного совпадения данных двух различных методов едва ли можно сомневаться в том, что космическая распространенность свинца совсем не очень мала. Только 33 элемента из 92-х превосходят свинец по распространенности. В заключение 5 мы приводим в таблице сводку среднего содержания свинца в различных образованиях.

ТАБЛИЦА 5

Сводка содержания свинца в 1 *г* средней пробы

Изверженные породы	Красная океаническая глина	Терригенный ил	Каменные метеориты	Железные метеориты	Троилит
2×10^{-5}	7×10^{-5}	$0{,}4 \times 10^{-5}$	$0{,}5 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	7×10^{-5}

[1] Подробная дискуссия об определении возраста минералов и геологических эпох находится в сообщении A. Holmes. Bulletin of the National Research Council № 80 (1931).

Ида и Вальтер Ноддак

Геохимия рения [1]

(Zeitschrift für physikalische Chemie 154, 1931, стр. 207)

В этой работе высказывается взгляд на геохимическое поведение рения на основании всех до сих пор известных его химических и физических свойств. Многочисленные анализы Земли и метеоритов дают возможность установить пути распределения рения при образовании поверхности Земли. Проводится сравнение между данными химических анализов и результатами лабораторных экспериментов.

В одной из наших прежних работ [2] о нахождении рения в минералах были приведены тридцать исследованных минералов, при чем в пяти из них рений был установлен с достоверностью.

За последние пять лет при поддержке О-ва Содействия Немецкой Науки (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) и благодаря интересу, вызванному у многих новым элементом как у нас, так и за границей, мы имели возможность исследовать на рений очень многие минералы из различных частей Земли, а также многочисленные метеориты. [3] Нами были исследованы в Химической Лаборатории Государственного Физико-технического Института около 1600 минералов Земли и 60 метеоритов. Главным образом для оценки малых количеств вещества было заснято 1200 рентгеновских спектрограмм.

В первые годы мы отыскивали минералы, в которых после долгого и сложного химического обогащения мог быть открыт рений рентгеновским или дуговым спектром; таким образом постепенно мы получали все более ясное представление о распространении этого элемента в природе и затем решили исследовать на рений возможно большее количество разнообразных минералов, чтобы получить полное представление о его распределении на Земле и в космосе. Наряду с познанием свойств нового элемента шли и достижения в области способов получения его в чистом виде. Летом 1929 г. мы располагали в общем 3 *г* рения. Это количество позволило предпринять подробное исследование некоторых химических и физических свойств нового элемента. Однако, рений имел все же один недостаток: в наших руках он продолжал быть своего рода „привилегированным элемен-

---

[1] Перевод Н. В. Тагеевой.

[2] W. Noddack u. I. Tacke. Metallbörse 58, 1597, 1925.

[3] См. I. u. W. Noddack. Deutsche Forschung 11, B. 15, стр. 104—116, 1930. Изд. Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Berlin.

страненности свинца, урана и тория дает возможность установить нижнюю границу возраста элементов. Подобно тому как мы можем по количеству накопившегося уранового свинца и урана заключить о возрасте минерала и о геологической эпохе, в которой он возник,[1] мы можем также вывести и заключение о возрасте остальных элементов земного вещества по космической распространенности свинца, урана и тория. Около одной трети существующего в настоящее время свинца обладает атомной массой 206 и произошло вероятно от распада урана. Поэтому мы должны считать количество свинца 2×10^{-5} *г* на *г* и количество урана 5×10^{-7} *г* на *г*, как среднее для метеоритного и земного вещества. Это приводит к возрасту вещества Земли $2{,}4 \times 10^{-10}$ лет, следовательно, к значению в 15 раз большему, чем возраст старейших минералов. Этот расчет, конечно, покоится на предположениях, что, с одной стороны, весь свинец с атомной массой 206 обязан своим существованием распаду урана и, с другой стороны, что время распада урана не подвергалось никакому измерению в названном огромном промежутке времени. В то время, как нельзя поручиться за правильность последнего числа, данные о распространенности свинца в изверженных породах могут претендовать на очень большую достоверность; то же относится до известной степени и к данным о космической распространенности элементов. Если совпадение места свинца в ряду метеоритной и астроспектральной распространенности является случайностью, то все же в виду замечательного совпадения данных двух различных методов едва ли можно сомневаться в том, что космическая распространенность свинца совсем не очень мала. Только 33 элемента из 92-х превосходят свинец по распространенности. В заключение 5 мы приводим в таблице сводку среднего содержания свинца в различных образованиях.

ТАБЛИЦА 5

Сводка содержания свинца в 1 *г* средней пробы

Изверженные породы	Красная океаническая глина	Терригенный ил	Каменные метеориты	Железные метеориты	Троилит
2×10^{-5}	7×10^{-5}	$0{,}4 \times 10^{-5}$	$0{,}5 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	7×10^{-5}

[1] Подробная дискуссия об определении возраста минералов и геологических эпох находится в сообщении A. Holmes. Bulletin of the National Research Council № 80 (1931).

Ида и Вальтер Ноддак

Геохимия рения [1]

(Zeitschrift für physikalische Chemie 154, 1931, стр. 207)

В этой работе высказывается взгляд на геохимическое поведение рения на основании всех до сих пор известных его химических и физических свойств. Многочисленные анализы Земли и метеоритов дают возможность установить пути распределения рения при образовании поверхности Земли. Проводится сравнение между данными химических анализов и результатами лабораторных экспериментов.

В одной из наших прежних работ [2] о нахождении рения в минералах были приведены тридцать исследованных минералов, при чем в пяти из них рений был установлен с достоверностью.

За последние пять лет при поддержке О-ва Содействия Немецкой Науки (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) и благодаря интересу, вызванному у многих новым элементом как у нас, так и за границей, мы имели возможность исследовать на рений очень многие минералы из различных частей Земли, а также многочисленные метеориты. [3] Нами были исследованы в Химической Лаборатории Государственного Физико-технического Института около 1600 минералов Земли и 60 метеоритов. Главным образом для оценки малых количеств вещества было заснято 1200 рентгеновских спектрограмм.

В первые годы мы отыскивали минералы, в которых после долгого и сложного химического обогащения мог быть открыт рений рентгеновским или дуговым спектром; таким образом постепенно мы получали все более ясное представление о распространении этого элемента в природе и затем решили исследовать на рений возможно большее количество разнообразных минералов, чтобы получить полное представление о его распределении на Земле и в космосе. Наряду с познанием свойств нового элемента шли и достижения в области способов получения его в чистом виде. Летом 1929 г. мы располагали в общем 3 *г* рения. Это количество позволило предпринять подробное исследование некоторых химических и физических свойств нового элемента. Однако, рений имел все же один недостаток: в наших руках он продолжал быть своего рода „привилегированным элемен-

---

[1] Перевод Н. В. Тагеевой.

[2] W. Noddack u. I. Tacke. Metallbörse 58, 1597, 1925.

[3] См. I. u. W. Noddack. Deutsche Forschung 11, B. 15, стр. 104—116, 1930. Изд. Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Berlin.

том". Со времени его открытия (1925 г.) до конца 1929 г. нам неизвестно ни одной серьезной попытки воспроизвести нашу работу. Потому-то только очень немногие исследователи — М. Зигбан (M. Siegbahn) и В. М. Гольдшмидт, которым мы посылали для определения малые количества рения, могли исследовать этот элемент. Многие из присылаемых нам на пробу препаратов или совершенно не содержали рения или содержали его в такой малой концентрации, что не стоило его извлекать. Это положение изменилось лишь к концу 1929 г., когда В. Фейт [1] доставил препарат, в котором путем обогащения удалось ему получить элемент, отвечающий нашим данным о химических свойствах рения. В сульфидном осадке препарата мы нашли около 1,5% Re. Дальнейшая детальная обработка материала, которую В. Фейт произвел отчасти вместе с нами, показала, что из имеющегося вещества можно получить рений в таком количестве, какое до тех пор не считалось возможным. Благодаря успешной целеустремленной работе В. Фейта через полгода была достигнута техническая добыча рения, и таким образом в руках многочисленных исследователей оказались уже многие килограммы этого металла.

Нужно заметить, что новый источник получения рения не изменил, однако, наших данных о распространении (частоте) [2] рения в природе. Новый материал является техническим продуктом, — исходный же минерал содержит лишь $5 \cdot 10^{-8}$ рения (т. е. 0,05 *г* на тонну). В техническом продукте концентрация рения также настолько мала, что до сих пор ускользает от самых лучших анализов. И только лишь при переработке этого материала, уже с другой целью, было осуществлено действительное обогащение и добыча рения.

Геохимическое поведение рения

Пути распределения рения на земном шаре обусловлены, с одной стороны, свойствами атомов рения, с другой — химическим составом Земли. Из свойств атома рения геохимическое значение имеют прежде всего абсолютные величины его сродства к кислороду и к сере, так как эти величины позволяют судить, в какой мере элемент является лито-,халько- или сидерофилом. Затем важны размеры его ионов, при различных ступенях валентности, т. к. от величины ионов зависит вхождение рения в посторонние кристаллические решетки. Если бы все эти факторы были достаточно изучены, можно было бы дать удовлетворительную геохимию рения. Однако, это еще не так. Мы, правда, хорошо знаем химический состав поверхности Земли и знаем также кое-что о свойствах элемента рения, однако, не можем еще при помощи коэффициента распределения и кругового про-

---

[1] W. Feit. Z. angew. Ch. 43, 459, 1930.

[2] Для обозначения частоты элемента А. Е. Ферсман ввел термин кларк. *Прим. ред.*

цесса Борна уяснить его пути при образовании Земли. Поэтому пока мы должны удовлетвориться изучением рения на возможно большем аналитическом материале (в связи с его до сих пор известными свойствами) и по возможности охарактеризовать его путем сравнения с поведением некоторых сходных с ним элементов. В настоящее время особенно хорошо изучены те свойства рения, которые служат для открытия и выделения его в ходе химического анализа. [1] Развитие земного шара происходило преимущественно при повышенной температуре, при которой свойства этого элемента были в значительной мере иными. В дальнейшем рассматриваются химические свойства рения.

Рений, как элемент с порядковым числом 75, имеет семь валентных электронов. Во всех ступенях валентности геохимически особенно интересным является его сродство к кислороду и сере. В водных растворах рений находится обычно в виде одновалентного бесцветного аниона ReO_4 — перрениевой кислоты $HReO_4$. В разбавленных нейтральных растворах этот анион весьма устойчив относительно восстановления и окисления. Все его соли настолько легко растворимы в воде, что, при редкости рения, в геологических процессах никогда не происходит выделения чистых перренатов в виде самостоятельных минералов. Если в растворе находится малое количество перрената и большой избыток ниобатов, танталатов, молибдатов и вольфраматов, при чем все эти анионы будут выделены в форме кальциевых, стронциевых, бариевых, серебряных, свинцовых или железных солей, — перренат, несмотря на свою растворимость, частично все же войдет в решетки этих солей, т. к. ReO_4—имеет сходные размеры ионов с NbO_3^-, TaO_3^-, MoO_4^{--} и WO_4^{--}. Названные же кислоты имеют очень малую склонность входить в выкристаллизованный перренат; это явление используется для быстрой очистки рения. [2]

Не содержащая воды семиокись рения Re_2O_7 представляет желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 220° и заметно возгоняющееся уже при 150°. Кроме того известен высший окисел Re_2O_8, который образует мелкие бесцветные капельки и при незначительном нагревании разлагается на семиокись и кислород.

При действии сероводородом на нейтральный или щелочной раствор чистых перренатов кислород перрената замещается серой. Таким образом получаются моносульфоперренаты (напр., $KReO_3S$) и, наконец, тетрасульфоперренаты (как $KReS_4$). [3] В кислотах эти соли разлагаются с образованием черного нерастворимого семисернистого рения Re_2S_7. Этот же сульфид образуется при взаимодействии сероводорода с кислыми растворами перрената

---

[1] См. I. u. W. Noddack. Z. anorg. Ch. **181**, 1, 1929; **183**, 353, 1929. Z. a gew. Ch 44, 215, 1931.

[2] См. I u. W. Noddack. Z. angew. Ch., loc. cit.

[3] W. Feit. Z. angew. Ch. **44**, 65, 1931.

и тем быстрее, чем больше концентрация недиссоциированной перрениевой кислоты. В присутствии других металлов, образующих сульфиды, рений входит в эти сульфиды, — преимущественно в сульфиды молибдена, рутения, осмия, ванадия, вольфрама, меди, серебра и мышьяка и в меньшей степени в сульфиды свинца и сурьмы, висмута, железа и цинка. Сульфид рения выпадает при взаимодействии растворов перрената с сульфидами элементов железа, цинка или марганца. Выпавший семисульфид рения уже очень мало растворим в сернокислых щелочах.

При слабом нагревании металлического рения или Re_2O_7 в струе хлора образуется темнозеленый легко летучий хлорид $ReCl_7$, который при соприкосновении с водой частично гидролизируется.

Перрениевая кислота $HReO_4$ является аналогом надхлорной кислоты $HClO_4$ и пермангановой кислоты $HMnO_4$, от которых она отличается гораздо большей устойчивостью. Рений отличается от марганца гораздо большим сродством к сере, которое особенно проявляется в образовании Re_2S_7.

Указанный высший окисел Re_2O_8 некоторыми свойствами напоминает окисел осмия Os_2O_8. Теплоты образования R_2O_7 и Re_2S_7 наиболее сходны с таковыми MoO_3 и MoS_3; высшие галоидные соединения рения по своей устойчивости сходны с таковыми молибдена.

Устойчивость перренатов связана с ионом ReO_4^-. При сушке или плавлении перренатов с избытком щелочи образуются ренаты желтого цвета — соли двухосновной кислоты H_2ReO_4. По своей растворимости эти соли сходны с манганатами, молибдатами и вольфраматами, но значительно менее устойчивы в водных растворах, чем манганаты; в сильно щелочных водных растворах они сами переходят в перренаты.

Если к расплавленному ренату прибавить щелочные ниобаты, танталаты, молибдаты или вольфраматы, при чем выпадут труднорастворимые в расплаве соли кальция, бария или железа этих кислот, то рений выпадает также в осадок, т. к. диаметр ионов рения ^{VI} весьма близок к таковому ниобия ^{V}, тантала ^{V}, молибдена и вольфрама ^{VI}. Шестивалентный окисел ReO_3 и сульфид ReS_3 до сих пор еще не выделены. При нагревании металлического рения в струе хлора до 500° образуется коричневый хлорид формулы $ReCl_6$, который, как и $ReCl_7$, при соприкосновении с водой отщепляет хлор и образует черный гидрат двуокиси рения.

После семивалентного рения наиболее устойчивым является четырехвалентный. Его можно получить восстановлением сильно щелочных или кислых водных растворов перренатов [1] путем или медленного восстановления или термического разложения не содержащих воду соединений семивалентного рения.

---

[1] I. u. W. Noddack. Z. angew. Ch., loc. cit.

При сильном нагревании перренатов в индиферентной атмосфере наступает медленное разложение их на двуокись рения, основание и кислород, при чем небольшое количество Re_2O_7 улетучивается. Не содержащая воду семиокись рения при нагревании разлагается на двуокись рения и кислород. При плавлении, таким образом, устанавливается почти полное равновесие между перренатом, ренатом, двуокисью рения, семиокисью рения, щелочами и кислородом. Геохимически это равновесие указывает на то, что при высокой температуре и малой концентрации рения существенную роль играют щелочи, кислород и двуокись рения, и что в природе почти весь окисный рений встречается в виде ReO_2.

Подобно двуокиси, двусернистый рений также весьма устойчив при высокой температуре. Семисернистый рений разлагается при нагревании в вакуме при 700° на двусернистый рений и серу. При действии сероводорода или серы на горячую двуокись рения образуется двусернистый рений. В уравнении:

$$ReO_2 + 2H_2S \rightarrow ReS_2 + 2H_2O$$

и

$$ReO_2 + 3S \rightarrow ReS_2 + SO_2$$

равновесие сильно сдвинуто в правую сторону.

Радиус иона четырехвалентного рения сходен с таковым Ti^{IV}, Nb^{IV}, Ta^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{IV}, W^{IV}, Ru^{IV} и Os^{IV}.[1]

Цвет водного раствора $ReCl_4$ зеленовато-коричневый, сходный с $MnCl_4$. В противоположность марганцу четырехвалентный рений проявляет большое сродство к сере. Из сильно кислых растворов $ReCl_4$ сероводородом может быть осажден черный двусернистый рений ReS_2.

В своем сродстве к кислороду и к сере, рений имеет, как мы видели, два отчетливо выраженных максимума устойчивости, именно в семи и четырехвалентной форме.

В общем можно сказать, что химический характер рения становится более выраженным с переходом к высшим валентностям. Мы увидим, что эта особенность отражается на его геохимическом поведении. По своей наклонности к образованию высшей валентной формы, он уподобляется своим соседям по периодической системе — молибдену, вольфраму, осмию — и отличается от рутения, который обладает меньшею тенденцией к переходу к максимальной валентности. Если вычислить для отдельных валентностей рения отношение $\frac{\text{сродство к кислороду}}{\text{сродство к сере}}$, то оказывается, что эти отношения по величине для рения стоят между молибденом и осмием, вольфрам

[1] Интерполировано по таблице В. М. Гольдшмидта. Vidensk. Selsk. Skr. Oslo. Math.-naturw. Kl. № 2, стр. 55, 1926.

же, при своей меньшей склонности к образованию сульфидов, — несколько отступает назад. Абсолютные величины теплот образования кислородных и сернистых соединений четырехвалентного рения близки к таковым четырехвалентного молибдена, а семивалентного рения — к шестивалентному молибдену. Теплоты образования кислородных и сернистых соединений четырех- и восьмивалентного осмия значительно меньше.

Точка плавления элементарного рения, которую мы определили в 3410° абс., и его теплота испарения ближе всего подходят к вольфраму; по своей кристаллической структуре (гексагональная наиболее плотная шаровая упаковка) и плотности (21,4) [1] этот элемент более всего сходен с осмием.

Результаты анализов минералов

Теперь мы попытаемся, приняв во внимание описанные свойства рения, проследить тот путь, которому он следует при образовании минералов. Статистические данные показывают, что стремление элемента к самостоятельному минералообразованию зависит от двух факторов, а именно, — от его распространенности (частоты) и от сходства с другими элементами. Для каждого элемента в общих чертах справедливо следующее положение: количество его, образующее самостоятельные минералы, пропорционально его частоте, сходство же с другими элементами обуславливает его рассеяние во множестве минералов, состоящих из этих элементов, и таким образом не способствует самостоятельному минералообразованию. У рения оба эти фактора таковы, что не благоприятствуют самостоятельному минералообразованию. Элемент этот исключительно редкий, и по своему положению в периодической системе, настолько сходен со многими другими элементами, что вероятно он вообще не способен образовывать самостоятельные минералы или даже быть заметной составной частью в других минералах. Геохимия рения поэтому весьма своеобразна. Это геохимия малых примесей. Вследствие этого для определения содержания рения все минералы должны подвергаться предварительной сложной обработке.

Исследование 1600 минералов оказалось возможным только при совместном применении химического, рентгеноспектроскопического [2] и иногда дугового спектроскопического анализа. Мы не будем здесь останавливаться на отдельных методах обогащения и анализа, так как о них мы уже неоднократно говорили. [3] Следует только заметить, что в настоящее время химические

---

[1] V. M. Goldschmidt. Z. physikal. Ch. (B) 2, 244, 1929.

[2] Мы приносим благодарность за плодотворную работу нашим сотрудникам в области рентгеноспектроскопии: д-ру Б. Беуте и К. Гохберг (Beute u. Hochberg).

[3] I. u. W. Noddack. Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 354, 1927. Z. physik. Ch. 125, 268, 1927.

методы обогащения рения настолько хорошо известны, что в 1 *кг* любого минерала может быть обнаружено до 10^{-9} *г* рения.

Постепенно выяснялось все большее значение изучения тех металлов, совместно с которыми рений встречается в минералах, и мы стали работать над точными методами обогащения и определения этих металлов. К этому мы еще вернемся в другом месте.

В нижеследующем обсуждении результатов выполненных нами 1600 анализов минералов при упоминании отдельных образцов в скобках показаны номера анализов из таблицы 1. В этой таблице приведены некоторые из анализированных нами на рений минералов. Мы приводим только те точно определенные минералы, которые отличаются заметным содержанием рения или же которые по содержанию или отсутствию в них этого элемента дают интересный материал о его распределении. Для некоторых минералов указано число исследованных образцов, но большею частью приведен только один анализ, кроме тех случаев, когда содержание рения в различных образцах заметно различно.

С целью получения минералов мы совершили несколько поездок в Скандинавию, [1] поэтому скандинавские образцы составляют сравнительно большой процент среди приведенных минералов. Нам удалось, однако, получить минералы и из многих других частей света.

В таблице расположены в систематическом порядке: силикаты, карбонаты, соли галоидов, соли кислородных кислот серы, фосфора, ниобия, тантала и т. д., окислы, сульфиды и самородные элементы. В первом столбце указаны порядковые номера минералов в таблице, во втором — число исследованных образцов, в третьем — название минерала, в столбце 4 — места или страна его нахождения, в столбце 5 — приблизительный состав минерала, в столбце 6 — найденная концентрация в этом минерале элементов сероводородной группы: меди, серебра, золота, кадмия, ртути, германия, олова, свинца, ванадия, мышьяка, сурьмы, висмута, молибдена, вольфрама, рутения, осмия, родия, иридия, палладия, платины и рения, увеличенное в 10^6 раз. Так как в этой таблице мы даем только малые примеси этих элементов, содержание их свыше 10^{-3} обозначено знаком ∞.

Мы приводим вместе с рением содержание и других элементов, так как они помогут нам изучить пути распределения рения; кроме того, этот материал послужит дополнением к прежним анализам минералов, так как до сих пор не было еще подобного широкого сопоставления „наименьших составных частей“ минералов; в большинстве анализов определялись количества не меньшие 10^{-3}.

---

[1] I. u. W. Noddack. Deutsche Forschung, вып. 15, loc. cit.

ТАБЛИ

№№ пп.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
						I. Сили
1	2	Альбит	Ризенгебирге	$NaAlSi_3O_8$	20	—
2	4	Альвит	Крагерё, Норвегия	$(Zr, Hf)\ SiO_4$	100	1
3		Альвит	Колорадо	„ „	60	0
4	1	Амблигонит	Калифорния	$Li/Al\ (OH, F)/PO_4$	—	—
5	1	Амфиболит	Пенсильвания	$CaMg_3Si_4O_{12}$	30	0
6	1	Андалузит	Фихтельгебирге	Al_2SiO_5	20	0
7	1	Аквамарин	Урал	См. Берилл	150	0
8	21	Базальт	Кайзерштуль	Оливин + авгит	10	0
9		Базальт	Швеция	„ „	30	0
10	1	Боксит	Крайна	$Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$	10	0
11	6	Берилл	Бразилия	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	30	0
12		Берилл	Эвье (Evje), Норвегия	„	90	0
13	3	Биотит	Финляндия	$K_2HAl_3Si_3O_{12} \cdot 3Mg_2SiO_4$	30	—
14	1	Бревстерит	Стронтиан Шотландия	$\sim H_{10}\ (Ca, Sr)\ Al_2\ Si_6O_{21}$	10	0
15	1	Бронзит	Тироль	$(Mg, Fe)\ SiO_3$	5	0
16	1	Христобалит	Мексика	SiO_2	2	0
17	2	Диопсид	Центральные Альпы	$CaMgSi_2O_6$	40	0
18	1	Эдингтонит	Бёлет (Böhlet), Швеция	$\sim H_6BaAl_2Si_3O_{13} \cdot H_2O$	—	—
19	1	Эклогит	Норвегия	$(Mg, Al, Fe)\ SiO_4$	2	0
20	4	Эпидот	Крагерё, Норвегия	$(Ca, Mg, Fe)\ Al_2Si_4O_{12}$	50	0
21	1	Эвклаз	Бразилия	$HBeAlSiO_5$	100	0
22	1	Форстерит	Цейлон	Mg_2SiO_4	50	0
23	64	Гадолинит	Арендаль, Норвегия	$(Fe, Be)_2Yr_2Si\ O_{10}$	10	0
24		Гадолинит	Эвье (Evje), Норвегия	$(FeBe)_2\ Y_2Si_2O_{10}$	—	—
25		Гадолинит	Хиттерё „	„ „	50	0
26		Гадолинит	Ивеланд „	„ „	200	4
27	3	Гранат	Сетесдален „	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	—	—
28	15	Гранит	Южн. Норвегия	Полев. шпат + кварц + + слюда	30	0
29		Гранит	Гарц	Полев. шпат + кварц + + слюда	10	0
30		Гранит	Андон	Полев. шпат + кварц + + слюда	—	—
31	1	Гармотом	Андреасберг в Гарце	$\sim BaAl_2Si_5O_{11} \cdot 5H_2O$	10	0
32	1	Гелландит	Крагерё, Норвегия	$Ca_2\ (Al, Y, Fe)_6Si_4O_{19}$	200	1
33	1	Гейландит	Исландия	$\sim Ca_2Al_4Si_{11}O_{30} \cdot 10H_2O$	5	0
34	4	Рогов. обманка	Сулитьельма, Норвегия	$(Mg, Ca, Fe)\ SiO_3$	50	0
35		Рогов. обманка	Гренландия	„ „	20	0
36	1	Гиалофан	Швейцария	$\sim BaAl_2Si_2O_8$	—	—
37	2	Каолин	Венгрия	$H_4Al_2Si_2O_9$	2	0
38		Каолин	Колорадо	„	0	0
39	1	Кимберлит	Южная Африка	См. Диопсид	5	0
40	3	Лава	Везувий	„ Базальт	90	0,2
41	18	Глина	Естедалсбре (Jostedalsbre), Норвегия	„ Глина	10	0
42		Глина	Свартизен (Svartisen), Норвегия	„ „	4	0
43		Глина	Ронский глетчер	„ „	0	0

ЦА 1

Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
каты																		
—	—	—	10	—	10	10	30	0	0	5	—	0	0	0	0	0	0	0
0	5	—	10	10	100	60	150	5	2	30	300	0	0	0,01	0,01	5	5	0,06
0	—	—	30	50	20	—	100	0	—	10	50	0	0	0	0	1	0	0,2
—	—	—	2	—	—	150	50	0	—	10	—	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	6	4	5	15	30	0	—	4	0	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	5	0	0	10	30	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
0	2	—	20	0	0	5	10	0	0	1	3	—	—	—	—	—	0	0
0	—	—	8	6	10	250	9	5	1	10	20	0	0	0,02	0,04	0,05	0,1	0
0	—	—	2	0	2	80	30	0	—	20	5	0	0	0	0	0	0,03	0
0	—	—	—	—	2	—	10	0	—	3	—	0	—	—	—	—	0	0
0	0	—	10	1	2	110	70	0	0	2	5	0	0	0	0	0	0,02	0
0	2	—	—	—	—	40	20	0	0	5	—	0	0	0	0	0	0,05	0
—	—	—	4	0	1	50	20	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0	0
0	—	—	6	0	5	0	2	0	0	0	0	0	—	—	0	0	0	0
0	0	—	3	2	5	5	20	0	0	10	15	0	0	0	0	0,01	0,02	0
0	—	—	2	2	4	2	10	—	—	10	2	—	0	0	0	0	0	0
0	0	0	2	—	4	—	50	—	—	5	—	0	0	0	0	0,02	0,01	0
—	—	—	5	0	40	—	50	0	0	2	0	0	0	—	—	—	0	0
0	1	—	5	5	2	20	10	0	0	10	10	0	0	0	0	0	0,01	0
0	0	—	2,5	4	8	10	40	4	1	10	5	0	0	—	—	0	0	0
0	0	—	10	0	0	5	10	0	0	2	0	—	—	—	—	—	0	0
0	10	—	3	2	4	80	50	0	—	10	2	0	0	—	—	0	0	0
0	0	—	15	10	160	20	25	5	20	20	100	0	0	0	0	0	1	0,03
—	—	—	5	0	40	60	50	—	—	40	10	—	—	0,1	0,3	3	5	0,05
0	0	—	20	—	5	10	100	20	5	30	50	0	0	0	0	0	0,1	0,3
0,2	2	0	10	10	5	60	100	5	4	100	40	0	0	0	0	0,9	2	1,1
—	—	—	—	—	5	80	25	0	0	10	—	—	—	—	—	—	0,01	0
0	4	0	5	1	4	10	10	0	0	6	30	0	0	—	—	—	0,02	0
0	—	—	1	0	10	50	50	0	0	20	4	0	0	—	—	—	0,01	0
—	—	—	3	—	5	—	20	0	0	3	20	0	0	—	—	—	0,05	0
0	—	—	0	0	0	0	10	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	10	—	8	10	15	60	50	1	1	10	20	0	0	0	0	0	0,1	0
0	0	—	5	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	—	—	10	2	4	60	10	5	2	2	10	0	0	0	0	0,01	0,02	0,002
0	0	—	2	0	30	40	70	—	—	4	—	—	—	—	—	0	0	0
—	—	—	0	0	20	0	10	0	0	2	0	0	0	—	—	0	0	0
0	0	—	0	0	5	5	20	0	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	—	0	—	0	10	0	—	1	—	—	—	—	—	—	0	0
0	—	—	1	0	0	0	2	0	—	8	3	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	10	5	15	80	30	10	2	30	20	0	0	0	0	0,01	0,04	0
0	0	0	5	0	1	2	5	0	0	2	0	0	0	—	—	0	0	0
0	1	—	2	0	0	0	0	0	—	0	0	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	0	0	0	15	2	0	0	5	—	0	0	—	—	—	0	0

№№ п. п.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
44		Глина	Гренландия	См. Глина	20	0
45	1	Лепидолит	Розена (Rozena), Моравия	$HKLiAl_3(SiO_4)_3$	3	0
46	1	Лейцит	Везувий	$KAlSi_2O_6$	20	0
47	1	Малакон	Мадагаскар	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	40	0
48	16	Метеорит	Имилак, Чили	Оливин + бронзит + пироксен	2	0
49		Метеорит	Вигамо, Италия	„ „ „	15	0
50		Метеорит	Теннасильм	„ „ „	6	0
51	1	Молибдосодалит	Везувий	$\sim 3(Na_4Al_4Si_4O_{16}) \cdot 4NaCl$	0	0
52	5	Мусковит	Тромöен (Tromöen), Норвегия	$H_4K_2Al_4Si_6O_{21}$	10	0
53		Мусковит	Бодё (Bodë), Норвегия	„	25	0
54	1	Натролит	Бревик	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	—	—
55	1	Нефелин	Норвегия	$Na_9K_2Al_{11}Si_{12}O_{46}$	20	0
56	1	Нефрит	Китай	$\sim (Na_2, Ca, Mg, Fe)Al_2(SiO)_4$	110	—
57	9	Оливин	Фихтельгебирге	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	30	0
58		Оливин	Метеорит из Имилака, Чили	„	2	0
59		Оливин	Урал	„	60	0
60	11	Ортит	Крагерё, Норвегия	$Ca_2(Al, Ce, Fe)(SiO_4)_3$	20	0
61	8	Ортоклаз	Гарц	$K_2Al_2Si_6O_{16}$	150	0
62		Ортоклаз	Ивеланд, Норвегия	„	10	0
63		Ортоклаз	Центральные Альпы	„	20	0
64	2	Оранжит	Лангезундфиорд, Норвегия	$ThSiO_4$	10	0
65	2	Поллуцит	Эльба	$H_4Cs_4Al_4(SiO_3)_9$	30	—
66		Поллуцит	Маине, США	„ „	0	0
67	7	Пироксен	Фихтельгебирге	$MgAl_2SiO_6$	15	0
68	15	Кварц	Эвье, Норвегия	SiO_2	0	—
69		Кварц	Бразилия	„	0	0
70		Кварц	Штейермарк	„	—	—
71	1	Родонит	Швеция	$MnSiO_3$	40	—
72	16	Песок	Нордзе	Смесь из кварца, слюды, полевого шпата и рутила	2	0
73		Песок	Альтенельф, Норвегия		0	—
74		Песок	Верхний Рейн, (Oberrhein)		5	—
75	5	Серпентин	Урал	$H_4Mg_3Si_2O_9$	20	0
76		Серпентин	Тромöен (Tromöen), Норвегия	„	60	0
77	1	Тальк	Канада	$\sim 4MgSiO_3 \cdot H_2SiO_3$	4	0
78	1	Таленит	Ивеланд, Норвегия	$H_2Y_4Si_4O_{15}$	90	1
79	2	Тортвеитит	„ „	$Y_2Si_2O_7$	30	0
80	34	Глина	Фьерланд (Fjaerland), Норвегия	Смесь из полевого шпата, кварца, слюды, $CaCO_3$ и Fe_2O_3	50	0
81		Глина	Гарц		8	0
82		Глина	Амазонка		0	0
83	2	Цеолит	Фароер (Faröer)	$Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2SiO_3$	—	—
84	1	Циннвальдит	Альтенберг	$F_2K_2(Li)Al_2Si_3O_9$	—	—
85	14	Циркон	Цейлон	$ZrSiO_4$	40	0

Продолжение

Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
0	0	—	5	0	2	50	30	0	0	5	0	0	0	—	—	0	0,02	0
0	0	—	5	0	6	5	20	2	0	10	—	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	30	2	6	60	10	0	0	25	20	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	5	2	150	30	50	0	1	5	50	0	0	0	0	0	0,03	0
0	0	—	10	0	4	60	30	0	0	2	10	0	0	—	—	0	0,01	0
0	0	—	6	8	2	11	5	0	—	0	0	—	—	—	—	—	—	0
0	—	—	15	2	0	40	10	0	0	3	5	0	0	0	0	0	0,03	0
0	0	—	5	0	4	10	5	—	—	1	—	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	20	—	7	30	150	1	0	15	10	0	—	—	—	0	0	0
0	0	—	6	2	10	200	30	0	—	20	5	0	0	—	—	—	—	0,01
—	—	—	2	0	5	5	10	0	0	8	0	0	0	—	—	—	0	0
0	0	—	10	0	0	3	15	0	—	1	0	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	2	0	—	—	40	0	—	15	5	—	—	—	—	—	0	0
0	—	—	4	5	5	80	50	2	0	5	—	0,01	0,05	0	0	0,05	0,08	0
0	—	—	10	0	0	10	5	0	0	0	—	0	0	—	—	—	0	0
0	0	—	2,5	0	1	100	30	0	—	20	2	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	20	20	15	120	50	0	—	10	30	—	0	0	0	0	0,1	0
0	2	—	2	0	0	10	—	1	0	5	2	0	0	0	0	0	0,03	0
0	—	—	—	—	0	—	20	—	—	—	0	—	—	—	—	—	0	0,02
0	—	—	10	1	5	5	5	—	—	1	—	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	60	10	∞	50	40	4	0,1	30	150	0	—	—	—	—	0	0,02
—	—	—	0	0	3	2	0	0	0	2	0	0	0	—	—	—	0	0
—	—	—	—	—	10	—	2	—	—	4	0	0	0	—	—	—	0	0
0	—	—	3	0	20	10	5	0	0	10	2	0	—	—	—	—	0	0,002
—	—	—	2	—	2	4	0	0	0	1	0,4	0	0	—	—	0	0	0,007
—	—	—	0	0	0	—	0	—	—	1	0	0	—	—	—	0	0	0
—	—	—	—	—	6	0	1	—	—	0	0	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	0	0	40	10	30	0	0	20	0	0	0	—	—	—	0	0
0	—	—	1	0	2	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0,007	0
—	—	—	0	0,2	—	0	0,5	—	—	1	0	—	—	—	—	0	0,04	0
—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	1	—	—	—	—	—	0	0,01	0
0	—	—	2	0	0	80	20	0	0	10	10	0	0	—	—	0,08	0,1	0
0	—	—	5	2	3	20	30	0	0	15	—	—	—	—	—	—	0,05	0
—	—	—	2	0	0	2	5	0	0	0	0	—	—	—	—	0	0	0
0	—	—	35	4	100	—	50	0	1	25	80	—	—	—	—	0	0,6	0
0	—	—	10	2	30	100	150	2	0	30	200	0	0	0,5	0,8	3	4	0,6
—	—	—	5	0	0	0	5	0	0	2	0	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	0	0	5	—	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	0	0
0	—	—	8	20	70	5	2	—	—	0	—	—	—	—	—	0	0	0
—	—	—	0	0	2	4	2	—	—	4	2	0	0	—	—	0	0	0
—	—	—	5	—	30	—	20	—	—	10	0	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	40	20	700	5	30	2	—	60	190	—	0	—	—	—	0,1	0,01

№№ п. п.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
86		Циркон	Коннектикут	$ZrSiO_4$	10	0
87		Циркон	Норвегия	$ZrSiO_4$	100	—
						2. Кар
88	1	Арагонит	Моравия	$CaCO_3$	10	0
89	1	Церуссит	Фрейунг. Оберпфальц	$PbCO_3$	300	0
90	1	Доломит	Тироль	$CaMg(CO_3)_2$	10	0
91	1	Магнезит	„	$MgCO_3$	0	0
92	2	Малахит	Урал	$Cu\ O_3 \cdot Cu(OH)_2$	∞	30
93	2	Марганц. шпат	Гарц	$Mn\ O_3$	400	8
94	1	Сидерит	Игло, Венгрия	$FeCO_3$	∞	0
95	2	Стронцианит	Вестфалия	$SrCO_3$	5	0
96	2	Витерит	Штейермарк	$BaCO_3$	2	0
97	1	Цинковый шпат	Боливия	$ZnCO_3$	∞	4
						3. Нитраты и
98	1	Чилийская селитра	Атакама, Чили	$NaNO_3$	0,5	—
99	3	Флюоцерит	Гундгольмен (Hundholmen), Норвегия	YF_3	30	0
100	5	Плавиковый шпат	Гундгольмен (Hundholmen), Норвегия	CaF_2	200	0
101	2	Каинит	Стассфурт	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	0	—
102	2	Карналлит	Стассфурт	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—
103	1	Криолит	Гренландия	Na_3AlF_6	50	—
104	1	Каменная соль	Виелиска (Wielieska)	$NaCl$	0	—
						4. Соли кислот Ti, P,
105	5	Апатит	Циннвальд	$Ca_5P_3O_{12}F$	90	0
106		Апатит	Ст-Готард	„	400	2
107	4	Бломстрандит	Гиттерё (Hitterö), Норвегия	$Y(Nb, Ta)O_3 \cdot YTiO_3$	50	0
108	1	Целестин	Озеро Эри, США.	$SrSO_4$	10	0
109	23	Колумбит	Арендаль, Норвегия	$(Fe, Mn)Nb_2O_6$	100	2
110		Колумбит	Мосс „	„ „	60	—
111		Колумбит	Мадагаскар	„ „	150	—
112	8	Деклоазит	Боливия	$Pb\ V_3O_8 \cdot Zn(OH)_2$	∞	—
113	4	Евксенит	Крагерё, Норвегия	$Fe\ Nb_4O_{12} \cdot Y_2Ti_4O_{11}$	160	—
114	6	Фергусонит	Арендаль	$Y(Nb, Ta)O_4$	30	—
115	2	Гипс	Виелиска (Wieliska)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2	—

Продолжение

	Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
	—	—	—	—	—	∞	40	50	0	—	10	300	0	0	—	—	—	0	0
	—	—	—	5	80	300	100	10	—	—	20	100	0	0	—	—	—	0,04	0,05
бонаты																			
	0	—	—	1	0	—	4	2	0	0	2	0	0	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	10	5	∞	20	∞	5	—	40	—	—	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	0,2	—	—	5	20	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	—	—	5	0	3	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	0
	0	—	—	5	2	300	50	20	—	—	20	5	0	0	—	—	—	0	0
	0	—	—	2	0	160	10	60	2	—	10	0	0	0	—	—	—	0	0
	—	—	—	5	—	20	5	30	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0
	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	0	0	—	—	—	—	—	—	0
	—	—	—	0	0	5	0	10	0	0	5	—	0	0	—	—	—	0	0
	—	—	—	1	—	200	—	10	—	—	25	2	—	—	—	—	—	0	0
соли галоидов																			
	—	—	—	0	0	0	0	0,2	—	—	0	0	0	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	5	2	4	10	5	—	—	3	20	0	0	—	—	—	0	0
	—	—	—	30	0	1	5	10	0	—	8	6	0	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	2	—	0	0	1	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	0	—	0	0,2	0	—	—	0	0	—	—	—	—	—	0	0
	—	—	—	10	0	0	3	6	—	—	10	0	0	0	—	—	—	0	0
	—	—	—	2	—	—	0	0,3	—	—	0	0	0	—	—	—	—	0	0
V, Nb, Ta, S, Cr, Mo, W																			
	0	30	0	10	0	140	∞	∞	6	—	10	100	0	0	—	—	—	0,01	0
	0	—	—	—	—	∞	900	300	—	—	30	20	0	0	—	—	—	0,04	0
	—	—	—	80	40	∞	400	200	10	0,2	50	∞	0	0	—	—	—	0,1	0
	—	—	—	0	0	40	0	10	0	—	4	0	—	—	—	—	—	—	0
	0,05	10	0	40	5	600	400	60	0	5	50	∞	—	—	—	—	—	3	0,2
	—	30	—	10	30	800	200	200	10	—	50	∞	0	0	—	0,1	0,8	1	0,1
	—	—	—	20	100	∞	300	100	2	—	20	800	0,01	0	0,04	0,4	1	2	0,05
	—	—	—	10	2	∞	∞	∞	30	1	150	—	—	—	—	—	—	—	0
	—	—	—	150	10	∞	60	50	5	—	50	∞	—	—	—	—	—	0,1	0,01
	—	—	—	—	5	∞	100	50	—	—	30	400	—	—	—	—	—	0	0,02
	—	—	—	0	—	0	—	2	—	—	3	0	0	0	—	—	—	0	0

№№ п.п.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
116	1	Гюбнерит	Гладстон, Колорадо	$MnWO_4$	200	—
117	4	Ильменит	Экерзунд, Норвегия	$FeTiO_3$	40	—
118	3	Крокоит	Тасмания	$PbCrO_4$	∞	—
119	1	Миметезит	Баденвейлер	$Pb_5As_3O_{12}Cl$	—	—
120	6	Монацит	Мадагаскар	$CePO_4$	200	0
121	1	Пироморфит	Фрейберг	$Pb_5P_3O_{12}Cl$	—	—
122	1	Ризёрит	Ризёр (Risör), Норвегия	$Y(Nb, Ta)O_4 \cdot Y_2(TiO_3)_3$	10	0
123	2	Самарскит	Мосс „	$Y_2(Nb, Ta)_2O_8$	80	4
124	2	Шеелит	Дунедин, Новая Зеландия	$CaWO_4$	20	0
125	1	Барит	Брикслег (Brixlegg), Тироль	$BaSO_4$	2	0
126	18	Танталит	Штейнкопф, Южн. Африка	$Mn(Ta, Nb)_2O_6$	40	0
127		„	Финляндия	„ „	100	0
128	2	Ванадинит	Аризона	$Pb_5V_3O_{12}Cl$	∞	2
129	5	Вольфрамит	Циннвальд	$(Fe, Mn)WO_4$	200	—
130	3	Вульфенит	Блейберг, Коринтия	$PbMoO_4$	100	0
131	1	Ксенотим	Норвегия	YPO_4	100	—
132	1	Иттротанталит	Рааде, Норвегия	$Y_2(Ta, Nb)_2O_8$	—	—
						5. Оки
133	13	Хромистый железняк	Штейермарк	$FeO \cdot Cr_2O_3$	20	0
134		Хромистый железняк	Тромзё, Норвегия	„	30	0
135	1	Клевеит	Бревик „	U_3O_8	90	2
136	4	Железный блеск	Лонгбан (Langban) Швеция	Fe_2O_3	110	2
137	2	Гаусманнит	Лонгбан (Langban) Швеция	Mn_3O_4	500	10
138	4	Магнитный железняк	Кируна	Fe_3O_4	50	0
139	1	Молибденовая охра	Кнабен, Норвегия	MoO_3	250	0
140	2	Псиломелан	Гарц	MnO_2	∞	50
141	4	Пиролюзит	Платтен, Богемия	„	100	4
142	9	Рутил	Штейермарк	TiO_2	20	0
143		„	Крагерё, Норвегия	„	250	—
144	1	Торианит	Цейлон	$ThO_2 \cdot UO_2$	300	2
145	1	Уранов. слюдка	Массачузетс	$Ca(UO_2)_2P_2O_8 \cdot 8H_2O$	∞	—
146	2	Урановая смоляная руда	Иохимсталь, Богемия	U_3O_8	800	5
147	3	Оловянный камень	Циннвальд	SnO_2	50	—

Продолжение

Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
—	—	—	90	—	—	—	—	—	—	900	∞	—	—	—	—	—	—	0,01
—	—	—	10	0	10	100	5	—	—	3	0	0,004	0	0	0	0	0,01	0
—	—	—	—	0	∞	5	60	—	—	200	5	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	—	—	∞	800	∞	30	—	20	50	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	—	—	∞	∞	∞	—	—	50	10	0	0	—	—	—	0,02	0
—	—	—	30	—		100		10	—	6	400	0	—	—	—	—	0,05	0
—	—	—	10	30	∞	300	20	0	0	10	700	0	0	—	—	—	0,8	0,02
—	—	—	30	50	∞	100	5	—	—	35	∞	0	0	—	—	—	0,06	0,02
—	—	—	5	2	400	10	10	—	—	800	∞	0	0	—	—	—	0	0,02
—	—	—	0	0	20	0	0	—	—	0	—	0	0	—	—	—	0	0
0	6	0	20	60	800	400	20	0	—	60	200	0,002	0	—	—	0	0,03	0,03
0	—	—	40	10	60	50	10	0	—	40	900	0	0	—	—	—	0,1	0,08
—	—	—	0	—	∞	∞	∞	—	0	200	10	0	0	—	—	0	0	0
—	—	—	70	400	100	—	40	2	0,1	∞	∞	0	0	—	—	—	0,01	0,02
—	—	—	5	—	∞	∞	300	4	0	∞	—	0	0	—	—	—	0	0
—	—	—	—	0	10	400	20	0	0	5	—	—	—	0	0	0	0	0
—	—	—	—	—	∞	—	50	—	—	25	—	—	—	—	—	—	0,04	0
сл ы																		
—	—	—	100	6	5	50	10	0	0	5	0	0,02	0,03	—	0,1	0,2	2	0,01
—	—	—	450	0	—	100	30	0	—	10	2	0,05	0,02	0,1	0,1	0,1	4	0,02
0,1	—	—	15	30	∞	∞	100	5	—	30	200	0	0	—	—	—	0,2	0
—	—	—	10	—	0	50	10	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	90	4	4	5	10	100	30	5	—	10	—	—	—	—	—	—	—	0
—	—	—	5	10	10	200	50	—	0	10	—	—	—	—	—	—	0,04	0
0	—	—	0	0	50	12	5	0	0	∞	—	—	—	—	—	0	0	0
2	—	—	50	6	∞	300	150	10	20	40	30	0	0	0,5	0,4	2	2	0
0,2	—	—	20	10	∞	600	200	—	150	5	—	0	0	0,1	0,3	4	10	0
0	—	—	20	90	100	200	50	—	—	10	100	0,01	0	—	—	0	0,1	0,02
—	—	—	100	5	10	∞	100	2	0	50	5	0	0	0	0	0	0	0,01
0,05	40	0	50	120	∞	300	100	20	10	40	200	0	0	—	—	—	0,1	0
—	—	—	—	—	∞	∞	∞	—	—	200	—	—	—	—	—	—	—	0
0,03	—	—	20	10	∞	700	400	30	400	100	400	0	0	—	—	—	0,2	0
—	—	—	200	∞	∞	50	200	30	—	60	∞	0,05	0	0,01	0,05	0,4	0,5	0,01

№№ п. п.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
				6. Сульфиды, селе		
148	1	Аргиродит	Боливия	Ag_8GeS_6	∞	∞
149	4	Мышьяковый колчедан	Скуттеруд, Норвегия	FeAsS	∞	90
150	1	Мышьяково-никкелевый блеск	Лоос, Швеция	$NiAsS_3$	∞	—
151	1	Аурипигмент	Бирма, Индия	As_2S_3	—	—
152	5	Свинцовый блеск	Южная Африка	PbS	∞	∞
153	4	Пестрая медная руда	Мансфельд	Cu_3FeS_3	∞	∞
154	4	Доубрёелит	Метеорит из Каньона Диабло	$FeS + Cr_2S_3$	70	0
155	1	Энаргит	Бутте, Монтана	Cu_3AsS_4	∞	∞
156	7	Блеклая руда	Тироль	$Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$	∞	∞
157		Блеклая руда	Корнваллис (Cornwall)	Ag_3AsS_3	∞	∞
158	1	Франкеит	Боливия	$Pb_5Sn_2Sb_8S_{12}$	∞	∞
159	1	Германит	Тсумеб (Tsumeb), Вост. Африка	$Cu_2S + GeS_2 + As_2S_3$	∞	800
160	3	Сурьмяный блеск	Вальдгауз, Тюрингия	Sb_2S_3	30	0
161	1	Гауерит	Калинка, Венгрия	MnS_2	10	0
162	1	Кобальтовый блеск	Скутеруд, Норвегия	CoAsS	∞	200
163	6	Медный блеск	Бутте, Монтана	Cu_2S	∞	500
164	15	Медный колчедан	Клаусталь	$CuFeS_2$	∞	800
165	2	Медистый сланец	Мансфельд	Глина + известняк + $+ Cu_2S + CuFeS_2$	∞	500
166	21	Магнитный колчедан	Эвье (Evje), Норвегия	FeS	∞	—
167		Магнитный колчедан	Фройзаа (Froysaa), Норвегия	„	∞	100
168		Магнитный колчедан	Сулитьелма, Норвегия	„	∞	60
169	1	Марганцовая обманка	Нагьяк (Nagyag) Зибенбюрген	MnS	110	30
170	1	Марказит	Вестфалия	FeS_2	∞	100
171	60	Молибденовый блеск	Телемаркен, Норвегия	MoS_2	∞	5
172		Молибденовый блеск	Япония	„	350	2
173		Молибденовый блеск	Боливия	„	100	—
174		Молибденовый блеск	Сибирь	„	400	—
175		Молибденовый блеск	Колорадо	„	200	—

Продолжение

Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
ниды, теллуриды																		
90	—	∞	∞	∞	∞	500	∞	∞	40	200	—	—	—	—	—	—	0	0
8	—	—	—	—	50	300	∞	—	—	60	—	—	—	—	—	—	0,4	0,01
—	—	—	300	40	100	200	∞	20	—	100	—	—	—	—	—	3	5	0,05
—	—	—	5	0	0	20	—	90	0	10	0	0	—	—	—	—	0	0
30	—	—	—	∞	∞	—	∞	400	∞	20	0	—	—	—	—	—	0,8	0,01
8	—	—	30	20	100	200	300	30	0	100	0	—	—	—	—	—	0,2	0,02
0	—	—	300	0	0	30	10	—	—	5	0	20	15	2	0,5	0	0	0
15	—	—	160	100	∞	400	∞	—	—	200	—	0	0	—	—	—	0,3	0,02
60	700	540	200	400	∞	—	∞	∞	∞	50	10	—	—	—	—	—	0,2	0
8	—	—	—	∞	∞	100	∞	∞	900	300	—	—	—	—	—	5	2	0
—	350	100	600	∞	∞	30	∞	∞	∞	70	40	0	0	—	—	—	0,4	0
40	120	10	∞	200	500	50	∞	150	60	900	200	0	0	0	0	0,2	0,2	0,03
0	—	—	25	10	900	40	∞	∞	800	40	—	0,04	0	—	—	—	0,1	0,01
0	—	—	—	—	∞	—	30	10	0	20	—	—	—	—	—	—	0	0
10	40	0	50	10	30	100	∞	150	20	150	—	—	—	—	—	—	2	0
12	200	25	300	40	30	200	90	—	—	40	0	0	0	0	0	0,2	0,1	0,04
20	180	—	90	50	100	250	250	20	5	70	2	0	0	—	—	—	0,1	0,08
10	—	—	50	50	120	600	100	12	2	40	1	—	—	—	—	—	0,05	0,03
—	—	—	60	5	30	—	20	—	—	40	2	0,01	0,3	0,02	0,5	5	2	0,03
2	—	—	20	80	100	100	50	10	3	30	5	0	0,09	0	0,2	2	3	0,02
—	—	—	—	—	90	20	150	0	—	20	—	0	0	—	—	—	1	0,02
2	180	5	10	—	60	—	100	—	4	10	0	0	0	0	0	0	0,02	0
4	—	—	90	4	30	200	50	—	—	30	0	0	—	—	—	—	0,1	0,03
—	—	—	50	0	300	150	100	—	—	∞	4	0,006	0,01	0	0	0	0,06	21
—	—	—	20	3	60	600	400	10	1	∞	1	0	0	0	0	0	0,04	10
—	—	—	—	—	100	30	200	0	—	∞	0	0	0	0	0	0	0	0,05
—	0	0	5	0	50	20	50	1	0	∞	0	—	—	—	—	—	—	0,6
—	—	—	30	—	200	100	100	—	—	∞	—	—	—	—	—	—	—	1,8

№№ п/п.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
176	2	Пентландит	Эспедален, Норвегия	Fe (Ni) S	∞	140
177	2	Реальгар	Крезово, Босния	AsS	—	—
178	15	Серный колчедан	Сетесдален, Норвегия	FeS_2	400	10
179		Серный колчедан	Сулитьельма, Норвегия	„	∞	70
180		Серный колчедан	Фроизаа (Froysaa), Норвегия	„	150	—
181	1	Селенистый свинец	Тилькероде, Гарц	PbSe	∞	∞
182	1	Селенистая медь	Стриккерум (Strickerum), Швеция	Cu_2Se	∞	∞
183	2	Серебряный блеск	Фрейберг	Ag_2S	∞	∞
184	1	Сульванит	Бурра-Бурра, Южная Австралия	Cu_3VS_4	∞	—
185	1	Теллуристый свинец	Алтай	PbTe	∞	∞
186	1	Теллуристое серебро	„	Ag_2Te	∞	∞
187	5	Троилит	Из метеоритов из Икстлагуака (Ixtlahuaca), Мексика	FeS	400	15
188		Троилит	Из метеоритного железа из Каньона Диабло	„	800	60
189		Троилит	Из каменного метеорита Теннасильм	„	300	5
190	1	Висмутовый блеск	Тореби, Норвегия	Bi_2S_3	150	—
191	3	Цинковая обманка	Силезия	ZnS	∞	150
192	1	Оловянный колчедан	Корнваллис	Cu_2FeSnS_4	∞	100
193	1	Киноварь	Алмаден, Испания	HgS	30	—

7. Самородные ме

194	1	Мышьяк	Фрейберг, Саксония	As	—	—
195	2	Мышьяковое железо	Рейхенштейн, Силезия	$FeAs_2$	300	—
196	1	Мышьяковый никкель	Мансфельд	NiAs	∞	50
197	1	Мышьяковое серебро	Андреасберг, Гарц	Ag_2As	∞	∞
198	1	Свинец	Лонгбан (Långban), Швеция	Pb	∞	∞

Продолжение

Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
6	—	—	10	4	30	80	40	—	—	25	0	0	0,1	0	0,6	4	2,5	0,01
—	—	—	—	20	0	10	∞	40	0	5	—	0	—	—	—	—	0	0
0,4	—	—	10	20	20	110	200	10	4	10	0	—	—	—	—	—	—	0,01
4	10	0,4	8	—	400	100	50	2	0	20	0	0	—	—	—	0,5	0,3	0,01
—	—	—	20	—	50	10	20	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0	0
250	300	∞	40	100	∞	20	200	10	25	80	0	0	0,1	0	5	90	40	0,8
100	—	—	—	—	∞	∞	∞	300	∞	10	—	—	—	—	0,6	5	10	0,2
200	—	—	—	—	250	—	150	10	4	60	—	—	—	2	1	9	4	0,07
—	—	—	20	350	∞	∞	∞	—	—	200	—	0	—	—	—	0	0	0,005
400	10	—	7	150	∞	40	—	—	—	100	—	0	0,05	2	2	30	10	0,01
∞	—	300	—	—	∞	—	200	—	—	60	—	0	0	12	15	60	50	0
0,2	—	—	600	400	500	—	200	—	—	15	0	5	8	1	1	2	6	0,004
0,5	20	0,2	∞	∞	900	30	600	4	0,2	10	4	9	6	0,8	0,5	5	5	0,01
0	—	—	∞	15	60	150	100	0	0	40	0	20	10	0	0	0,5	0,3	0,04
—	—	—	—	—	∞	0	200	300	∞	30	0	0	0	0	0	0	0,4	0,02
3	800	60	150	40	∞	30	∞	600	100	90	2	—	—	—	—	0,2	0	0
2	30	—	50	∞	∞	200	∞	∞	150	250	∞	—	—	—	—	—	0,1	0
—	—	∞	—	—	20	—	140	5	0	2	—	—	—	—	—	—	—	0

таллы и арсениды

—	—	—	130	10	60	10	∞	500	60	50	—	—	—	—	—	—	—	0
—	—	—	—	—	300	—	∞	—	—	20	—	—	—	—	—	—	0,2	0
—	—	—	—	120	80	100	∞	20	40	15	—	—	—	—	—	3	1	0,01
150	—	—	—	—	400	0	∞	200	30	10	—	—	—	0,8	0,2	3	20	0
∞	—	—	—	—	∞	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	0

№№ п п.	Число исследов. образцов	Минерал	Местонахождение	Состав	Cu	Ag
199	1	Домейкит	Паракатас, Мексика	Cu_3As	∞	∞
200	2	Золото	Урал	Au	300	∞
201	2	Медь	Квитезейд, Норвегия	Cu	∞	∞
202	20	Метеоритное железо	Каньон Диабло, США	Fe, Ni	100	8
203		Метеоритное железо	Мукеруп, Южн. Африка	„ „	450	6
204		Метеоритное железо	Толука, Мексика	„ „	150	—
205	8	Осмистый иридий	Новый Южный Уэльс	Os, Ir	100	—
206		Осмистый иридий	Урал	„ „	40	600
207	11	Платиновая руда	„	Pt, Fe	300	200
208		Платиновая руда	Бразилия	„ „	∞	∞
209	1	Платина-иридий	Урал	Pt, Ir	10	—
210	2	Серебро	Конгсберг, Норвегия	Ag	∞	∞
211	1	Сперрилит	Вермильон, Майн Онтарио, Канада	$PtAs_2$	∞	300
212	1	Висмут	Шнеберг, Саксония	Bi	—	—

Нашими анализами, установлены также некоторые новые месторождения элементов.

Не все минералы исследовались на все (21) указанные элементы; черта в шестом столбце таблицы означает, что указанный элемент не определялся. Знак 0 обозначает, что данный элемент не был найден. Для анализа бралось количество минерала от 10 *г* до 10 *кг*, поэтому отрицательные результаты имеют не одинаковое значение: в общем они обозначают количество $<10^{-7}$; для рения же $<10^{-8}$. Ошибка приведенных данных достигает около $\pm 25\%$, так как большая часть цифр получена из рентгеноспектрограмм материала, подвергшегося предварительно сложной обработке.

Нахождение рения в метеоритах

Прежде чем обратиться к распространению рения на земном шаре, остановимся кратко на нахождении его в метеоритах. Хотя это и выходит за пределы нашей темы, но метеориты, в противоположность сильно диференцированной поверхности Земли, обладают очень простым строением, и данные, получен-

Продолжение

Au	Cd	Hg	Ge	Sn	Pb	V	As	Sb	Bi	Mo	W	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Re
25	—	—	—	—	100	30	∞	10	50	4	—	0	0	—	—	—	5	0,002
∞	0	10	0	20	5	0	60	0	4	2	0	0	4	60	30	400	600	0
200	—	—	0	0	50	0	10	0	0	5	0	0	—	—	—	—	0,3	0
1	—	—	180	50	30	20	150	—	—	10	—	8	3	—	—	—	18	0,006
0	5	—	300	120	100	5	300	5	0,3	21	10	30	25	4	5	15	22	0,01
—	—	—	100	60	50	—	40	—	—	15	—	20	30	—	—	20	10	0
800	—	—	0	0	—	0	5	—	0	1	0	∞	∞	400	∞	900	∞	0,1
∞	2	—	0	10	80	0	10	—	—	5	—	∞	∞	∞	∞	300	∞	1
500	0	—	0	—	—	—	10	0	0	10	0	300	800	∞	∞	700	∞	0,8
∞	—	—	0	4	30	0	2	0	—	2	—	900	∞	∞	∞	∞	∞	0,03
200	—	—	0	0	5	—	0	0	0	0	—	200	100	∞	∞	∞	∞	0
∞	—	—	—	—	50	—	10	90	200	5	0	—	—	—	—	10	40	0
40	—	—	—	200	∞	—	∞	∞	—	30	—	1	10	∞	∞	800	∞	0,02
—	—	—	—	600	∞	—	∞	∞	∞	20	—	—	—	—	—	—	0,8	0

ные из их анализов, настолько важны для наших представлений о распространении рения во вселенной и о его нахождении в земной коре, что мы считаем необходимым рассмотреть их, прежде чем перейти к распространению рения на Земле.

Мы открыли рений в 21 железном метеорите (202 до 204), в троилите (конкреции сульфидов), пяти железных метеоритах (187, 188), затем в сульфидной фазе каменных метеоритов (189). Среднее содержание рения из 16 метеоритов — $8{,}2 \cdot 10^{-9}$. Среднее из 7 троилитов дало содержание рения [1] в $1{,}0 \cdot 10^{-9}$.

С целью изучения в лабораторных условиях коэффициента распределения рения и его соседей по периодической системе,— между железом и сульфидом метеоритов, мы произвели ряд опытов со сплавлением, в которых воспроизводился состав железных метеоритов. Порошок железа, содержащий 7% никкеля, 0,6% кобальта, 0,2% фосфида железа и 0,1% карбида железа, смешивался с равным количеством сернистого железа. К этой смеси прибавлялись в виде металлического порошка хром, мар-

[1] См. I. u. W. Noddack. Die Häufigkeit der chemischen Elemente (Naturw. 18, 757, 1930).

ганец, молибден, вольфрам, рений, рутений и осмий; в отдельных опытах концентрация каждого из этих элементов менялась в пределах от 0,05 до 1% общего количества смеси (железа и сернистого железа). Смесь расплавлялась в цирконовом тигле в вакуумной печи в течение получаса. После охлаждения железная фаза и троилит оказывались отчетливо разделенными, они анализировались в отдельности. Так как полное равновесие между двумя фазами не может быть достигнуто в короткое время, при втором ряде опытов добавочные элементы вводились в виде сульфидов, а именно, в виде Cr_2S_3, MnS, MoS_2, WS_2, ReS_2, RuS_2 и OsS_2.

Анализы показали, что коэффициенты распределения почти не зависят от концентрации и температуры. Но коэффициенты в обеих сериях опытов различаются тем, что все элементы, в случае их присутствия в виде металлов, оказались в бо́льшей степени „сидерофилами", чем когда они были введены в форме сульфидов.

В таблице 2 приведены коэффициенты распределения, полученные из двух серий опытов. В столбце 1 даны обозначения растворенных элементов; в столбце 2 (T_{Me}) — коэффициенты распределения $\frac{Fe}{FeS}$ отдельных элементов для случая металлических примесей, в столбце 3 (T_S) — коэффициенты распределения $\frac{Fe}{FeS}$ элементов, прибавленных в виде сульфидов.

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты распределения некоторых элементов $T\frac{Fe}{FeS}$

Элемент	T_{Me}	T_S
Cr	0,3	0,3
Mn	0,5	0,3
Mo	3	1,5
W	6	5
Re	8,5	7
Ru	7	6
Os	12	8

Из вышеприведенных средних величин анализов железных метеоритов, следует, что коэффициент распределения рения $T\frac{Fe}{FeS} = 8{,}0$. Эта величина близко совпадает с величиной T_{Me} рения, что подтверждает предположение, что троилит выделился из железных растворов при охлаждении железных метеоритов. В какой форме растворяются в сульфидной фазе прибавленные элементы — еще не выяснено.

Затем был поставлен ряд опытов со сплавлением, в которых металлическая и сульфидная фазы состояли не из железа, а из других элементов, например, из никкеля, кобальта, меди, цинка, молибдена или из смеси этих металлов. Коэффициенты распределения рения между металлической и сульфидной фазами в этих случаях нередко совершенно иные. В геохимическом отношении эти данные не представляют интереса и поэтому не приведены здесь; однако, они очень важны для обогащения рения при некоторых металлургических процессах. О них мы будем говорить в другом месте.

При анализе отдельных тщательно отделенных от железа и троилита каменных метеоритов (48 до 50) сначала рений не был найден. Только после того, как была проанализирована смесь в 2 *кг* из 42 каменных метеоритов, было найдено содержание рения в $8 \cdot 10^{-10}$.

О коэффициенте распределения рения между железными и каменными метеоритами пока нельзя сказать ничего определенного, так как происхождение этих метеоритов еще совершенно неясно.

Поставленные нами опыты плавления для определения коэффициента распределения рения между оливиновой и железной фазами показали, что в железную фазу рений входит в гораздо большем количестве, чем следует по вычислениям из коэффициента $\frac{\text{Re в каменных метеоритах}}{\text{Re в железных метеоритах}}$.

Если взять среднее из всех анализов метеоритов, то атомная частота рения оказывается $1{,}3 \cdot 10^{-9}$, принимая за единицу[1] содержание наиболее распространенного элемента (кислорода). Масса рения в доступной части вселенной равна $3 \cdot 6 \cdot 10^{-9}$. Рений, следовательно, один из наиболее редких устойчивых элементов.

Наиболее отчетливые линии спектра рения имеют длину волны 4890,0, 3464,9, 3460,6 и 3451,9 Å. Эти линии находятся и в спектре солнца (см. Атлас Роландса [Rowlands] солнечного спектра). Но так как три последние линии совпадают с линиями других элементов, для рения остается только одна характерная линия — 4890,0 Å, с которой не совпадают другие линии; она и указывает на присутствие рения на Солнце.

Распределение рения в земном шаре

Попытаемся результаты, полученные для содержания и распределения рения в метеоритах, перенести на земной шар.

При своем образовании Земля содержала определенное количество рения, которое мы считаем равным его содержанию в метеоритах, т. е. — $3{,}6 \cdot 10^{-9}$. Доступные нам образования поверхности Земли указывают на то, что в прошлом Земля была в

[1] См. I. u. W. Noddack. Naturw., loc. cit.

раскаленном состоянии и представляла газовый шар, температура поверхности которого была настолько высока, что не существовало химических соединений. В этом состоянии распределение элементов обусловливалось лишь их атомными весами. Под влиянием силы тяжести тяжелые элементы, а следовательно, и рений, скоплялись по направлению к центру Земли. Диффузия и конвекционные токи вновь нарушали это скопление. Мы не можем еще учесть в этом процессе количественное значение отдельных факторов, так как нам неизвестен объем газового шара, мы не знаем, в течение какого времени Земля сжималась до своего современного объема и каким внешним воздействиям она подвергалась.

При охлаждении Земли прежде всего должны были сгущаться на поверхности труднолетучие элементы, которые вследствие своего высокого удельного веса погружались в глубину; к этим элементам, вероятно, принадлежал и рений, благодаря своей высокой точке плавления; таким образом обеднение рением поверхности Земли имело место уже в ранней стадии.

Процессы, происходившие при дальнейшем охлаждении Земли, и температуры, при которых начинало проявляться химическое сродство, еще очень мало известны. Мы не знаем также ничего определенного о современном состоянии внутренней части Земли.

Существует распространенный взгляд, что Земля состоит из концентрических слоев, а именно, из железно-никкелевого ядра, окисно-сульфидной оболочки и силикатной оболочки. О пограничных поверхностях между этими слоями судят по нескольким поверхностям перелома свойств, от которых отражаются сейсмические волны. [1]

Некоторые соображения противоречат этому взгляду. Весьма вероятно, что благодаря возрастанию температуры с глубиной, уже около самой внешней поверхности перелома свойств (на глубине 1 200 *км*) господствует такая температура, при которой еще не может существовать бóльшая часть химических соединений. Таким образом поверхности перелома свойств не являются границами между различными химическими соединениями, например, между силикатами и окси-сульфидами и между окси-сульфидами и никкелевым железом, но, вероятно, служат термическими границами между различными аггрегатными состояниями и являются, так сказать, уровнями критических температур.

Нам ничего не известно о взаимной смешиваемости и растворимости подобных газов, сжатых до плотности твердых тел; поэтому мы можем только предполагать, что при распределении рения внутри Земли его содержание, вследствие действия силы тяжести, возрастает к центру Земли.

---

[1] См. Wiechert. Nachr. Götting. Ges. 1897, 221, и Gutenberg. Lehrbuch d. Geophysik.

Хорошо известна только самая внешняя твердая силикатная оболочка нашей планеты на глубину около 20 *км*. Чтобы определить среднее содержание рения в ней, мы проанализировали смесь из 110 изверженных пород из различных мест земной коры и нашли в ней $1 \cdot 10^{-9}$ рения. [1] Глубинные породы (эклогиты), [2] которые обнажены в некоторых местах земной поверхности, позволяют до некоторой степени проникнуть взглядом в глубинное строение ближайших 50—100 *км*. Мы приняли, что среднее содержание рения в земном шаре $= 3 \cdot 6 \cdot 10^{-9}$, и что на больших глубинах количество его увеличивается к центру Земли по сравнению с его средним содержанием, а потому между поверхностью и глубинами на большом протяжении содержание рения должно быть ниже 10^{-10}. И действительно, средние данные анализов эклогитов указывают содержание рения в этих породах ниже 10^{-10}.

При охлаждении Земли на поверхности образовалась жидкая силикатная магма, в пределах термической дифференциации которой находятся все известные нам данные о геохимии рения. При высокой температуре магма содержала определенное количество растворимых сульфидов. При дальнейшем охлаждении (около 1500°) они выделились почти полностью, и преобладающее железо захватило, вероятно, все те элементы, среди них и рений, которые, в противоположность силикатам, являются халькофильными.

При все усложняющихся условиях дальнейшего развития земной коры произошло разделение сульфидных и окисных соединений.

Нахождение рения в сульфидных минералах

Главными продуктами первоначальных сульфидных выделений силикатной оболочки являются первичные никкелевые пириты, магнитный колчедан (166 до 168) и пентландиты (176). В них собралось множество элементов, халькофильных по отношению к силикатно-железосульфидным фазам, т. е. медь, серебро, золото, молибден, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и платина. Сюда же относится и рений. Чтобы иметь представление о среднем содержании рения и некоторых других металлов в этих минералах, мы произвели анализ их средних проб, так как содержание малых примесей в отдельных минералах первичных сульфидов сильно колеблется. С этой целью мы составили смесь из 35 серных колчеданов, 10 первичных пиритов, 8 пентландитов и 4 никкелевых пиритов из различных мест и анализировали их на ряд элементов. Результаты даны в таблице 3. В первом столбце приведены обозначения элементов, во втором столбце — содержание их в смеси, принятой за 1; в

[1] См. J. und W. Noddack. Naturw. 18, 737, 1930.
[2] См. Eskola. Vidensk. Selsk. Skr. Oslo. math.-naturw. Kl. № 8, 1921.

третьем — содержание этих элементов, если содержание рения принять за 1.

При пересчете анализов, мы отнесли некоторые литофильные элементы, как, например, натрий, магний, алюминий, кремнезем, калий, кальций и титан, к окисным загрязнениям смеси сульфидов и не приняли их во внимание.

ТАБЛИЦА 3

Средний состав первичных сульфидов Земли

Элемент	Содержание		Элемент	Содержание	
	Для Σ элементов = 1	Для Re = 1		Для Σ элементов = 1	Для Re = 1
S	$4{,}04 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{7}$	Pd	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{2}$
P	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{5}$	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{2}$
V	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{3}$	Cd	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{3}$
Cr	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{3}$	In	$7 \cdot 10^{-7}$	$3{,}5 \cdot 10^{1}$
Mn	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{4}$	Sn	$5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{3}$
Fe	$5{,}39 \cdot 10^{-1}$	$2{,}7 \cdot 10^{7}$	Sb	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{1}$
Co	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{5}$	Te	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$
Ni	$3{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{6}$	W	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$
Cu	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{5}$	Re	$2 \cdot 10^{-8}$	1
Zn	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{5}$	Os	$1 \cdot 10^{-7}$	5
Ga	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$	Ir	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{1}$
Ge	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{2}$	Pt	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$
As	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{3}$	Au	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{1}$
Se	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{4}$	Hg	$2 \cdot 10^{-8}$	1
Mo	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10$	Tl	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{1}$
Ru	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{1}$	Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{3}$
Rh	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{1}$	Bi	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$

Из таблицы видно, что среднее содержание рения первичных сульфидов $= 2 \cdot 10^{-8}$. Здесь имеет место обогащение рением по сравнению с внешней частью силикатной оболочки ($\sim 1 \cdot 10^{-9}$) в 20 раз. Это хорошо согласуется с наблюдением, что при высокой температуре равновесие $ReO_2 \rightarrow ReS_2$ сдвинуто в сторону сульфида (см. стр. 77).

Другие первичные сульфиды, например, первичный мышьяковый колчедан (149) и медный колчедан, а также сперрилит (211) имеют сходное, не превышающее $2 \cdot 10^{-8}$ содержание рения.

В таблице 3 приведен ряд элементов, сопровождающих железо. Многие из этих металлов могли при дифференциации суль-

фидов образовать самостоятельные минералы или существенные их части в земной коре. Рений же не имеет этой склонности, по причинам, указанным выше (см. стр. 78).

Все поиски чистого рениевого минерала оказались тщетными, поэтому чрезвычайно важно найти хотя бы такие минералы, в которых, по сравнению с другими первичными сульфидами, было бы значительное содержание рения. Такое обогащение рением свойственно минералам, которые образовались при воздействии сероводорода на растворенные или газообразные соединения металлов. По температуре и аггрегатному состоянию растворов, принимающих участие в этих реакциях, — это минералообразование является пневматолитическим или гидротермальным. Элементы, образующие сульфиды в этой зоне, состоят большею частью из остатков тяжелых металлов, которые избегли первичного выделения в виде сульфидов; в меньшей мере они относятся к самим первичным сульфидам. Форма нахождения этих минералов указывает на то, что в большинстве они образовались при температуре ниже 1000°, когда существенная часть земной коры была уже тверда. Тяжелые металлы, содержавшиеся в силикатной магме, с галоидами (фтор и хлор) или с галоидоводородами образовали соли; наиболее летучие из них удалялись [1] при уменьшении давления и далее при взаимодействии с сероводородом давали пневматолитические сульфиды.

При этом процессе происходит сложное фракционирование, и даже очень редкие элементы имеют возможность образовать самостоятельные минералы благодаря тому, что галоидные соли химических элементов по своим свойствам, в особенности же по растворимости, реакционной способности и легколетучести, в большей степени отличаются друг от друга, чем сульфиды. По летучести хлоридов и склонности к образованию сульфидов рений близок к германию, мышьяку и молибдену, в особенности же к последнему; склонность его хлорида к гидролизу водяным паром сходна также больше с молибденом, чем с двумя другими названными элементами. Благодаря тому, что диаметр ионов Re^{IV} близок к таковому Mo^{IV}, можно ожидать в пневматолитическом молибденовом блеске накопления рения.

И действительно, все молибденовые блески отличаются повышенным содержанием рения. Из 60 анализированных образцов (171 — 175) все содержат заметное количество рения. Концентрация его колеблется между $5 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-5}$, так что молибденовые блески оказываются наиболее богатыми рением минералами. До сих пор молибденовый блеск был единственным минералом, из которого мы выделяли наибольшие количества рения, поэтому было решено поставить некоторые опыты по изучению

[1] См. соответствующие работы P. Niggli, напр., Lehrbuch der Mineralogie, 1920.

его образования и причины сравнительно высокого содержания в нем рения.

Мы получили искусственные молибденовые блески с высоким содержанием рения (0,5 до 10%) нагреванием смеси из сульфида молибдена и семисернистого рения до 600° в атмосфере азота и нашли, что рений в виде Re^{IV} входит в решетку молибденового блеска. Смеси из двусернистого молибдена MoS_2 и двусернистого рения ReS_2 обрабатывались хлором при 300° и образовавшиеся летучие хлориды молибдена и рения вновь приводились в соприкосновение с сероводородом. Так как хлориды рения *более летучи*, чем хлориды молибдена, можно было ожидать *фракционирования* рения и обогащения им легколетучих хлоридов, что и наблюдается в действительности. Такое же *фракционирование* отношения Mo : Re можно было ожидать и в природных молибденовых блесках пневматолитических жил, так как можно считать, что они имеют аналогичное происхождение. При систематическом изучении восьмисотметровой пневматолитической жилы молибденового блеска у Дален в Телемарке (Норвегия) мы установили постепенное изменение в соотношении Mo : Re от $10^6 : 1$ до $10^5 : 1$ от одного конца жилы к другому.

Затем мы действовали на порошкообразный искусственный оливин, содержащий около 0,1% молибдена и рения в виде K_2MoO_4 и $KReO_4$, хлором при 300°. Молибден и рений в этом случае легко возгонялись в виде хлоридов и после обработки сероводородом и нагреванием до 700° переходили в молибденовый блеск.

Эти опыты выясняют образование молибденового блеска, содержащего рений. Далее надлежало выяснить, почему так различно содержание рения в отдельных молибденовых блесках. Мы полагаем, что это явление обусловлено следующим.

При постепенном охлаждении магмы и образовании минералов молибден в гораздо большей степени чем рений склонен входить в кристаллизующиеся минералы, и таким образом в остаточной магме в соотношении Re : Mo — количество рения все возрастает. Чем позже, следовательно, наступает воздействие галоидов на магму, тем богаче рением должны быть молибденовые блески пневматолитического происхождения.

Следует заметить, что молибденовый блеск является единственным минералом, в котором имеет место маскировка (Tarnung) рения молибденом в смысле В. М. Гольдшмидта. [1]

Содержание рения в других сульфидных минералах пневматолитической зоны — в висмутовом блеске (190), в медном блеске (163), свинцовом блеске (152), цинковой обманке (191) ниже 10^{-7}, в них, следовательно, нет заметного обогащения рения по сравнению с первичными сульфидами. Пневматолитические соединения мышьяка особенно бедны рением.

---

[1] См. V. M. Goldschmidt. Доклад в Норвежской Академии Наук, 22 января 1926.

При высокой температуре рений, вероятно, переносится преимущественно галоидами; при температуре же ниже 350° в присутствии жидкой воды образуется анион ReO_4. Вместе с тем рений приобретает геохимические свойства, которые нам уже известны из аналитической химии этого элемента. Перрениевая кислота в сильно разбавленных нейтральных или щелочных растворах очень слабо осаждается сероводородом; в присутствии других тяжелых металлов рений выпадает вместе с ними легче в виде сульфида. С этим хорошо согласуется нахождение рения в гидротермальных сульфидах.

Минералы этого типа по содержанию рения могут быть разделены на три группы. К первой группе принадлежат: медный колчедан (164), медный блеск (163), серебряный блеск (183); содержание рения в них 10^{-7}. Здесь, следовательно, содержание рения возрастает в 5 — 10 раз по сравнению с первичными сульфидами. Ко второй группе относятся сурьмяный блеск (160), свинцовый блеск, гидротермальный магнитный колчедан (167), марказит (170) и пирит (178); содержание рения в них от 1 до $2 \cdot 10^{-8}$, т. е. они содержат приблизительно столько же рения, сколько и первичные сульфиды. В третьей группе минералов, к которой относятся сульфосоли, как аргиродит (148), франкеит (158), оловянный колчедан (192) и сульванит (184), затем блеклая руда (156, 157) и мышьяковые минералы — кобальтовый блеск (162), мышьяковый колчедан (149), мышьяковая медь (199), мышьяковое серебро (197), реальгар (177) и аурипигмент (151), — рений не открыт или открыт в очень малых концентрациях. Сульфиды ртути гидротермальной зоны, например, киноварь (193), также не содержат рения.

Оказывается, что содержание рения в сульфидах тем меньше, чем больше и более длительным было участие воды при их образовании. Таким образом при последовательном отложении сульфидов происходит не только убывание рения в отдельных минералах, но и общее уменьшение среднего содержания рения по сравнению с таковым в первичных, пневматолитических и гидротермальных сульфидах. Статистическое содержание рения в более молодых сульфидах сводится, как мы убедились на анализах смесей, к среднему содержанию его в земной коре в $1 \cdot 10^{-9}$. Только в немногих наиболее молодых сульфидах, как например, в пестрой медной руде (153) и в медистых сланцах (165), было открыто еще небольшое количество рения. Во всех молодых магнитных колчеданах, пиритах (180), цинковых обманках, свинцовых блесках, как гауерите (161) и марганцовых обманках (169) — рений обнаружен не был.

В таблице 4 приведено соотношение Mo : Re в различных сульфидных минералах, так как из всех образующих сульфиды элементов рений предпочитает молибден.

В столбце 1 указан тип, к которому принадлежит сульфид, в столбце 2 — его название, в столбце 3 — соотношение Mo: Re.

Оказывается, что в первичных пневматолитических и частью гидротермальных сульфидах, при малом содержании молибдена, соотношение Mo : Re = 10^3 : 1. У более молодых сульфидов, наоборот, наблюдается отчетливое увеличение соотношения, признак того, что рений, вследствие растворимости перренатов, постепенно теряется сульфидами.

ТАБЛИЦА 4

Тип	Минерал	Mo : Re
Первичный	Никкелевый пирит	$2 \cdot 10^3 : 1$
„	Магнитный колчедан	$10^3 : 1$
Пневматолитический	Молибденовый блеск	$10^5 : 1$
„	Висмутовый блеск	$1{,}5 \cdot 10^3 : 1$
„	Свинцовый блеск	$2 \cdot 10^3 : 1$
Гидротермальный	Медный блеск	$10^3 : 1$
„	Сурьмяный блеск	$4 \cdot 10^3 : 1$
Осадочный	Вюрцит	$10^4 : 1$
„	Медный колчедан	$2 \cdot 10^4 : 1$
„	Патронит	$5 \cdot 10^4 : 1$

Интересно, что некоторые селениды, как селенистый свинец (181), селенистые серебро и медь (182), принадлежащие к гидротермальной зоне, обнаруживают значительное содержание рения, которое гораздо больше такового в соответствующих сульфидах и в некоторых случаях достигает содержания рения в молибденовых блесках. Замечательно то, что это обогащение рением обычно сопровождается сравнительно высокой концентрацией осмия, палладия и платины.

Немногие до сих пор исследованные теллуровые минералы (185, 186) не содержат значительных количеств рения.

Нахождение рения в окисных минералах

По всей вероятности в жидкой магме при 2000° рений в большей части уже не элементарен, так как первые металлические выделения магмы — платиновые руды (207 до 209) и осмиевые и иридиевые минералы (205, 206) хотя и содержат рений, но в значительно меньшем количестве, чем это соответствует соотношению Re : Pt и Re : Os в земной коре. Атомные расстояния рения[1] настолько сходны с осмием и иридием, что рений должен был бы непременно войти в решетку платиновых минералов, если бы присутствовал в элементарном виде в значительных концентрациях при температуре выделения этих руд. Так как состав платиновых руд и содержание в них рения сильно колеблется, то можно предполагать, что будут найдены еще более

[1] Goldschmidt. V. M. Zeit. physikal. Chemie, loc. cit.

богатые рением платиновые руды. Установить систематику, по имеющемуся малому материалу, — пока еще невозможно.

Большая часть содержащегося в магме рения выделилась при образовании первичных сульфидов при температуре около 1500°. При этой температуре при больших разбавлениях в растворенном состоянии находятся (см. стр. 77) только соединения ReO_2 и ReS_2. Но так как после выделения сульфидов в магме еще осталось некоторое количество наиболее распространенного тяжелого металла, железа, в виде окиси железа, то можно допустить, что и рений был растворен в магме в зависимости от магматического растворителя частью в виде ReS_2, частью в виде ReO_2. Об образовании ренатов в кислых породах не может быть и речи, но и основные ультраосновные породы содержат еще слишком мало щелочей, чтобы иметь возможность образовать ренаты при высокой температуре и малой концентрации рения (стр. 77).

При охлаждении поверхности Земли ниже 1800° на поверхности магматических выделений образовались прежде всего окисные минералы, которые, вследствие высокого удельного веса, погружались вглубь и претерпевали изменения под влиянием господствующего там высокого давления. Исследования подобных минералов первоначальной кристаллизации эклогитовой фации, как бронзит (15), диопсид (17), гранат (27) и кимберлит (39), не установили в них рения; вероятно, оно ниже 10^{-10}. Большинство оставшихся вблизи поверхности продуктов первой кристаллизации, как оливин (57 до 59), форстерит (22), ильменит (117) и магнетит (138) также весьма бедны рением. Только хромистый железняк (133, 134) во многих случаях имеет высокое для продуктов первоначальной кристаллизации содержание рения в $2 \cdot 10^{-8}$. Но так как этот минерал очень редок, содержание в нем рения не оказывает заметного влияния на всю зону. В продуктах первой кристаллизации скопляются те элементы, которые обладают устойчивой трехвалентной формой, как титан, ванадий, хром и, как мы показали, германий, индий, рутений и осмий. У рения эта форма валентности весьма неустойчива, и поэтому вполне понятно, что в сильно разбавленном магматическом растворе рений не входит в продукты первой кристаллизации. Бедны рением также и первичные продукты древней и более молодой вулканической деятельности — базальт (8, 9) и лава (40), так же как и продукты ее дифференциации, например, лейцит (46).

Количественно преобладающими минералами земной поверхности являются минералы главной кристаллизации. Содержание в них рения около 10^{-9}, например, в биотите (13), пироксене (67), амфиболите (5), роговой обманке (34, 35) и апатите (105, 106). В отдельных малых пробах большинства этих минералов рений вообще не был открыт. Указанное содержание рения в $1 \cdot 10^{-9}$ было найдено из среднего анализа нескольких килограммов многочисленных образцов.

ТАБЛИЦА 5

Содержание редких земель и рения в некоторых норвежских гадолинитах

Место нахождения	Общее содержание	Y %	Sc %	La %	Ce %	Pr %	Nd %	Sm %	Eu %	Gd %	Tb %	Dy %	Ho %	Er %	Tu %	Yb %	Cp %	Концентрация рения
Фиррисдаль (Fyrrisdal)	20	7	—	1	4	0,4	2	2	—	1,5	0,5	1	0,1	0,1	—	0,1	—	Не опред. 10^{-8}
Далё у Арендаля	12	6	—	1	3	0,1	0,5	0,5	—	0,4	—	0,4	—	0,1	—	—	—	» » »
Крагерё	22	12	—	0,2	1	0,1	1,5	1	—	2	0,5	2	0,3	1	0,1	0,3	—	» » »
Тведестранд	25	14	—	—	0,5	—	0,7	1	0,1	2,5	0,6	3	0,4	1,5	0,2	0,6	0,1	» » »
Каабуланд (Kaabuland) в Ивеланде	21	10	—	—	0,4	—	0,3	0,4	—	2	0,7	3	0,5	2	0,2	1	0,3	$0{,}1 \cdot 10^{-7}$
Арендаль	25	12	0,1	—	0,8	0,1	0,5	0,3	—	2	0,5	3	0,5	3	0,4	1,8	0,7	$0{,}3 \cdot 10^{-7}$
Иведаль в Ивеланде	24	10	0,2	0,1	1	0,1	0,5	1	—	2	0,5	2,5	0,4	2,5	0,3	2,5	1	$1 \cdot 10^{-7}$
Фригстад в Ивеланде	24	9	2	—	0,5	—	0,3	0,5	—	2	0,3	2	0,3	2,5	0,3	3	1,2	$6 \cdot 10^{-7}$
Ивеланд	27	6	4	0,2	1,5	0,1	0,8	0,5	—	2	0,4	2,5	0,5	2,8	0,5	3,5	1,5	$11 \cdot 10^{-7}$

Только при остаточной кристаллизации мы находим минералы, которые свидетельствуют о накоплении рения. Правда, в главных минералах остаточной кристаллизации, в щелочных полевых шпатах (1, 61 до 63) слюдах (52, 53) и кварце (68 до 70) содержание рения меньше, чем 10^{-8}, однако, в этой же зоне находятся многочисленные минералы, которые содержат значительно больше рения. В большинстве это те минералы, которые мы относим к магматическим выделениям остаточной кристаллизации. Сюда относятся некоторые силикаты трехвалентных земель и прежде всего гадолиниты (23 до 26). Так как это были первые минералы, из которых нами было выделено малое количество рения, то в них мы особенно тщательно искали связи между концентрацией рения и их составом.[1] Мы нашли, что содержание рения в гадолинитах увеличивается вместе с увеличением содержания слабоосновных земель, как это видно из таблицы 5.

Из таблицы ясно видно, что концентрация рения возрастает вместе с увеличением количества эрбия и иттербия. Она достигает максимума в гадолините из Ивеланда (26) с $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ рения. Гадолиниты богатые иттербием являются типичными конечными фракциями магматических выделений, и эта связь особенно отчетливо указывает, что редкий металл рений прошел через всевозможные реакции образования минералов в теле Земли, чтобы наконец „накопиться“ в последних выделениях.

Богатый скандием тортвеитит (79), типичный представитель конечной кристаллизации, содержит значительное количество рения. В некоторых других силикатах трехвалентных земель — в ортитах (60), в геландите (32) и талените (78) — рений открыт не был. Из циркониевых минералов конечные продукты кристаллизации — альвиты (2, 3) содержат значительно больше рения, чем цирконы (85 до 87) и малаконы (47). Скопление рения имеет место также и в ниобатах (109 до 111) и в танталитах (126, 127). В смесях же титаната и ниобато-танталатов, как и в фергусоните (123), ризёрите (122), эвксените (113), бломстрандине (107) и самарските (123)—содержание рения меньше.

Содержание рения в земной коре, по средним данным анализов, $= 1 \cdot 10^{-9}$ (ср. стр. 93); в некоторых же магматических выделениях происходит накопление, например, в гадолините и альвите 10^{-2} до 10^{-3}. Поэтому следовало бы ожидать, что остаточные силикатовые растворы магмы богаче рением, чем остальная доступная нам магма. Это предположение было подтверждено анализом средней пробы. В смеси из 20 норвежских пегматитов, которые являются остаточными растворами вышеупомянутых минералов, было найдено $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ рения.

Вместе с рением во всех остаточных продуктах магматической кристаллизации в малых количествах находятся элементы:

---

[1] Ср. I. und W. Noddack. Das Rhenium. Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 333, 1927. Julius Springer, Berlin.

ТАБЛИЦА 5

Содержание редких земель и рения в некоторых норвежских гадолинитах

Место нахождения	Общее содержание	Y %	Sc %	La %	Ce %	Pr %	Nd %	Sm %	Eu %	Gd %	Tb %	Dy %	Ho %	Er %	Tu %	Yb %	Cp %	Концентрация рения
Фиррисдаль (Fyrrisdal)	20	7	—	1	4	0,4	2	2	—	1,5	0,5	1	0,1	0,1	—	0,1	—	Не опред. 10^{-8}
Далё у Арендаля	12	6	—	1	3	0,1	0,5	0,5	—	0,4	—	0,4	—	0,1	—	—	—	» » »
Крагерё	22	12	—	0,2	1	0,1	1,5	1	—	2	0,5	2	0,3	1	0,1	0,3	—	» » »
Тведестранд	25	14	—	—	0,5	—	0,7	1	0,1	2,5	0,6	3	0,4	1,5	0,2	0,6	0,1	» » »
Каабуланд (Kaabuland) в Ивеланде	21	10	—	—	0,4	—	0,3	0,4	—	2	0,7	3	0,5	2	0,2	1	0,3	$0{,}1 \cdot 10^{-7}$
Арендаль	25	12	0,1	—	0,8	0,1	0,5	0,3	—	2	0,5	3	0,5	3	0,4	1,8	0,7	$0{,}3 \cdot 10^{-7}$
Иведаль в Ивеланде	24	10	0,2	0,1	1	0,1	0,5	1	—	2	0,5	2,5	0,4	2,5	0,3	2,5	1	$1 \cdot 10^{-7}$
Фригстад в Ивеланде	24	9	2	—	0,5	—	0,3	0,5	—	2	0,3	2	0,3	2,5	0,3	3	1,2	$6 \cdot 10^{-7}$
Ивеланд	27	6	4	0,2	1,5	0,1	0,8	0,5	—	2	0,4	2,5	0,5	2,8	0,5	3,5	1,5	$11 \cdot 10^{-7}$

Только при остаточной кристаллизации мы находим минералы, которые свидетельствуют о накоплении рения. Правда, в главных минералах остаточной кристаллизации, в щелочных полевых шпатах (1, 61 до 63) слюдах (52, 53) и кварце (68 до 70) содержание рения меньше, чем 10^{-8}, однако, в этой же зоне находятся многочисленные минералы, которые содержат значительно больше рения. В большинстве это те минералы, которые мы относим к магматическим выделениям остаточной кристаллизации. Сюда относятся некоторые силикаты трехвалентных земель и прежде всего гадолиниты (23 до 26). Так как это были первые минералы, из которых нами было выделено малое количество рения, то в них мы особенно тщательно искали связи между концентрацией рения и их составом.[1] Мы нашли, что содержание рения в гадолинитах увеличивается вместе с увеличением содержания слабоосновных земель, как это видно из таблицы 5.

Из таблицы ясно видно, что концентрация рения возрастает вместе с увеличением количества эрбия и иттербия. Она достигает максимума в гадолините из Ивеланда (26) с $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ рения. Гадолиниты богатые иттербием являются типичными конечными фракциями магматических выделений, и эта связь особенно отчетливо указывает, что редкий металл рений прошел через всевозможные реакции образования минералов в теле Земли, чтобы наконец „накопиться“ в последних выделениях.

Богатый скандием тортвеитит (79), типичный представитель конечной кристаллизации, содержит значительное количество рения. В некоторых других силикатах трехвалентных земель — в ортитах (60), в геландите (32) и талените (78) — рений открыт не был. Из циркониевых минералов конечные продукты кристаллизации — альвиты (2, 3) содержат значительно больше рения, чем цирконы (85 до 87) и малаконы (47). Скопление рения имеет место также и в ниобатах (109 до 111) и в танталитах (126, 127). В смесях же титаната и ниобато-танталатов, как и в фергусоните (123), ризöрите (122), эвксените (113), бломстрандине (107) и самарските (123)—содержание рения меньше.

Содержание рения в земной коре, по средним данным анализов, $= 1 \cdot 10^{-9}$ (ср. стр. 93); в некоторых же магматических выделениях происходит накопление, например, в гадолините и альвите 10^{-2} до 10^{-3}. Поэтому следовало бы ожидать, что остаточные силикатовые растворы магмы богаче рением, чем остальная доступная нам магма. Это предположение было подтверждено анализом средней пробы. В смеси из 20 норвежских пегматитов, которые являются остаточными растворами вышеупомянутых минералов, было найдено $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ рения.

Вместе с рением во всех остаточных продуктах магматической кристаллизации в малых количествах находятся элементы:

---

[1] Ср. I. und W. Noddack. Das Rhenium. Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 333, 1927. Julius Springer, Berlin.

медь, германий, мышьяк, ванадий, олово, свинец, молибден, вольфрам и уран. В сульфидных минералах имеется определенная связь между молибденом и рением, поэтому мы решили исследовать, наблюдается ли она также и у окисных минералов. Однако, как видно из таблицы 1, здесь указанной связи между содержанием молибдена и рения — не оказалось. Из других „малых примесей“, приведенных в таблице 1, ни один элемент не обнаруживает связи с рением. Наиболее богатые рением продукты остаточной кристаллизации имеют только в общем бо́льшее содержание сульфидообразующих тяжелых металлов, чем бедные рением продукты остаточной кристаллизации. Большой интерес представляет сравнение соотношения Mo : Re различных окисных магматических образований, так как магма является исходным материалом для образования наиболее богатого рением минерала — молибденового блеска. В таблице 6 дано это соотношение для некоторых минералов различного геохимического возраста.

В первом столбце указан порядок кристаллизации минерала, в столбце втором — название минерала, в столбце 3 — отношение Mo : Re. Оказывается, что это соотношение в первоначальной и главной кристаллизации достигает величины $10^3 : 1$, т. е. имеет то же значение, что и у первичных сульфидов (ср. табл. 4). При переходе к крайним членам конечной кристаллизации это соотношение все больше изменяется в пользу рения, т. е. обратно тому, как это происходит у сульфидов (объяснение см. стр. 94).

ТАБЛИЦА 6

Порядок выделения	Минералы	Mo : Re
Первая кристаллизация	Оливин	$\sim 10^3 : 1$
Первая кристаллизация	Хромовый железняк	$\sim 10^3 : 1$
Главная кристаллизация	Роговая обманка	$5 \cdot 10^3 : 1$
Остаточная кристаллизация (магматическая)	Ортоклаз	$2{,}5 \cdot 10^2 : 1$
Остаточная кристаллизац (магматическая)	Колумбит	$5 \cdot 10^2 : 1$
Остаточная кристаллизация (магматическая)	Гадолинит	$10^2 : 1$
Остаточная кристаллизация (магматическая)	Альвит	50 : 1

Такие металлоиды, как сера, селен и теллур, накапливаются также в последних продуктах кристаллизации магмы, и весьма вероятно, что указанные тяжелые металлы, и с ними вместе рений, выделяются в окисных минералах в виде тонкорассеянных сульфидов, селенидов и теллуридов. Мы исследовали некоторые минералы норвежских пегматитов на содержание в них сулфидной серы. Оказалось, что гадолиниты и тортвеититы во многих

случаях содержат достаточные количества сульфидной серы, чтобы связать в виде сульфидов элементы: молибден, мышьяк, медь и рений. В альвитах, колумбитах и танталатах, наоборот, количество серы настолько мало, что рений здесь, вероятно, представлен в окисной форме. Последние выделения остаточной магмы происходят частью при температуре значительно ниже 1000°, и поэтому еще неизвестно, входит ли рений в решетку ниобатов и танталатов в виде ReO_2 или же при минералообразовании происходит выпадение его из магматических растворов, содержащих рений в виде рената.

К наиболее редким элементам, которые накапливаются при остаточной кристаллизации окисных минералов и часто образуют самостоятельные минералы, принадлежат — литий, бериллий, фтор, ванадий, марганец, молибден, олово, вольфрам и уран. Для минералов, содержащих эти элементы, характерна бедность рением, содержание которого не превышает содержания его в остаточной магме (10^{-8} Re). Сюда принадлежат литиевые минералы—лепидолит (45), цинвальдит (84) и амблигонит (4), бериллиевые минералы — берилл (11, 12), эвклаз (21) и аквамарин (7), затем соединения фтора — плавиковый шпат (99), криолит (103) и флюоцерит (99); очень беден рением рутил (142, 143), ванадинит (128) и десклоизит (112), затем свинцовые минералы — крокоит (118), вульфенит (130), миметезит (119) и пироморфит (121). В оловянном камне (147), вольфрамите (129), хюбнерите (116) и шеелите (124) содержание рения достигает 10^{-8}, то же относится и к урановым минералам: смоляной руде (146), клевеиту (135) и урановой слюдке (145). Все марганцовые минералы, как, например, родонит (71), псиломелан (140) и хаусманит (137), почти не содержат рения.

При образовании большинства минералов, которые относятся частью к пневматолитическим, частью к гидротермальным, с ними взаимодействует вода в виде пара или жидкости. В металлических и соляных растворах, из которых образуются минералы, рений должен находиться в виде иона ReO_4^-. При геохимических процессах в этой форме он количественно осаждается только сероводородом, и поэтому при пневматолитическом и гидротермальном выделении большинства минералов рений остается в растворе.

По указанной причине рением бедны и продукты изменения первичных силикатов, как, например, серпентин (75, 76) и водусодержащие силикаты — цеолит (83), гармотом (31), гейландит (33), натролит (54) и бревстерит (14). Содержание рения в ледниковых глинах (80 до 82), глинистых породах (41 до 44), каолине (37, 38), бокситах (10) и речных и морских отложениях, обязанных своим происхождением механическому воздействию воды (72 до 74), не превышает среднего содержания его в земной коре. То же относится и к карбонатам (83 до 97), сульфатам (108, 115, 125) магния, кальция, бария, свинца, марганца, железа, меди и цинка, которые образуются при воздействии CO_3^{--} или

медь, германий, мышьяк, ванадий, олово, свинец, молибден, вольфрам и уран. В сульфидных минералах имеется определенная связь между молибденом и рением, поэтому мы решили исследовать, наблюдается ли она также и у окисных минералов. Однако, как видно из таблицы 1, здесь указанной связи между содержанием молибдена и рения — не оказалось. Из других „малых примесей", приведенных в таблице 1, ни один элемент не обнаруживает связи с рением. Наиболее богатые рением продукты остаточной кристаллизации имеют только в общем бо́льшее содержание сульфидообразующих тяжелых металлов, чем бедные рением продукты остаточной кристаллизации. Большой интерес представляет сравнение соотношения Mo:Re различных окисных магматических образований, так как магма является исходным материалом для образования наиболее богатого рением минерала — молибденового блеска. В таблице 6 дано это соотношение для некоторых минералов различного геохимического возраста.

В первом столбце указан порядок кристаллизации минерала, в столбце втором — название минерала, в столбце 3 — отношение Mo:Re. Оказывается, что это соотношение в первоначальной и главной кристаллизации достигает величины $10^3:1$, т. е. имеет то же значение, что и у первичных сульфидов (ср. табл. 4). При переходе к крайним членам конечной кристаллизации это соотношение все больше изменяется в пользу рения, т. е. обратно тому, как это происходит у сульфидов (объяснение см. стр. 94).

ТАБЛИЦА 6

Порядок выделения	Минералы	Mo:Re
Первая кристаллизация	Оливин	$\sim 10^3:1$
Первая кристаллизация	Хромовый железняк	$\sim 10^3:1$
Главная кристаллизация	Роговая обманка	$5\cdot10^3:1$
Остаточная кристаллизация (магматическая)	Ортоклаз	$2{,}5\cdot10^2:1$
Остаточная кристаллизац (магматическая)	Колумбит	$5\cdot10^2:1$
Остаточная кристаллизация (магматическая)	Гадолинит	$10^2:1$
Остаточная кристаллизация (магматическая)	Альвит	$50:1$

Такие металлоиды, как сера, селен и теллур, накапливаются также в последних продуктах кристаллизации магмы, и весьма вероятно, что указанные тяжелые металлы, и с ними вместе рений, выделяются в окисных минералах в виде тонкорассеянных сульфидов, селенидов и теллуридов. Мы исследовали некоторые минералы норвежских пегматитов на содержание в них сулфидной серы. Оказалось, что гадолиниты и тортвеититы во многих

случаях содержат достаточные количества сульфидной серы, чтобы связать в виде сульфидов элементы: молибден, мышьяк, медь и рений. В альвитах, колумбитах и танталатах, наоборот, количество серы настолько мало, что рений здесь, вероятно, представлен в окисной форме. Последние выделения остаточной магмы происходят частью при температуре значительно ниже 1000°, и поэтому еще неизвестно, входит ли рений в решетку ниобатов и танталатов в виде ReO_2 или же при минералообразовании происходит выпадение его из магматических растворов, содержащих рений в виде рената.

К наиболее редким элементам, которые накапливаются при остаточной кристаллизации окисных минералов и часто образуют самостоятельные минералы, принадлежат — литий, бериллий, фтор, ванадий, марганец, молибден, олово, вольфрам и уран. Для минералов, содержащих эти элементы, характерна бедность рением, содержание которого не превышает содержания его в остаточной магме (10^{-8} Re). Сюда принадлежат литиевые минералы—лепидолит (45), цинвальдит (84) и амблигонит (4), бериллиевые минералы — берилл (11, 12), эвклаз (21) и аквамарин (7), затем соединения фтора — плавиковый шпат (99), криолит (103) и флюоцерит (99); очень беден рением рутил (142, 143), ванадинит (128) и десклоизит (112), затем свинцовые минералы — крокоит (118), вульфенит (130), миметезит (119) и пироморфит (121). В оловянном камне (147), вольфрамите (129), хюбнерите (116) и шеелите (124) содержание рения достигает 10^{-8}, то же относится и к урановым минералам: смоляной руде (146), клевеиту (135) и урановой слюдке (145). Все марганцовые минералы, как, например, родонит (71), псиломелан (140) и хаусманит (137), почти не содержат рения.

При образовании большинства минералов, которые относятся частью к пневматолитическим, частью к гидротермальным, с ними взаимодействует вода в виде пара или жидкости. В металлических и соляных растворах, из которых образуются минералы, рений должен находиться в виде иона ReO_4^-. При геохимических процессах в этой форме он количественно осаждается только сероводородом, и поэтому при пневматолитическом и гидротермальном выделении большинства минералов рений остается в растворе.

По указанной причине рением бедны и продукты изменения первичных силикатов, как, например, серпентин (75, 76) и водусодержащие силикаты — цеолит (83), гармотом (31), гейландит (33), натролит (54) и бревстерит (14). Содержание рения в ледниковых глинах (80 до 82), глинистых породах (41 до 44), каолине (37, 38), бокситах (10) и речных и морских отложениях, обязанных своим происхождением механическому воздействию воды (72 до 74), не превышает среднего содержания его в земной коре. То же относится и к карбонатам (83 до 97), сульфатам (108, 115, 125) магния, кальция, бария, свинца, марганца, железа, меди и цинка, которые образуются при воздействии CO_3^{--} или

SO_4^{--} на водные растворы металлов. Рений не был обнаружен также и в солях, образовавшихся при испарении морской воды, в чилийской селитре (98), каините (100) и карналлите (101).

Благородные металлы встречаются не только в виде сульфидов и окислов, — в некоторых случаях они находятся как самородные образования. За исключением уже указанных платиновых руд, эти образования произошли не при магматических выделениях, а при дальнейших процессах в присутствии воды. Во всех до сих пор исследованных самородных металлах: в золоте (200), серебре (210), меди (201), мышьяке (194), висмуте (212) и свинце (198) рений открыт не был.

Выводы

Мы попытаемся теперь в кратких чертах свести геохимические свойства рения.

Рений исключительно редкий элемент. Его масса во вселенной, по нашим расчетам, равна $3{,}6 \cdot 10^{-9}$. По своему сродству к кислороду и сере он стоит между молибденом и осмием, при чем ближе к молибдену. Но так как распределение этих двух элементов в основе различно и их распространение на поверхности изучено только частью, мы можем поместить рений по характеру его распределения в широких пределах между этими двумя элементами. Благодаря своему сродству к кислороду и сере, рений входит в малых количествах в первоначальные металлические выделения, как, например, осмий-иридий.

О содержании рения в сульфидных минералах можно сказать следующее:

Концентрация этого элемента в первичных сульфидах около $2 \cdot 10^{-8}$, что вполне согласуется с его распространением во вселенной, с его свойствами и с нашими представлениями об образовании силикатной оболочки Земли. При дифференциации сульфидов рений не имеет определенного „патрона“, которого бы он сопровождал. В качестве примера приведем молибденовый блеск, содержащий рений. Из табл. 3 видно, что отношение Mo : Re в первичных сульфидах равно $10^3 : 1$. В наиболее богатых рением молибденовых блесках это соотношение достигает $3 \cdot 10^4 : 1$; здесь, следовательно, содержание рения значительно уменьшается. К тому же не было найдено ни одного сульфидного минерала, в котором бы отношение главный элемент: Re было бы хотя бы приблизительно настолько низко, что соответствовало бы вычисленному из столбца 3 (табл. 3) среднему отношению какого-либо металла к рению. Следовательно, рений имеет ясно выраженную склонность рассеиваться внутри сульфидных минералов. Предпочтительно он следует за молибденом в пневматолитических сульфидах, в которых в некоторых случаях он достигает своей максимальной в минералах концентрации $2 \cdot 10^{-5}$. Благодаря такому накоплению рения мы

смогли в 660 *кг* молибденового блеска выделить хотя бы 1 *г* рения. Анализы сульфидов, приведенные в таблице 1, указывают на то, что и в пределах „малых примесей“ существует определенная связь между содержанием молибдена и рения.

При обзоре окисных минералов создается следующая картина нахождения в них рения:

Первоначальная концентрация рения в земной силикатной оболочке самопроизвольно уменьшилась при выделении первичных сульфидов. Оставшийся еще в силикатах рений накапливался отчасти в остаточной магме до концентрации $1 \cdot 10^{-8}$, часть же его выделилась при первоначальной и главной кристаллизациях. В остаточном расплаве происходило еще дальнейшее накопление, доходившее до 10^{-6} в последних магматических выделениях, в колумбитах, танталатах и в особенности в иттербиевых гадолинитах и альвитах. Содержание рения в пневматолитических и гидротермальных минералах значительно меньше. Чем больше и дольше при минералообразовании принимала участие вода, тем более падала концентрация рения в горных породах и минералах, так как скоплениям его препятствовало образование легкорастворимых ренатов. Мы допускаем, что при более молодом минералообразовании часть рения уносилась в громадный океанический бассейн.

Георг Гевеши

Химия и геохимия группы титана[1]

(Journ. of the Chem. Soc. London, январь 1931, стр. 1—16)

1

Темой сегодняшней лекции я избрал химию и геохимию группы титана, так как эта тема одинаково интересна как для химика, так и минералога.

Глава этой группы — титан — представляет один из наиболее распространенных элементов; последний член группы — торий — является материнским веществом одного из рядов радиоактивного распада. Промежуточные члены, цирконий и гафний—выделяются в периодической системе своим необычайным сходством. Сравнение свойств членов группы титана поэтому особенно интересно.

Кларк и Вашингтон установили для титана девятый порядковый номер в ряду, характеризующем распространенность элементов в изверженных породах, определяя его количество в 0,63%. Эта цифра получена на основании около 500 анализов изверженных пород. В каменных метеоритах титан занимает 12-ое место, так как в них элементы — сера, никкель и хром, которые менее обычны в изверженных породах, — стоят перед титаном. В железных метеоритах, однако, титан переходит на 3-е место. С целью определить распространенность всех членов группы титана и других редких элементов в одном и том же веществе, мы приготовили стандартную смесь более, чем из 300 образцов изверженных горных пород всевозможных типов.

Состав стандартной смеси в рамках обычно определяемых элементов был следующий (в %):

SiO_2	56,35	Na_2O	3,19
Al_2O_3	13,08	TiO_2	1,02
MgO	8,06	P_2O_5	0,21
FeO	4,64	MnO	0,11
Fe_2O_3	2,87	$H_2O(>110°)$	1,56
CaO	5,70	$H_2O(<110°)$	0,06
K_2O	3,26		

Далее, 1 грамм содержал:

Ti	Zr	Hf	Th
$0,61 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$ *г*
v	Nb	Ta	Pa
$0,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-12}$ *г*

[1] Перевод В. В. Щербины.

Хотя определение элементов группы титана в доступном веществе земной коры не представляет трудностей, мы встречаемся, однако, с большими затруднениями, когда пытаемся определить участие этих элементов в составе земного вещества в целом. Разрешение последнего вопроса очень важно, так как относительное количество каждого элемента является мерой устойчивости его ядра, основываясь на предположении, что Земля является типичным представителем солнечной системы.

Поскольку речь идет о титане, содержание его сравнительно легко определить в общей массе Земли. Мы можем сделать подсчет двумя различными путями, положив в основу или анализы главным образом земных горных пород или исключительно анализы метеоритов. Согласно данным В. М. Гольдшмидта, массы четырех слоев Земли — железо-никкелевого ядра, промежуточного слоя, эклогитового слоя и силикатного слоя находятся приблизительно в отношении: 31 : 37 : 30 : 3. Предположим, что мы избрали первый путь и начали с содержания титана в эклогитах, которое = около 0,3%. Мы примем эту цифру для эклогитового слоя + силикатный слой, каковое предположение оправдывается частично тем фактом, что эклогитовый слой приблизительно в десять раз тяжелее силикатного слоя, а также тем, что содержание титана силикатного слоя не очень отличается от вышеупомянутого значения, как показывает следующая таблица.

Среднее содержание титана в %

Среднее гранитов (Дэли)	Среднее базальтов (Дэли)	Плато-базальт (Ниггли)	Перидотиты (Дэли-Холмс)
0,23	0,82	1,49	0,4
Эклогиты (Эскола Вагнер)	Изверж. породы. среднее (Кларк)	Наша стандартная смесь	Каменные метеориты (среднее из 20 камней)
0,3	0,63	0,61	0,19

Из вышесказанного следует, что нахождение титана в эклогитовой + силикатной оболочке соответствует 0,001 всего вещества Земли. Содержание титана в промежуточном слое не может быть больше, чем в каменных метеоритах, и поэтому только незначительно превышает вышеприведенные цифры, именно, от 0,001 до не более, чем 0,0016. Кроме того, количество титана, присутствующего в железном ядре, превышает эту цифру только очень незначительно, так как мы нашли, что среднее содержание титана в железных метеоритах составляет только 4×10^{-4} *г* на один грамм, тогда как содержание титана в 11 исследованных метеоритах колебалось между $3{,}4 \times 10^{-5}$ и $1{,}8 \times 10^{-3}$ *г* на грамм.

Приведенные рассуждения основывались на том, что вторая оболочка состоит главным образом из эклогита. Другая точка

зрения, которой придерживаются некоторые геологи, заключается в том, что, вещество залегающее под земной корой, скорее представляет перидотит в кристаллическом или стекловатом состоянии. Например, Холмс предполагает, что с глубины в среднем 60 *км*, кристаллические перидотиты превращаются в стекловатое вещество, которое простирается до глубины в 2900 *км*, где начинается металлическое ядро. Среднее содержание титана в перидотитах не превышает 0,4%, в связи с приведенными предположениями две трети всего вещества Земли построено из перидотитов, и общее содержание титана в Земле может быть принято несколько меньше, чем 0,19%.

Другой наш метод основывается исключительно на анализах метеоритов. Так как содержание титана в каменных метеоритах составляет 0,2%, то, если мы примем, что две трети массы Земли имеют главным образом состав каменных метеоритов, мы получим содержание титана для всей Земли не более 0,14%. К этому количеству должно быть прибавлено количество титана железного ядра, которое приводит к незначительно более высоким цифрам — около 0,15%. Следующая таблица показывает вычисленное содержание титана во всей земной массе:

а) из анализов наземных горных пород в предположении наличия эклогитовой оболочки	0,0016 *г/г*
б) из анализов наземных горных пород в предположении наличия перидотитовой оболочки	0,0019 *г/г*
в) из анализов только метеоритов	0,0015 *г/г*

Эти цифры немного высоки, потому что содержание титана в промежуточной оболочке меньше, чем предполагают.

Наиболее важные минералы титана — ильменит ($FeTiO_3$), рутил (TiO_2), титанит ($CaTiSiO_5$) и перовскит ($CaTiO_3$).

Из магмы, бедной известью и железом, окись титана может выделяться в виде рутила; при избытке извести — может образоваться титанит или перовскит, в случае присутствия больших количеств железа выделяется ильменит.

Для выяснения, в виде какого минерала присутствует большая часть титана, был избран следующий метод. Ниобий и тантал встречаются всегда вместе с титаном. Химическое сходство этих элементов хорошо известно, и как в химических, так и в геохимических процессах ниобий и тантал неизменно сопровождают титан. Если мы определим среднее отношение ниобий:титан и тантал:титан в изверженных породах и одновременно то же в минералах титана, то мы можем сразу сделать заключение, насколько минералы титана могут быть главными носителями титана в изверженных породах. Мы находим, например, что отношение тантал:титан в титаните, перовските и рутиле настолько больше, чем в изверженных породах, что эти минералы не могут быть главными носителями титана. Отношение титан:ниобий в ильмените не очень отличается от такового в изверженных породах, и поэтому

несомненно, что ильменит должен быть тем минералом, в виде которого находится большая часть титана, присутствующего в горных породах.

Атомное отношение ниобия к титану и тантала к титану в некоторых минералах дано в нижеследующей таблице.

Рутил	Титанит	Ильменит	В нашей стандартной смеси изверженных пород
Число атомов ниобия на 1000 атомов титана			
0,55	0,29	0,0024	0,0067
Число атомов тантала на 1000 атомов титана			
0,052	0,23	0,0009	0,0027

Эти цифры показывают, что большая часть титана Земли, поскольку он встречается в титановых минералах, должна находиться в ильмените.

Титан, однако, встречается не только в виде главной составной части титановых минералов, но также и как замещающая составная часть силикатов. Раньше предполагали, что титан замещает кремний, но недавно Махачки и другие, на основании работ Гольдшмидта, заключили, что этого не может быть, по крайней мере при низких температурах вледствие большой разницы в ионных радиусах (0,64 Å и 0,39 Å), но титан может замещать магний (ионные радиусы 0,64 Å и 0,78 Å). [1] При высоких температурах титан может замещать кремний, но когда такой метасиликат охлаждается, титан стремится выкристаллизоваться в форме ильменита или какого-либо другого минерала сходного состава. Для определения количества титана, который замещает магний в нашей „стандартной смеси изверженных пород“, мы разделили последнюю на легкие и тяжелые составляющие и таким образом смогли отличить титан, присутствующий в виде заместителя в легкой части, от титана из титановых минералов, присутствующих в тяжелой части. Было найдено, что последнее количество составляет более, чем две трети общего содержания титана.

2

Возрастание заряда ядра на 18 единиц при переходе от титана к цирконию вызывает резкое уменьшение распространенности элемента.

Весьма вероятно, что более легкие элементы, такие, как титан и цирконий, были построены синтетическим путем из более

[1] По данным Гольдшитда Паулинг дает соответственно 0,68 Å и 0,80 Å.

легких ядер, и таким образом образовалось заметно бо́льшее количество атомов титана, чем циркония.

Возрастание ионного радиуса с 0,64 Å до 0,87 Å (по данным Гольдшмидта), с переходом от титана к цирконию, имеет также большое геохимическое значение. В фундаментальной работе по геохимии В. М. Гольдшмидт обратил внимание на тот факт, что продукты магматической кристаллизации могут быть грубо разбиты на три группы. Первая содержит минералы ранней кристаллизации из магмы, вторая содержит минералы главной массы кристаллизации, и в третьей группе находятся минералы очень поздних стадий эволюции магмы. Распределение какого-либо данного элемента между жидкой фазой и сосуществующей кристаллической фазой зависит от изоморфизма элемента или его ионов и компонентов кристаллической фазы. Изоморфизм зависит главным образом от величины атомов или ионов, и мы можем ожидать распределения элементов согласно размерам их атомов и ионов в связи с размерами преобладающих составляющих кристаллической фазы. Затем, элементы с очень большими или очень малыми ионными размерами не могут войти в кристалл, но вынуждены остаться в растворе. Таким образом ряд редких элементов концентрируется или в маточных растворах, или в магме и остается в них до тех пор, пока концентрация не достигнет предела насыщения их собственной кристаллической фазы. Когда эта стадия достигнута, они осаждаются, как минералы. Этот путь рассуждений объясняет, почему в маточных растворах силикатных магм, т. е. в пегматитовых магмах, мы сталкиваемся с таким обилием редких элементов. Гольдшмидт придерживается взгляда, что процесс фракционированной кристаллизации оказывает значительное влияние на вертикальное распределение элементов в силикатной оболочке Земли. Удельный вес жидкой части обычной силикатной магмы уменьшается по мере хода процесса фракционированной кристаллизации, вследствие высокого удельного веса ранних минералов и вследствие возрастания в маточном растворе таких летучих компонентов, как вода и углекислота. Поэтому остаточные магмы имеют большую тенденцию мигрировать в наиболее высокие горизонты земной коры, так что в верхней, силикатной оболочке мы сталкиваемся с относительным обогащением этими элементами, концентрирующимися в легких гранитных породах и пегматитах. По этой причине многие редкие элементы типичных ассоциаций находятся в сравнительно высокой концентрации в верхних частях литосферы. Три из четырех членов группы титана, именно цирконий, гафний и торий, являются видными членами последней группы элементов пегматитовой магмы, хотя они находятся не исключительно в продуктах кристаллизации остаточной магмы. С другой стороны, большая часть титана входит в продукты ранней кристаллизации.

Геохимическое поведение титана является поэтому совершенно отличным от других членов его группы. Одним из наиболее

важных следствий этого факта является заключение, что содержание титана в изверженных породах не очень отличается от его содержания в эклогитах и даже в промежуточной оболочке, и поэтому, как мы видели, содержание титана в изверженных породах служит довольно точным мерилом содержания титана во всем земном веществе. Такого вывода нельзя сделать для содержания в изверженных породах циркония, гафния и тория.

3

Интересно напомнить, что даже раньше, чем были сделаны упомянутые выше геохимические наблюдения, было известно, что уран и торий практически ограничены литосферой. Релей сделал это заключение на основании своих соображений о термическом равновесии Земли. В то время [1] представлялось совершенно произвольным суждение, что радиоактивные элементы существуют только в верхних частях земной коры. Теперь нам представляется совершенно очевидным, что элементы остаточной кристаллизации, такие как уран и торий, концентрируются в наиболее наружной оболочке Земли. Уменьшение содержания тория с увеличением глубины прекрасно иллюстрирует нижеследующая таблица, основанная главным образом на работе Джоли и Пуля:

Гранит	$2 \cdot 10^{-5}$	Ультра основной дунит	$0{,}3 \cdot 10^{-5}$
Базальт океанический	$0{,}6 \cdot 10^{-5}$	Эклогит	$0{,}2 \cdot 10^{-5}$
Базальт, плато	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$		

Суждения, основанные на тепловом равновесии Земли, допускают вычисление суммарного содержания тория во всем веществе Земли. Согласно вычислениям професора А. Холмса, количество тория, соответствующее требованиям теплового равновесия, составляет около $2 \cdot 10^{-7}$ *г/г* в геосферах, соответствующих Гольдшмидтовским сочетаниям силикатной, эклогитовой и промежуточной оболочек; или, если распределить на всю массу Земли, то $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ *г/г*. Содержание тория в Земле в целом может быть вычислено по методам, аналогичным с таковыми же для вычисления титана. Результаты видны из следующей таблицы.

Содержание тория во всем земном веществе

На основании соображений о тепловом равновесии	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
Из анализов земных пород	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
Из анализов только метеоритов	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$

[1] Холмс и Лаусон недавно обратили внимание на то, что в расчете должна быть принята также и теплота, получающаяся вследствие распада калия.

Эти результаты во втором и третьем случае до некоторой степени слишком высоки, так как содержание тория в промежуточном случае, вероятно, несколько меньше, чем предполагается.

4

Согласно Кларку и Вашингтону, среднее содержание циркония в изверженных породах доходит до 0,026%. В нашей „стандартной смеси“ мы нашли содержание циркония в 0,019% и содержание гафния в 0,00032%. Таким образом, отношение титан : цирконий составляет 32 : 1. Различия в количестве этих двух элементов оказываются, однако, более значительны при рассмотрении всей Земли в целом. Аргументы, принятые для случая тория, могут быть применены также и для циркония, поскольку их геохимическое поведение сходно с этим элементом. Соответственные результаты приведены в таблице.

Содержание циркония во всей массе Земли

Из анализов земных пород	$2 \cdot 10^{-5}$ *г/г*
Из анализов только метеоритов	$3 \cdot 10^{-5}$ *г/г*

Предположение о сходстве геохимического поведения циркония и тория может вызывать еще некоторые сомнения, но никаких возражений нельзя сделать относительно циркония и гафния. Благодаря своему большому геохимическому сходству, цирконий и гафний разделяют общую судьбу в течение геохимических процессов, и мы можем поэтому считать отношение цирконий : гафний, установленное для литосферы, за надежную меру их содержания во всем веществе Земли и, возможно, даже в солнечной системе в целом. Учитывая важность выводов, которые отсюда могут быть сделаны, — отношения цирконий : гафний, иттрий : гольмий, ниобий : тантал становятся особенно интересными. Это применимо в еще большей степени к относительному количеству изотопов, как это недавно было выдвинуто исследованиями Астона.

5

В природе цирконий встречается главным образом как циркон ($ZrSiO_4$). Этот минерал является продуктом наиболее ранних кристаллизаций силикатного расплава, а равно и периода главной кристаллизации, но распространен он главным образом в массе продуктов остаточной кристаллизации. Последние, согласно В. М. Гольдшмидту, содержат около 80% всего циркония. В нефелиновых сиенитах, бедных кремнекислотою, но богатых щелочами, цирконий встречается в форме эвдиалита, который выветривается в бадделеит. Цирконий встречается также как более или менее важная составная часть в ряде менее обычных силикатов.

Следующий представитель группы титана, гафний, никогда не встречается в качестве главной составной части минералов: гафниевых минералов неизвестно. Это зависит от того исключительного сходства, которое наблюдается между цирконием и гафнием, а также и от того, что цирконий значительно преобладает над гафнием. Ни в одном случае явление „замаскирования", как его называет Гольдшмидт, не встречается в такой резкой форме. Во флюидно-газовой стадии нашей солнечной системы преобладало отношение цирконий : гафний, равное около 60 : 1, и, благодаря сходству, это же отношение наблюдается также и в литосфере.

Следующий пример показывает, как выветривание и другие процессы, могущие производить значительный сдвиг в отношении цирконий : титан, совершенно не играют роли в отделении циркония от гафния. В Хибинских тундрах на Кольском полуострове находятся неизмененные и выветрелые эвдиалиты. Первичные минералы дают отношение $TiO_2 : ZrO_2$ около 11, тогда как в выветрелых это отношение = около 1. Отношение $ZrO_2 : HfO_2$ в обоих случаях точно соответствует 100 : 1,3.

В процессе минералообразования первоначальное отношение Hf : Zr иногда заметно изменялось в пользу циркония; в продуктах щелочной остаточной кристаллизации цирконий обедняется гафнием по сравнению с соотношением цирконий : гафний в первоначальном газообразно-жидком состоянии нашей планеты. Самое низкое содержание гафния наблюдается в цирконах из нефелиновых сиенитов, бедных кремнеземом, бразильского типа. Здесь наблюдается соотношение цирконий : гафний, доходящее до 700 : 1. С другой стороны, в продуктах остаточной силикатной кристаллизации мы иногда находим весьма значительное уменьшение вышеприведенного отношения. Некоторые неизмененные цирконы гранитного происхождения, как, например, цирконы Зеландии, исследованные Бартом, дают атомное отношение Zr : Hf = 40 и в измененных цирконах, например, в некоторых ильменитах и циртолитах наблюдается атомное соотношение до 6 : 1 (содержание $ZrO_2 + HfO_2$ в этих минералах доходит до 50%).

Минералы, обладающие высоким соотношением Hf : Zr, содержат обычно также большое количество иттриевых земель, а также Th, U, Nb, Ta и Be. Как показал Урбэн, разделению родственных элементов при фракционированной кристаллизации иногда способствует введение третьего элемента, который кристаллизуется между элементами, подлежащими разделению. Возможно, что один или несколько из вышеупомянутых элементов играют такую же роль.

Благодаря присутствию тория и урана в таких минералах, которые являются продуктами остаточной кристаллизации, мы находим некоторый параллелизм между содержанием гафния и радиоактивностью. Минералы с высоким содержанием гафния часто находятся в „метамиктном" состоянии, которое обнаружи-

вается также в том, что такие минералы не дают на их рентгенограммах Дебая отчетливых колец. Бём (Böhm) и Гантер (Ganter) проанализировали рентгенограммы большого количества цирконовых минералов, но не обнаружили связи между содержанием гафния и „метамиктной“ природой минерала. Циртолиты из Пёрри Саунд, Онтарио (2,36% HfO_2) оказались настолько же явственно „метамиктными“, как циртолиты из Рокфорта, Массачусета, в которых обнаружено необычно высокое содержание гафния (10% HfO_2).

Элементы группы титана были также обнаружены в спектре солнца. Наблюдаемые линии титана и также полосы окиси весьма интенсивны, линии циркония значительно слабее, а линии гафния — еще слабее.

Геохимическое поведение элемента группы титана ясно указывает, что химическое сходство титана и циркония, с одной стороны, и гафния и тория, с другой, обычного порядка, в то время как сходство циркония и гафния исключительно близкое. В дальнейшем мы исследуем, насколько это сходство отражается на химическом поведении этих элементов.

6

Наиболее точный метод для сравнения химического сходства дается величиной ионизационного потенциала, которую лучше получить из оптических данных. Несмотря на большие успехи оптической спектроскопии, все еще не удается расшифровать спектры элементов группы титана до такой степени, чтобы иметь возможность вычислить их ионизационные потенциалы. Однако, имеется приближенный параллелизм между величинами ионизационного потенциала и размерами атома, и это позволяет нам использовать величины атомных и ионных радиусов вместо ионизационных потенциалов для проведения химического сравнения. На рис. 1 изображены ионные радиусы и атомные номера элементов группы титана, тогда как рис. 2 дает сравнение величин их атомых радиусов и атомных номеров. Ионные радиусы были получены д-ром Бёмом в моей лаборатории, а атомные — Ван Аркелем и де Боером в Эйндговене; последним ученым удалось очень изящным способом приготовить металлы группы титана и даже отдельные кристаллы. Хотя атомные радиусы циркония и гафния обнаруживают значительную разницу, их ионные радиусы сходны до 0,05%.

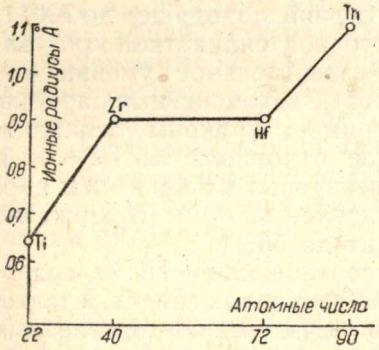


Рис. 1.

Молекулярные объемы окисей и атомные объемы металлов даются нижеследующей таблицей:

Молекулярные объемы и плотности окисей

	Мол. объем	Плотность
TiO_2 (рутил)	18,75	3,97
ZrO_2 (тетрагональная, близка к типу CaF_2)	20,10	6,13
CeO_2 (кубическая, тип CaF_2)	23,99	7,58
HfO_2 (тетрагональная, близка к типу CaF_2)	20,10	10,47
ThO_2 (кубическая, тип CaF_2)	26,75	9,86

Другая моноклинная модификация ZrO_2 и HfO_2 имеет несколько более высокий молекулярный объем, именно 21,11, и согласно этому — более низкую плотность, а именно, соответственно 5,84 и 9,98.

При обычных условиях получаются именно эти последние модификации.

Атомные объемы и плотности металлов

	Атомн. объем	Плотность
Ti	10,93	4,5
Zr	13,97	6,52
Hf	13,42	13,31
Th	19,42	12,0

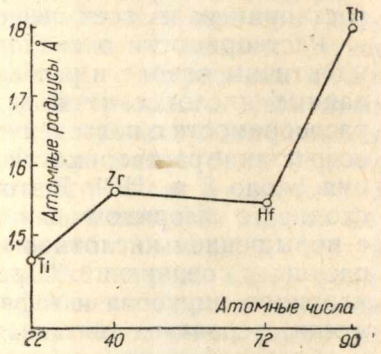


Рис. 2.

Температуры плавления окисей и особенно карбидов элементов группы титана, несомненно, высоки, как это показывает следующая таблица.

Температура плавления окисей и карбидов

TiO_2	1640°	TiC	—
ZrO_2	2687	ZrC	3532°
HfO_2	2812	HfC	3887
ThO_2	2800	ThC	—

Твердый раствор, содержащий 1 мол. карбида гафния и 4 мол. карбида тантала, обладает наиболее высокой температурой плавления; так, он плавится при 3942°. Температура плавления металлического циркония 1580° и гафния 2230°.

Громадное сходство ионных размеров циркония и гафния видно из ничтожной разницы растворимостей большинства соответственных соединений, что обусловливает очень значительные трудности их разделения.

Только в немногих случаях обнаруживаются заметные различия; примером этого могут служить гексафлюориды калия и аммония, как видно из нижеследующей таблицы:

Растворимость (моли на литр) при 20° в $^1/_8$-н. плавиковой кислоте

K_2TiF_6	0,0483	K_2HfF_6	0,1008
K_2ZrF_6	0,0655	$K_2ThF_6 \cdot H_2O$	трудно растворим

Фосфаты обнаруживают значительную разницу в растворимости в концентрированных минеральных кислотах.

Растворимость (моли на 1 *л*) фосфатов при 20° в 10 н. соляной кислоте

Фосфат титана	0,32
„ циркония	0,00023
„ гафния	0,00011

Интересно отметить, что фосфат гафния является самым трудно растворимым из всех известных фосфатов.

Растворимости оксихлоридов циркония и гафния практически идентичны в воде и разбавленных кислотах, но в концентрированных кислотах их поведение различно. Вместо уменьшения растворимости с повышением концентрации кислоты наблюдается возрастание растворимости после того, как достигнется концентрация около 8 н. HCl. В этой кислоте эти оксихлориды ведут себя сходно с хлоридом свинца, где растворимость оксихлорида с повышением кислотности обусловливается образованием комплексных соединений. В ряду возрастания растворимости оксихлоридов циркония и гафния видна ясная разница в растворимости, вероятно, связанная с большей тенденцией циркония к образованию комплексных соединений. Что комплексные гафниевые соединения труднее образуются и легче разлагаются, видно также при нагревании аммониевых гексафлюоридов циркония и гафния, так как последние соединения легче разлагаются.

Оксибромиды также обнаруживают значительную разность в растворимостях в концентрированной бромистоводородной кислоте: в 30 н. кислоте соль циркония в 4,5 раза более растворима, чем соль гафния. В случае оксифлюоридов наибольшая разность растворимостей — 2 : 1 соответствует 20 н. кислоте.

Фактически применяемые методы разделения гафния и циркония основаны на фракционированной кристаллизации аммониевых или калиевых гексафлюоридов и на осаждении простых или кристаллизации комплексных фосфатов.

7

Аномальное поведение группы титана было описано и иллюстрировано. Я попытаюсь теперь объяснить аномалии при помощи квантовой теории атомной структуры Бора. Согласно воззрениям Бора, химический характер элемента обусловливается зарядом ядра атома и притяжением, которое этот заряд оказывает на электроны внешней оболочки. Возрастание заряда без

изменения расположения электронов вызывает упрочнение связи внешних электронов, и атом становится менее основным.

В вертикальных группах Менделеевской системы такое возрастание заряда имеет место от низкого к высшему элементу, но в то же время валентные электроны смещаются все далее и далее от ядра в квантовые орбиты более высокого квантового числа. Благодаря этому факту, возросшее притяжение, которое является результатом возрастания заряда ядра, не только уравновешивается, но даже получает перевес при большем расстоянии внешних электронов от ядра, и более высокие члены становятся более основными, чем более низкие.

Барий имеет заряд ядра на 18 единиц более, чем стронций, и все-таки он является более основным элементом. Сравнивая гафний с цирконием, мы видим, что разность зарядов ядер равна 32 единицам, много более, чем в случае бария и стронция, в то время, как разность квантовых чисел орбит в каждом случае та же самая. Сравнивая барий и стронций с цирконием и гафнием, мы имеем в обоих случаях ту же разность квантовых чисел валентных орбит, но в последнем случае гораздо большая разность заряда ядра на 32 единицы не может быть больше компенсирована возрастанием квантового числа — валентных электронов, и гафний соответственно этому является только незначительно более основным, чем цирконий. Мы можем всегда представить себе два атома очень различного заряда ядра, обнаруживающих практически то же самое химическое поведение, если только квантовые числа валентных электронов очень различны и, именно, компенсируют разность ядерных зарядов.

Следующий вопрос, с которым мы встречаемся, заключается в том, почему гафний обладает настолько бо́льшим ядерным зарядом, чем цирконий? Разность эта обусловлена 14 редкоземельными элементами, стоящими перед гафнием. Что наличие редких земель объясняет чрезвычайное сходство циркония и гафния, становится очевидным, когда мы попробуем построить фиктивную периодическую таблицу, не содержащую редкоземельных элементов, и затем выведем свойства элемента, который должен был бы следовать за лантаном в такой таблице. Лантан не рассматривается атомной физикой, как редкоземельный элемент. После лантана должны были бы стоять „псевдогафний“, затем „псевдотантал“, „псевдовольфрам“ и т. д. Эти псевдоатомы все должны были бы быть более способны к реакциям, чем действительные, так как их валентные электроны были бы менее крепко связаны. „Псевдогафний“ должен был бы иметь плотность 9 вместо 13, „псевдотантал“ — 14 вместо 17 и „псевдовольфрам“ — 15 вместо 19. Хотя эти псевдометаллы являются чистой фикцией, их соединения реальны. Четырехвалентные соединения псевдогафния нам известны и в действительности идентичны с соединениями церия. Это становится очевидным из простого рассмотрения электронных группировок, как показано в табл. на стр. 122.

Как и следовало ожидать, аномальное поведение ионных размеров и молекулярных объемов окисей исчезает, если мы заместим ион гафния ионом церия (рис. 3). Это наблюдение не безынтересно в связи с возникшим ранее, казалось, непреодолимым затруднением при расположении церия в третьей или четвертой группе периодической системы. Атом церия и ион церия не стоят в прямой родственной связи с цирконием, но ион церия является псевдогомологом иона циркония. Аналогично этому пятивалентный ион празеодимия мог бы быть псевдогомологом иона ниобия.

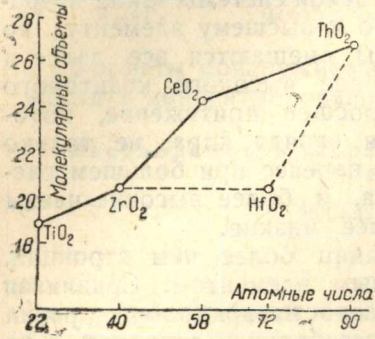


Рис. 3.

Гафний

N				O			P
s	p	d	f	s	p	d	s
2	6	10	14	2	6	2	2

Гафний$^{++++}$

N				O			P
s	p	d	f	s	p	d	s
2	6	10	14	2	6	—	—

Псевдогафний

N				O			P
s	p	d	f	s	p	d	s
2	6	10	—	2	6	2	2

Псевдогафний$^{++++}$

N				O			P
s	p	d	f	s	p	d	s
2	6	10	—	2	6	—	—

Церий

N				O			P
s	p	d	f	s	p	d	s
2	6	10	1	2	6	1	2

Церий$^{++++}$

N				O			P
s	p	d	f	s	p	d	s
2	6	10	—	2	6	—	—

8

Я бы хотел обратить внимание на руководящие точки аналитической химии группы титана. Титан может быть определен колориметрически, даже когда присутствует в виде следов, например, в количестве 0,001% в железе.

Определение тория тоже не представляет трудностей. Кроме химических методов, торий может быть определен легко по измерению радиоактивности эманации тория. Если содержание тория слишком мало, он может быть сконцентрирован химическим путем. Концентрирование очень облегчается применением радиоактивных индикаторов. Известное количество изотопа тория (например, U—X) прибавляется к раствору минерала, и это количество проверяется электроскопическими измерениями до и после процесса концентрирования. Таким путем можно учесть какую бы то ни было потерю тория.

Цирконий может быть легко определен по методу Гиллебранда — осаждением фосфата из кислого раствора, но присутствие гафния причиняет значительные трудности. Характерная

нерастворимость циркониевого фосфата в минеральных кислотах свойственна также и фосфату гафния, как и цветные реакции циркония, например, красная окраска, получающаяся с ализаринсульфанатом натрия. Это заставило прибегнуть к физическим методам. В смеси двух окисей, не содержащей других компонентов, определение плотности является простым методом анализа. Замещение 1% циркония таким же объемом гафния вызывает увеличение плотности на 0,7%. Этот метод применим только в случае наличия смеси чистых окисей. В противном случае возможны некоторые спектроскопические методы, и особенно пригодна количественная рентгеноспектроскопия. Для определения порядка количеств гафния в минерале прибавляют к порошкообразному минералу некоторое количество окиси лютеция и сравнивают интенсивности линий Hf—$L\alpha_1$ и Lu—$L\alpha_2$. Эти линии лежат весьма близко одна возле другой и поэтому особенно удобны для сравнения интенсивностей.

Количественная рентгеноспектроскопия применима для определения почти каждого элемента, но она неизбежна в вышеупомянутом случае, как и во всех тех случаях, когда элементы трудно определимы химически или присутствуют в минералах только в виде следов.

Часто комбинация предварительного химического концентрирования и рентгеновского метода оказывается очень полезной. Упомянутое выше определение количеств ниобия и тантала оказалось возможным лишь путем выделения титана совместно с ниобием и танталом из минерала, химическом концентрировании двух последних в этой фракции до 1:1000 или 1:10000 с последующим применением рентгеновского метода; исходя из образца весом в один фунт, в части, которая фактически применялась для рентгеновского анализа, было не более, чем 0,01 *мг* тантала, но этого было достаточно для рентгеновского анализа.

Рентгеноспектроскопия дает непревзойденный метод для анализа минералов, и приходится весьма сожалеть, что Мозелей (H. G. J. Moseley), которому мы обязаны знанием рентгеновских спектров и который положил основание для рентгенохимического анализа, — не может быть свидетелем как этого, так и других многочисленных применений его открытия.

Г. Гевеши, Е. Александер и К. Вюрстлин

Распространенность элементов группы ванадия в изверженных породах [1]

(Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie. 194, вып. 4, стр. 316—322, 1930)

Несколько времени тому назад, мы сообщали [2] о содержании Nb и Ta в Ti-минералах, в которых, как известно, Nb и Ta находятся в скрытом (эндокриптном) состоянии. На основании полученных результатов мы сделали выводы о распространенности названных элементов; в настоящее время мы сообщаем о продолжении этих исследований, предметом которых является определение содержания Nb и Ta в очень большом числе изверженных пород. Вместо того, чтобы отдельно исследовать многочисленные образцы и пересчитывать на среднее содержание, мы приготовили смесь приблизительно равных частей из 282 образцов горных пород и в них определили содержание ниобия, тантала и других редких составных частей.

Исследованные породы были получены из коллекции Озанна, от преемника Озанна, проф. Шнейдергёна, любезно предоставившего нам их для исследований. Смесь охватывала 133 гранита, 9 кварцевых диоритов, 35 диоритов, 82 габбро и норита, 23 ультраосновных пород. Все исследованные образцы принадлежат к каледонским и варисцийским изверженным породам Средней Европы. Детальное обоснование выбора пород вместе с их петрографическим описанием последует в скором времени. Содержание главных составных частей нашей средней смеси видно из табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

SiO_2	56,35	Fe_2O_3+FeO	7,51	Na_2O	3,19	MnO	0,11
Al_2O_3	13,08	CaO	5,70	TiO_2	1,02	H_2O (+110°)	1,56
MgO	8,06	K_2O	3,26	P_2O_5	0,21	H_2O (—110°)	0,06

Для определения содержания ниобия и тантала 500 *г* тонко измельченной смеси сплавлялись с пятикратным количеством натрия-бисульфата, и TiO_2 гидролитически выделялся продолжительным кипячением при пропускании сернистого ангидрида. Эта операция продолжалась до начала выпадения железа, так

[1] Перевод В. В. Щербины.

[2] G. v. Hevesy, E. Alexander u. K. Würstlin. Z. anorg. u. allg. Chem. 181, 95, (1929).

как для нас было важно не получение совершенно чистой TiO_2, но полное ее отделение. Что при этих условиях происходит и количественное осаждение тантала и ниобия, было проверено повторным осаждением;[1] кроме того, были поставлены контрольные опыты, и к остатку от гидролиза кроме некоторого количества окиси титана было прибавлено взвешенное количество окиси тантала, которое можно было полностью снова получить после повторного сплавления и гидролиза. Содержание ниобия и тантала в полученной таким образом двуокиси титана было еще слишком мало, чтобы его можно было количественно определить рентгеноскопически; поэтому для названных элементов пришлось предпринять дальнейшее концентрирование химическим путем. Это производилось кипячением содового сплава смеси $TiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ с раствором салициловой кислоты. При этом методе, который Диттрих[2] рекомендует для отделения титана от циркония, так же как от тантала и ниобия, титан переходит в раствор, а ниобий и тантал остаются в осадке. Мы продолжали обработку смеси окисей салициловой кислотой до тех пор, пока не осталось около 300 *мг*, которые затем были подвергнуты рентгеноскопическому анализу. Контрольные опыты показали, что салициловокислый раствор не содержит ни ниобия, ни тантала. Поэтому этот метод пригоден для сильного концентрирования ниобия и тантала, к которому мы собственно и стремились, так как получение в чистом виде необычайно малых количеств, содержавшихся в 500 *г* (в общем около 0,5 *мг*) исходного материала, было нам совершенно нежелательно; скорее некоторое количество TiO_2, оставшееся еще с ниобием и танталом, служило носителем (трегером) при рентгеноскопических исследованиях. Однако, здесь уместно упомянуть, что при попытках сконцентрировать по указанному методу циркон в смесях ZrO_2 и TiO_2 было обнаружено, что салициловая кислота растворяет также и немного циркона.

Рентгеноскопический анализ был проведен по ранее описанному методу, при чем в качестве прибавки служила окись эрбия при анализе тантала и окись циркония — при анализе ниобия.

Содержание ванадия в нашей смеси пород было определено Гобби из навески в 15 *г* электроаналитическим титрованием предварительно концентрированного химическим путем ванадия. В настоящее время Гобби занят уточнением полученного числа, т. е. определением следующего десятичного знака. Определение концентрации высшего гомолога группы ванадия — протактиния — стало возможным благодаря знанию содержания радия в смеси пород, а также коэффициента ответвления протактиния (3%) и времени его полураспада (32 000 лет). Наиболее точным

---

[1] Louri-Lokka. Bull. de la Commission géolog. de Finlande. 82 (1928).

[2] M. Dittrich. Z. anorg. u. allg. Ch. 56, 344 (1908); Meyer-Hauser. Analyse d. seltenen Erden, 291 (1912).

определением времени полураспада мы обязаны проф. Отто Гану (Hahn). Содержание радия в нашей смеси пород составляет $1{,}2 \times 10^{-12}$ *г*,[1] откуда можно вычислить содержание протактиния в $0{,}7 \times 10^{-12}$. Таблица 2 показывает полученные результаты; в ней приводятся как весовые, так и атомные концентрации элементов группы ванадия в наших породах.

ТАБЛИЦА 2

1 *г* изверженной породы содержит:

	г	*г*-атомы
Ванадия	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Ниобия	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$
Тантала	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$
Протактиния	$7 \cdot 10^{-13}$	$2{,}9 \cdot 10^{-15}$

Произведенные до настоящего времени определения распространенности названных элементов приводятся в следующей таблице:

ТАБЛИЦА 3

1 *г* элемента в 1 *г* породы содержит:

	I	II	III	IV	V	VI
Ванадия	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	—
Ниобия	$3 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-8}$	—	$n \cdot 10^{-9}$	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$	$4{,}10^{-7}$
Тантала	$3 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-8}$	—	$n \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$4{,}10^{-7}$

I. F. W. Clark a. H. S. Washington. U. S. Geol. Survey, Professional Paper. 127 (1924).

II. F. W Clark a. H. S. Washington. Nat. Acad. Sc. Proc. 8, 112 (1922).

III. F. W. Clark. The data of geochemistry, 4 изд., стр. 28 (1920).

IV. J. H. L. Vogt. Z. prakt. Geol. 324 (1898).

V. F. Behrend u. G. Berg Chem. Geologie. Enk (1929).

VI. G. V. Hevesy, E. Alexander, K. Würstlin. Z. anorg. u. allg. Chemie 181, 95 (1929) (исключительно на основании содержания Nb и Ta в титановых минералах).

Как видно из столбца (VI), полученное нами содержание ниобия и тантала в изверженных породах по величине очень близко к найденному нами ранее значению, которое мы определили только на основании содержания ниобия и тантала

[1] Приносим благодарность проф. Панету, по инициативе которого было произведено это определение.

в титановых минералах. Интересно сопоставить полученные нами цифры с соответственными концентрациями в железных метеоритах, что вполне возможно, благодаря недавно появившемуся сообщению И. и В. Ноддак[1] применительно к трем первым элементам группы ванадия. Распространенность протактиния вычисляется, как ранее упоминалось, из содержания радия и известного постоянного отношения ответвления протактиний/радий. Для определения содержания радия в каменных метеоритах нами была приготовлена смесь из большого количества каменных метеоритов (хондритов) из 20 различных месторождений. Содержание радия этой смеси составляло $1{,}2 \times 10^{-13}$ *г* на грамм метеорита, откуда вычисляется содержание протактиния в $0{,}6 \times 10^{-13}$ *г* на грамм метеорита. В литературе имеются далее указания на содержание радия в 33 каменных метеоритах (хондритах); значения колеблются между $0{,}7 \times 10^{-13}$ и 22×10^{-13}, среднее значение $= 5{,}9 \times 10^{-13}$ *г* в грамме. Содержание радия, как вообще содержание в каменных метеоритах редких составных частей, подвержено значительным колебаниям. Таблица 4 показывает содержание элементов группы ванадия в каменных метеоритах.

ТАБЛИЦА 4

1 *г* хондрита содержит:

	г	*г*-атом
Ванадия	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
Ниобия	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$
Тантала	$7{,}0 \cdot 10^{-7}$	$3{,}9 \cdot 10^{-9}$
Протактиния	$7 \cdot 10^{-14}$	$2{,}9 \cdot 10^{-16}$

Три первые значения определены И. и В. Ноддак, четвертое получено нами из хондритовой смеси. Особенно интересно наблюдение И. и В. Ноддак, что железные метеориты содержат не ничтожные количества ниобия и тантала, а что тантала в них даже больше, чем в хондритах. Для вычисления содержания протактиния в железных метеоритах был применен метод пересчета по содержанию в них радия (сведения о котором за последнее время, благодаря работам Ф. Панета и его сотрудников,[2] получили широкое распространение). В имеющихся более чем 25 железных метеоритах содержание радия колеблется между $2{,}1 \cdot 10^{-13}$ и $0{,}0 \cdot 10^{-13}$; среднее значение равняется $4 \cdot 10^{-13}$ *г* в грамме. Таблица 5

[1] I. u. W Noddack. Die Naturwissenschaften. **18**, 758 (1930).
[2] F. Paneth, O. Urry, a. W. Kolck. Nature, **125**, 491 (1930).

дает распространенность элементов группы ванадия в железных метеоритах:

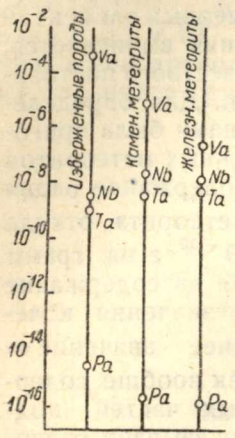


ТАБЛИЦА 5

1 *г* железного метеорита (сидерита) содержит:

	г	*г*-атом
Ванадия	$6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$
Ниобия	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
Тантала	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-9}$
Протактиния	$2{,}2 \cdot 10^{-14}$	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$

Содержание ниобия и тантала в исследованных изверженных породах таким образом менее, чем в каменных и железных метеоритах. Атомное соотношение распространенности в каменных метеоритах больше, чем в железных метеоритах, но меньше, чем в изверженных породах. Атомная распространенность в изверженных породах (2,6) только немногим отличается от определенного И. и В. Ноддак на основании анализов метеоритов для солнечной системы атомного соотношения распространенностей (3,6). На рисунке даны выраженные в атомах числа распространенности в логарифмической шкале.

В каких минералах изверженных горных пород встречается главная масса титана?

Ответ на этот вопрос дают, с одной стороны, знание содержания ниобия и тантала в главнейших минералах титана, с другой — среднее их содержание в изверженных горных породах. В прежних наших работах мы нашли для среднего отношения ниобий титан × 1000 (в атомных числах), для рутила — 0,55, а для титанита — 0,29); так как в изверженных породах это отношение равно только 0,026, то ни рутил, ни титанит не могут являться главными носителями титана в изверженных породах. Таковым может быть ильменит, у которого соответственная величина = 0,002. Это число меньше, чем оно должно было бы быть, если бы ильменит был единственным носителем титана; однако, уже присутствие около 10% титанита или 5% рутила уже достаточно, чтобы соотношение ниобий : тантал довести до величины, полученной для изверженных пород. Также и биотит, поскольку он исследован, не является главным носителем титана. Благодаря любезности проф. В. М. Гольдшмидта, нам была предоставлена возможность исследовать некоторые биотипы на содержание в них ниобия и тантала.

Результаты анализа биотита из Гиттерё и флогопита из Бамле приведены в таблице 6.

ТАБЛИЦА 6

1 *г* породы содержит в атомных числах:

	Nb в *г*	Ta в *г*	Nb/Ta × 1000 в атомных числах	Ta/Ti × 1000 в атомных числах
Биотит Гиттерё	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	$8{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5{,}8 \cdot 10^{-2}$
Флогопит Бамле	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$

Далее, часть титана в изверженных породах содержится в замаскированном состоянии. Раньше предполагалось, что титан способен замещать кремний, но в настоящее время Махачки на основании воззрений В. М. Гольдшмидта обратил внимание, что такое замещение, по крайней мере при не очень высоких температурах не соответствует действительности, но что, с другой стороны, ионы титана и магния могут замещать друг друга. Для того, чтобы определить, какое количество титана находится в наших породах в замаскированном состоянии, смесь горных пород была разделена на фракции по удельному весу, и в каждой из них определялось содержание титана. Исследование полученных фракций привело к результату, что замаскированная часть не превышает 20%. Вышеприведенные следствия относятся к среднему распределению титана в изверженных породах, но в отдельных породах находятся совершенно иные соотношения. Так, Эскола[1] нашел, что из 1,25% TiO_2, определенных в эклогитах из Ванелосдален, только 0,31% находится в форме рутила и 0,51% в форме ильменита.

Резюме

Среднее содержание ниобия и тантала было найдено в 282 образцах изверженных горных пород $= 3{,}2 \times 10^{-7}$ и $2{,}4 \times 10^{-7}$ на грамм горной породы. Отсюда следует соотношение распространенности ниобия и тантала = 2,6.

Содержание ванадия в этих же изверженных породах $= 2 \times 10^{-4}$, содержание протактиния (вычисленное из содержания радия = $= 1{,}2 \times 10^{-12} = 7 \times 10^{-13}$ *г* на грамм.

Подвергнуто обсуждению соотношение распространенности элементов группы ванадия в главных породах и метеоритах.

---

[1] Eskola. Skrifter av Videnskapselskapet i Kristiania, 1921, I, № 8.

Г. Гевеши и Ф. Таль Янцен

Содержание гафния в циркониевых минералах (I) [1]

(Zeitschr. f. anorg. Chemie. 133, стр. 113, 1924)

Двойственность элемента циркония ясно проявляется в рентгеноспектроскопических исследованиях многочисленных циркониевых минералов, результаты которых излагаются в настоящей статье. Нами были исследованы большею частью минералы, анализы которых были известны, но содержание гафния в них обычно было принято за содержание циркония. Из содержания циркония поэтому, на основании количественных рентгеноспектроскопических исследований, надо было вычесть содержание гафния.

Определение гафния производилось таким образом, что к минералу мы примешивали известное количество соседнего элемента, — тантала и сравнивали интенсивность гафниевых и танталовых линий. Отношение интенсивностей линий пропорционально взятым количествам двух элементов и позволяет таким образом непосредственно вычислить содержание гафния.[2]

Анализы циркониевых минералов

А. Окись циркония

1. Бадделеит. Месторождение Бразилия [3]

(CaO)	0,06%	ZrO_2%	97,1%
(Fe_2O_3)	0,82	HfO_2	1,8
SiO_2	0,19	H_2O	0,28

2. Цирконфавас. Месторождение Бразилия [4]

Al_2O_3	0,54%	ZrO_2%	91,12%
Fe_2O_3	3,03	HfO_2	2,0
SiO_2	3,06	H_2O	0,07
TiO_2	0,69		

---

[1] Перевод Е. Костылевой.

[2] Подробнее о количественном рентгеноспектроскопическом анализе см. D. Coster. Z. Elektrochem. 1923 (Доклад, прочитанный в общем собрании немецкого Бунзеновского общества в Ганновере).

[3] Анализировано Блеком [G. S. Blake u. G. F. H. Smith. Min Mag. 17 (1907), 378], данные которого для ZrO_2=98,90 на основании рентгеноспектроскопического определения гафния были заменены ZrO_2 = 97,1 и HfO=1,8.

[4] Анализировано Вейссом: L. Weiss. Z. anorg. Chem. 65 (1910), 192 (фавасы — смесь окислов и силикатов).

3. Цирконфавас. Наружная корка. Месторождение Бразилия.[1]

ZrO_2	59%
HfO_2	1

4. Цирконфавас. Ядро. Месторождение Бразилия

ZrO_2	74%
HfO_2	1

Б. Циркониевые силикаты

5. Бесцветный (белый) циркон. Месторождение Каринтия

ZrO_2	65%
HfO_2	4

6. Гиацинт. Месторождение Эспайли при Ле-Пай (Espailly Le-Pay):

(Fe_2O_3)	0,62%	ZrO_2	64,23%
SiO_2	33,23	HfO_2	1,8

6-а. Гиацинт. Месторождение Виченца (Vicenza)

HfO_2 1,8%

7. Красно-бурый циркон. Месторождение Норвегия[2]

Fe_2O_3	2,85%	ZrO_2	60,55%
SiO_2	32,53	HfO_2	3,5

8. Бурый циркон. Месторождение Фредериксверн (Frederiksvärn [3]

SiO_2	34,56%
ZrO_2	63,96
HfO_2	2,8

9. Красно-бурый циркон. Месторождение Гренландия

HfO_2 3%

10. Серый сиенит. Месторождение Норвегия

HfO_2 3,8%

11. Серый циркон. Месторождение Мадагаскар

HfO_2 3%

12. Бурый циркон. Месторождение Лангезунд

HfO_2 1,7%

13. Серовато-бурый циркон. Месторождение Ларвик

HfO_2 6%

14. Бурый циркон. Месторождение Северная Карелия

HfO_2 1,3%

---

[1] Более подробный состав неизвестен.

[2] Анализирован М. Г. Кохраном [M. H. Cochran. Chem. News. 25, 305 (1872)].

[3] С. Ф. Раммельсберг [C. F. Rammelsberg. Mineralchemie 171 (1875)].

15. Буровато-серый циркон. Месторождение Миасс [1]

Fe_2O_3	1,91%	ZrO_2	59,92%
SiO_2	32,14	HfO_2	5,4

16. Красно-бурый циркон. Месторождение Цейлон

HfO_2 2%

17. Желто-красный циркон; взято из одного торианитового месторождения [2]

HfO_2 6%

18. Циркон. Выделен из монацитового песка. Месторождение Бразилия

ZrO_2	63,7%
HfO_2	1,3%

19. Циркон. Выделен из монацитового песка. Месторождение Индия

ZrO_2	62,3%
HfO_2	2,7

20. Циртолит. Месторождение США

ZrO_2	40%
HfO_2	9

21. Альвит. Месторождение Крагерё [3]

HfO_2 16%

22. Наегит. Месторождение Мино в Японии [4]

Y_2O_5	9,12%	ZrO_2	48,30%
$Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	7,69	HfO_2	7,0
UO_3	3,03	ThO_2	5,01
SiO_2	20,58		

23. Эвдиалит. Месторождение Гренландия [5]

Na_2O	15,90%	Ce_2O_3	2,27%	ZrO_2	14,30
MgO	0,15	Pr_2O_3		HfO_2	0,19
CaO	10,57	Nd_2O_3		Cl	1,04
MnO	0,42	La_2O_3		H_2O	1,91
FeO	5,54	SiO_2	48,63		

---

[1] Анализирован Раммельсбергом, l. c.

[2] Этими кристаллами мы обязаны Р. Б. Моору (R. B. Moore. Старш. химик Bureau of Mines, Washington); ср. также Огава [Ogawa. Chem. News. 27, ноябрь (1908)].

[3] Другие норвежские альвитовые образцы показали содержание гафния в 3% (Крагерё); 6% (Крагерё); 8% (Крагерё); 9% (Гьерестад); 10% (Ризёр); 15% (Крагерё).

[4] T. Wada. Beiträge zur Min. von Japan. 2 (Tokio 1906), 23.

[5] I. Lorenzen. Min. Mag. 5 (1882), 63. Рентгеноспектроскопическое исследование минерала не показало присутствия гафния, после чего минерал был переведен в раствор и $ZrO_2 + Hf$ осаждены как фосфаты. В этой пробе содержание гафния было определено в 1,3%. Позднее авторам удалось доказать присутствие в эвдиалите также и непосредственно вышеуказанных количеств гафния (*Прим. ред.*).

24. Эвколит. Месторождение Норвегия [1]

Na_2O	8,80%	Ce_2O_3		ZrO_2	14,47%
Ka_2O	1,24	Pr_2O_3		HfO_2	0,7
CaO	10,63	Nd_2O_3	4,07%	Cl	0,57
MnO	0,52	La_2O_3		H_2O	2,50
FeO	7,28				
		SiO_2	48,88		

25. Катаплеит. Месторождение Гренландия [2]

Na_2O	14,09%	ZrO_2	30,65%
FeO	0,71	HfO_2	0,2
SiO_2	44,70%	H_2O	9,07

26. Вёлерит. Месторождение Лангезунд [3]

Na_2O	7,67%	ZrO_2	17,55%
MgO	0,16	HfO_2	0,7
CaO	26,78	Nb_2O_5	12,80
MnO	0,57	H_2O	0,26
FeO	0,70	F	2,80
SiO_2	30,11		

27. Полимигнит. Месторождение Норвегия [4]

(K_2O)	0,77%	(Fe_2O_3)	7,66%	SiO_2	0,45%
(Na_2O)	0,59	Y_2O_3	2,26	TiO_2	18,90
MgO	0,16	Er_2O_3		ZrO_2	28,71
CaO	6,98	Ce_2O	5,91	HfO_2	0,9
MnO	1,32	La_2O_3		SnO_2	0,15
FeO	2,08	Pr_2O_3	5,13	Ta_2O_5	1,35
(PbO)	0,39	Nd_2O_3		Nb_2O_5	11,99
(Al_2O_3)	0,19	ThO_2	3,92	H_2O	0,28

K_2ZrF_6, полученный Юлиусом Томсеном из эвдиалита, дал содержание Hf=0,6%. Такое малое количество Hf частично обусловлено малым содержанием Hf в самом материале, частично тем, что при кристаллизации K_2ZrF_6 маточный раствор обогащается гафнием, и последний лишь частично увлекается в кристаллы. В фергуссоните и эвксените рентгеноспектроскопическое изучение не могло обнаружить Hf. Эти минералы содержат лишь очень малое количество циркония. Из 20 анализированных [5] фергуссонитов только в двух был найден цирконий (1—2%); из 24 эвксенитов только в трех (1,3; 1,8; 2,8%). Что незначительное количество циркония, находящееся в фергуссоните и эвксените,

---

[1] C. F. Rammelsberg. Z. geol. Ges. 38 (1886), 500.

[2] G. Flink. Med. Grönland. 24 (1889), 102. Сьёгрен (Sjögren) думал, что он в 1852 г. открыл в катаплеите новый элемент, сходный с цирконием, но многими было указано [Ber. deutsch. Chem. Ges. 56 (1923), 1515], что утверждение Сьёгрена ошибочно. Интересно отметить, это катаплеит—минерал, особенно бедный гафнием.

[3] Г. Черник. Изв. Имп. Акад. Наук. 3. Петербург, 903 (1909).

[4] C. W. Blomstrand W. C. Brögger. Z. Krist. 16 (1890), 391. Ранее [Berl. deuts h. Chem. Ges. 56, 1515 (1923)] мы не могли определить в полимигните гафния; более обстоятельное исследование дало в круглых цифрах — 1%.

[5] Doelters. Handbuch der Mineralogie III (1918), 253.

содержит довольно много гафния, это видно из того, что мы могли обнаружить 5—6% Hf в содержащих цирконий остатках, полученных при фабричной обработке большого количества фергуссонитов и эвксенитов и любезно предоставленных нам г. Ауэром ф. Вельсбахом.

Интересно отметить, что ториевые минералы, не содержащие циркония, не содержат также и Hf.

Торианит. Месторождение Цейлон [1]

CaO	0,91%	ThO_2	78,98%
PbO	2,54	U_3O_8	13,40
Fe_2O_3	0,87	HfO_2	0
Ce_2O_3, La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3	1,47	H_2O	1,28
		Остаток	0,47

Оранжит. Месторождение Норвегия [2]

Na_2O	0,36%	SiO_2	17,59%
K_2O	0,41	ThO_2	69 98
CaO	1,13	U_3O_8	1,08
Al_2O_3	0,82	HfO_2	0
Fe_2O_3	1,20	H_2O	6,95

В торите из Норвегии, похожем по составу, также не было найдено гафния. Титановые минералы, например, ильменит и рутил, также не содержат гафния.

Сравнение различных типов циркониевых минералов показывает, что вообще наиболее бедны Hf циркониевые окислы, т. е. минералы, наиболее богатые цирконием, тогда как наиболее бедные цирконием разрушенные цирконы, содержащие или большое количество редких земель или тория, ниобия, тантала, как альвит, циртолит, значительно богаче гафнием. Что альвит является минералом, особенно богатым Hf, это было доказано Гольдшмидтом и Томазеном вскоре после открытия Hf.[3] Содержание Hf в альвитах меняется очень сильно.[4] В образце альвита, присланном нам проф. Гольдшмидтом, которому здесь же выражаем благодарность за его содействие, мы нашли более 15% окиси Hf, так что выделенный из этого минерала Zr+Hf состоял более, чем на 43% из Hf.

Для нахождения циркониевых минералов, богатых Hf, можно пользоваться быстрым и простым радиоактивным методом, так как именно разрушенные цирконы наиболее богаты Hf и вместе

---

[1] W. Dunstan a. B. M. Jones. Proc. Roy. Soc. 77 (1906), 547.

[2] I. Schilling. Z. anorg. Chem. **15** (1902), 921.

[3] V. M. Goldschmidt и Thomasen, Norsk Geologisk Tidsskrift. 7 (1923), 61.

[4] Из любезного письменного сообщения проф. В. М. Гольдшмидта следует, что некоторые из многочисленных исследованных им образцов альвита содержали очень переменные количества Hf, а некоторые были даже бедны Hf.

с тем содержат всегда Th или U. Оказывается, что радиоактивность и содержание Hf, по крайней мере в круглых цифрах, идут параллельно. Так, Стретт[1] нашел следующие относительные величины активности:

Циртолит (Техас)	8,98	Циркон (Виргиния)	1,52
Альвит (Раде-Мос)	1,81	Циркон (Сев. Каролина)	0,30
Малакон (Гиттерё)	1,40		

Циртолит, альвит, малакон — [2] наиболее богатые Hf, цирконы же, особенно Северной Каролины — бедные Hf минералы.

Определения дают следующие относительные величины активности:

Циртолит (Рокпорт)	3,8	Альвит (Крегерё)	1,2
Альвит (Ризёр)	3,6	Циркон (Норвегия)	0,16

Минералы расположены в порядке убывания содержания Hf. Норвежский цирконий содержал 3%, циртолит более 9% HfO_2. Еще большая разница получается, если отнести содержание Hf не к минералу, а к количеству циркония, так как первый минерал содержит циркония в 1,5 раза больше, чем циртолит.

Кларк[3] определяет содержание Zr в земной коре в 0,015%; если мы примем среднее содержание Hf в цирконии в 3%, то это предположение отвечает содержанию Hf в земной коре в 0,00045%. Во всяком случае, последний должен был лежать между $\frac{1}{100000}$ и $\frac{1}{300000}$.[4]

---

[1] R. I. Strutt, Proc. Roy. Soc. **73** (1904), 191, **76** (1905), 88, 312. Ср. также A. Piutti, Gazz. Chim. Ital. **40** (1910), 435, Doetter u. H. Sirk. Wien. Ber. 119 (1911), 181.

[2] В. М. Гольдшмидт и Томазен. l. c.

[3] Clarke. Geochemical Dates (Вашингтон).

[4] О геохимическом распределении элементов см. V. M. Goldschmidt. Vid. Zelsk, Scrifter I. I math.-nat. Kl. (1923) № 3.

Г. Гевеши и Ф. Таль Янцен

Содержание гафния в циркониевых минералах (II) [1]

(Zeitschr. f. anorg. und allgemeine Chemie. 7. 136, стр. 387, 1924)

Несколько времени тому назад мы сообщали результаты исследования большого числа циркониевых минералов. [2] С тех пор мы исследовали еще и другие минералы на содержание гафния; между ними много образцов, бедных по содержанию циркония. Целью этих исследований, результаты которых мы здесь сообщаем, было показать, что и в последних минералах цирконий также всегда сопровождается гафнием; в то же время мы стремились также найти минералы с более высоким отношением гафния к цирконию, чем у исследованных до сих пор.

Данные анализов в процентах

а) Синий прозрачный циркон. Месторождение Сиам

HfO_2 3,5

б) Малакон. Месторождение Гиттерё (Hitterö) [3]

(MgO)	0,70%;	$Y_2O_3+Ce_2O_3$	0,09;%	ZrO_2	62,78%
(CaO)	0,41;	SiO_2	22,53;	HfO_2	5
(Fe_2O_3)	4,93;	U_3O_8	0,33;	H_2O	1,84

Другой норвежский малакон обнаружил также содержание гафния в 5%

в) Малакон. Месторождение Мадагаскар

HfO_2 5%

г) Циркелит. Месторождение Цейлон [4]

MgO	0.22%	TiO_2	14,95%
CaO	10,79	ZrO_2	51,67
Fe_2O_3	7,72	HfO_2	1,2
(Y_2O_3)?	0,21	ThO_2	7,31
Ce_2O_3	2,52	UO_2	1,40

---

[1] Перевод Е. Е. Костылевой.

[2] Z. f. anorg. u. allg. Chemie, 133, стр. 113 (1924).

[3] E. S. Kitchin u. W. G. Winterson. Proc. Chem. Soc. 22 (1906), 251. Данные этих исследований, которые определили содержание окиси циркония в малаконе из Гиттерё = 67,78%, на основании наших рентгеноспектроскопических исследований заменены ZrO_2 = 62,78 и HfO = 5%. Относительно высокое содержание гафния в малаконе установили Гольдшмидт и Томазен, вскоре после открытия гафния [Norsk geologisk Tidskrift 7 (1923), 61].

[4] G. T. Prior. Min. Mag. 11 (1907), 130.

д) Эльпидит. Месторождение Нарсарсук [1]

Na_2O	10,41%	SiO_2	59,44%
K_2O	0,13	TiO_2	следы
CaO	0,17	ZrO_2	20,08
CuO	следы	HfO_2	0,4
		Cl	0,15

е) Бурый эвдиалит. Месторождение Нарсарсук.

HfO_2 0,6%

В нашем прежнем сообщении мы говорили о результатах исследования эвдиалита, происходящего также из Гренландии, в котором содержание гафния оказалось только в 0,19% (при содержании циркония в 20%). Упомянутый выше бурый эвдиалит, предоставленный нам проф. О. Б. Бёггильдом (Böggild), находится в Гренландии в исключительно большом количестве. Другой, также находящийся в очень большом количестве красный эвдиалит обнаружил содержание гафния в 0,2%.

ж) Бадделеит, мелкие бурые кристаллы.

HfO_2 3%

з) Пирохлор. Месторождение Альнё (Швеция) [2]

Na_2O	3,44%	ZrO_2	2,80%
K_2O	1,41	HfO_2	ок. 0,1
CaO	16,75	ThO_2	0,41
FeO	4,20	TiO_2	0,41
Ce_2O_3	3,99	Nb_2O_3	58,82

и) Тортвейтит. Месторождение Уннеланд (Норвегия)

ZrO_2 0,8%; HfO_2 1,1%

к) Тортвейтит. Месторождение: Ивэланд (Норвегия)

ZrO_2 1,2%; HfO_2 2,0%

Тортвейтит, единственный минерал, главная составная часть которого состоит из скандия. [3] Он был открыт в 1910 г. Шетелигом (I. Schetelig), которому мы обязаны подробным описанием этого очень редкого минерала. [4] Анализ Шетелига указывает на присутствие в тортвейтите следующих элементов:

Sc_2O_3	37%	FeO	0,8%
$(Y, Er)_2O_3$	17,7	SiO_2	42,9
Fe_2O_3	2,1		

---

[1] G. Lindström. Geol. Fören. Förh. 16 (1894), 3507.

[2] A. J. Holmquist. Geol. Fören. Förh. 15 (1893), 588.

[3] Другой, еще более редкий силикат скандия—это баццит [Artini, Rend. Ac. Linc. 24 (1915), 313].

Videnskapssels Kapets Skriften 1922, № 1, Kristiania.

Из спектроскопического исследования того же образца, произведенного Экснером (Exner), видно ,что главной составной частью минерала является скандий, но вместе с тем видны очень сильно характерные линии иттрия, сильные линии диспрозия и эрбия, ясно видны линии тулия и кассиопея. Далее можно было доказать присутствие следов гадолиния и тория, но никаких следов Be, Eu, Nd, Pr, Sa, La, Ce или Zr не установлено.

Штерба (Sterba) исследовал позднее образец из Льесланда (Норвегия) и нашел следующие цифры:

Sc_2O_3	42,06%	BeO	0,51%
Y_2O_3	8,89	SiO_2	45,45
Fe_2O_3	2,83		

Как видно из вышеприведенных рентгеноспектроскопических данных, тортвейтит содержит как цирконий, так и гафний.[1] Исследованные нами два образца происходили из Уннеланда или Ивэланда. Для отношения $\frac{HfO_2}{ZrO_2}$ мы нашли от 1,4 до 1,7. Тортвейтит, единственный из исследованных нами минералов, который обнаруживает более высокое содержание гафния, чем циркония.

л) Торгвейтит. Месторождение Бефанамо, Мадагаскар [2]

ZrO_2 2,2%; **HfO_2 1,8%**

Другой образец этого же месторождения дал

ZrO_2 2,0%; **HfO_2 3,2%**

Тортвейтит из Бефанамо был в последнее время исследован Буланже (J. Boulanger) и Урбэном (G. Urbain),[3] и при этом были найдены следующие средние значения:

SiO_2	44,1%	ZrO_2 [4]	0,4%
Sc_2O_3	41,9	Al_2O_3	3,3
Y, Yb, Lu	0,5	Fe_2O_3	2,0

также были доказаны и следы Be, Sn, Sb и Pb.

Очень интересно, что редкие элементы, которые как правило находятся в очень сильно рассеянном состоянии, например, рубидий, церий, скандий, рутений и т. д., могут все-таки являться главной частью редкого минерала, т. е. в некоторых или только в одном

---

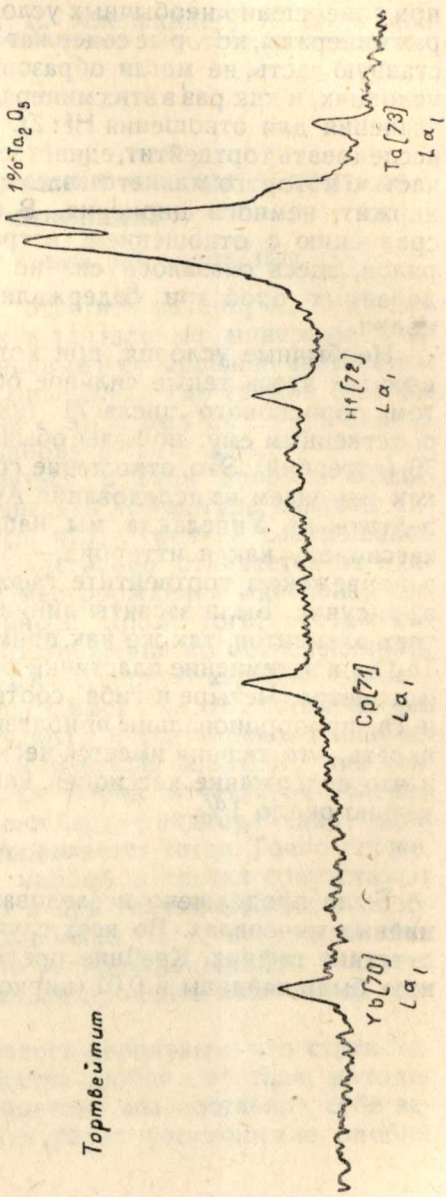
[1] Согласно собщению проф. Л. Шетелиг, Гольдшмидт и Томассен, в Норвежском тортвейтите рентгеноспектроскопически определили цирконий, и это определение было потом подтверждено спектроскопически.

[2] Мы обязаны этой пробе тортвейтита Гольдшмидту и Шетелигу.

[3] C. R. **174** (1922), 1442.

[4] Этот ZrO_2, согласно вышеизложенным исследованиям, состоит по меньшей мере наполовину из HfO_2. Нужно отметить, что Урбэн, вскоре после высказанного совместно с Довилье (Dauvillier) утверждения, что элемент 72, как кельтин, должен находиться между редкими землями, сам того не зная, имел в руках в столь большой концентрации действительно элемент 72 (гомолог-циркония—гафний).

определенном минерале присутствовать в большой концентрации. Наши познания относительно того, как происходит концентрация упомянутых элементов в минерале, являются очень недостаточными. Но, кажется, можно надеяться найти разъяснение этому явлению в связи с успехами в исследовании изотопов в последние годы.



Элементы из нескольких изотопов, как, например, хлор, имеют один и тот же постоянный атомный вес, так как его изотопы Cl^{35} и Cl^{37} смешаны в нем в одном и том же отношении. Эти изотопы находились в смеси в жидко-газообразном веществе Земли, и все многочисленные геохимические изменения, которые последовали со времени затвердения земной коры, не могли, вследствие „химической неразделимости“ изотопов, повлиять на постоянство состава этой смеси. Приблизительно можно принять, что как два изотопа хлора, так и цирконий и гафний в жидко-газообразном веществе Земли находились в постоянном отношении, равном приблизительно 30:1. Так как цирконий и гафний не изотопы, то их первоначальное отношение в смеси не могло в полной мере противостоять всем мощным воздействиям во время отвердевания земной коры. Однако, изменение отношения в смеси обоих элементов, которое было вызвано этими воздействиями, в большинстве случаев было относительно незначительно, меньше, чем в случае большинства других пар элементов. Поэтому мы и находим, что отношения Hf : Zr в большинстве минералов не очень сильно отличаются друг от друга

и далеко не настолько колеблются, как отношение Ta : Nb и W : Mo. Очень значительное отклонение от вышеприведенного отношения мы скорее всего найдем в таких минералах, которые образовались при совершенно необычных условиях. В вышеприведенных примерах минералы, которые содержат редкие элементы, как главную составную часть, не могли образоваться иначе, как в совсем особых условиях, и как раз в этих минералах следовало искать предельного значения для отношения Hf : Zr. Эти соображения побудили нас исследовать тортвейтит, единственный[1] минерал, главной составной частью которого является элемент скандий и который также содержит немного циркония. В самом деле, отношение Hf : Zr по сравнению с отношением, встречающимся в большинстве минералов, здесь оказалось сильно смещенным: из четырех исследованных проб три содержали даже больше гафния, чем циркония.

Необычные условия, при которых этот минерал образовался, вызвали здесь также сильное обогащение очень редким элементом порядкового числа 71 (кассиопей) по сравнению с близко родственным ему, но более обычным элементом порядкового числа 70 (иттербий). Это отношение составляет в большинстве случаев, как мы знаем из иследования Ауэра фон Вельсбаха, 1 : 10; в тортвейтите из Уннеланда мы нашли приблизительно столько же кассиопея, как и иттербия, — около 1% каждого. Содержание в норвежском тортвейтите гафния, кассиопея и иттербия видно из рисунка. Были засняты линии $L\alpha_1$ рентгеновского спектра этих трех элементов, так же как примешенного к ним в количестве 1% Ta_2O_5, и затемнение пластинки было зарегистрировано с помощью фотометра. Четыре изгиба, соответствующие элементам Yb, Cd, Hf и Ta, пропорциональны приблизительно их концентрациям; можно видеть, что гафния имеется несколько больше, чем тантала (1%), и что содержание кассиопея, как и иттрия, составляет приблизительно около 1%.

Выводы

Было продолжено исследование содержания гафния в циркониевых минералах. Во всех случаях можно было доказать присутствие гафния. Крайние пределы отношения гафния к цирконию были найдены в 0,01 (циркониевый песок) и 1,7 (тортвейтит).

---

[1] Исключая еще более редкий баддит.

Г. Гевеши, Е. Александер, К. Вюрстлин

О количественном соотношении ниобия и тантала в титановых минералах[1]

(Zeitschr. f. anorganische und allg. Chemie, **181**, стр. 95, 1929 г.).

Недавно мы уже пробовали ответить на вопрос,[2] почему встречаются как ниобиевые, так и танталовые минералы, в то время, как известны лишь циркониевые и совершенно неизвестны гафниевые минералы, т. е. такие минералы, где гафний был бы главной составной частью. В связи с этим был выдвинут вопрос о количественном соотношении ниобия и тантала.

Для того, чтобы ориентироваться в этом вопросе нужно прежде всего рассмотреть имеющиеся в литературе анализы минералов. При этом обнаруживается, что в среднем соотношение этих двух элементов не очень существенно отличается от единицы. Однако, очень часто выбор месторождения минерала, взятого для анализа, является случайным. Кроме того, весьма сомнительно, представляют ли эти соотношения во встречающихся ниобиевых и танталовых минералах верную картину относительной частоты двух элементов, и имеет ли это соотношение ниобия и тантала, которые встречаются в танталовых и ниобиевых минералах, решающее статистическое значение, так как именно эти элементы обнаруживают очень отчетливое явление геохимической маскировки[3] (Camouflage — эндокриптии). Для них сильно маскирующим элементом является титан. Точно так же, как в ходе химического анализа ниобий и тантал сопутствуют титану, то же самое происходило и при геохимическом обособлении этих элементов. Титан—довольно часто встречающийся элемент. Он является десятым по распространенности в изверженных породах, — около $^1/_3$ атомного процента этих пород состоит из титана.

При этих обстоятельствах, казалось вероятным, что статистически решающими являются количества ниобия и тантала, находящиеся в титановых минералах, и поэтому мы поставили себе задачей определить в титановых минералах соотношение ниобия и тантала.

---

[1] Перевод С. Цейтлин.
[2] G. v. Hevesy u. K. Wüsrtlin. Z. phys. Chem. A. Haber-Band (1928), 605.
[3] V. M. Goldschmidt. Naturwiss. 14 (1926), 295.

Наиболее часто встречаются титановые минералы — ильменит, титанит (сфен), биотит, [1] а также рутил. В первую очередь, поэтому, мы направили наше внимание на эти минералы; далее мы исследовали перовскит и некоторые встречающиеся в больших количествах титановые пески, применяемые для технических целей.

Применявшаяся методика

Количественное рентгеноспектроскопическое определение элемента, концентрация которого менее 0,1%,—затруднительно; в случае же, когда концентрация составляет менее, чем 0,01%, определение наталкивается при нынешнем состоянии методики на чрезвычайно большие трудности. Были случаи, когда мы должны были определять количества ниобия и тантала, которые составляли одну миллионную часть содержания титана. Поэтому необходимо было комбинировать рентгеноспектроскопическую методику с химическим обогащением. После произведенного сплавления с бисульфатом мы отделяли титановую кислоту обычным гидролитическим способом. Ниобиевая и танталовая кислоты при этом способе выделяются вместе с титановой. Далее необходимо в этой смеси увеличить содержание ниобия и тантала. Это обогащение осуществляется преждевременной остановкой гидролиза. Ниобий и тантал, как мы в этом убедились контрольными опытами, находятся в гидролизированной части. Повторением этого процесса, т. е. повторным сплавлением с бисульфатом и преждевременным прерыванием гидролиза, удается достичь дальнейшего увеличения концентрации ниобия и тантала. Этот способ, однако, кропотлив и трудно контролируем. [2] Мы поэтому избрали другой путь для того, чтобы уменьшить содержание титана в смеси окислов. Мы кипятили большую, часто самую большую часть окиси титана в салициловой кислоте, в которой ниобиевая и танталовая кислоты не растворяются.

На растворимости титана в салициловой кислоте основан и прекрасный метод отделения титана от циркония; этот же метод применим и для количественного отделения ниобия и тантала от титана. [3]

Он был недавно испытан Лаури Локка [4] при детальном изучении минерала виикита. Он смешал в известных количествах титан, ниобий и тантал, а затем обработкой салициловой кислотой снова получил количественно, с одной стороны, титан, а с другой, ниобий и тантал. Мы стремились не к количественному отделению, а к обогащению, которое мы могли

---

[1] Исследованием биотитов, еще незаконченным, мы обязаны проф. В. М. Гольдшмидту.

[2] Ср. R. J. Meyer u. O. Hauser. Die Analyse der seltenen Erden, 1912, стр. 289.

[3] Ср. R. J. Meyer u. O. Hauser. L. c.

[4] Lauri Lokka. Bull. de la Commission géologique de Finland. 82, 1928.

легко достигнуть с помощью указанного метода. Количественное отделение было для нас даже крайне нежелательно. Наша проба содержала часто только 0,1 *мг* ниобия + тантал, т. е. столь незначительное количество, с которым без трегера едва ли можно манипулировать и подвергать рентгеноспектроскопическому количественному исследованию. Наличие 100-и даже 1000-кратного количества титана в качестве такого трегера было поэтому очень желательно. Едва ли нужно указывать, что количественное химическое отделение ниобия и тантала, имеющихся в столь незначительном количестве, едва ли может быть произведено, и только лишь рентгеноскопический метод дал возможность произвести это исследование.

Обычно исходного материала было 5 *г*; однако, в случае ильменита [1] необходимо было исходить из 50 *г*. Хорошо растертый материал сплавлялся с 6-ти кратным количеством бисульфата натрия. Перед обработкой кипящей салициловой кислотой, которая употреблялась в большом избытке, мы сплавляли смесь окислов с 6-ти кратным количеством карбоната калия.

Количественное рентгеноспектроскопическое определение производилось следующим образом. Для определения тантала мы примешивали к пробе окись эрбия, до тех пор пока линии $TaL\alpha_1$—$ErL\beta_2$ не становились одинаково сильными. По известному соотношению интенсивностей равных количеств окислов (1:4,7), вычисляется неизвестное количество окиси тантала. Для определения более значительных количеств ниобия хорошо подходит сравнение линий ниобий $K\alpha_1$—(745 ÅE) и иттрий $K\beta_2$—(739 ÅE). Соотношение интенсивностей при 30000 вольт составляет 1:1,6. Но если содержание ниобия меньше 1%, то выявление этих линий с весьма короткой длиной волны требует очень продолжительной экспозиции; при этом линии сильно затушевываются, вследствие почернения фотографической пластинки от действия очень сильных лучей торможения при сравнительно высоких напряжениях, которыми приходится пользоваться. В этом случае целесообразно сравнивать более мягкие линии L ниобия с таковыми же линиями циркония. Для этого могут применяться линии циркония $L\beta_4$-β_3 или β_1, с которыми сравнивается линия ниобия $L\alpha_1$. Одинаковым интенсивностям отвечают следующие соотношения количеств 50:1; 30:1 и 1:1 при 20 киловольтах. Поскольку на снимках получают все три линии циркония,—мы таким образом имеем одновременно три разной чувствительности масштаба, что позволяет при известных обстоятельствах пользоваться одним снимком. Это имеет особенное значение при анализе проб с совершенно неизвестным содержанием ниобия. Очень ценна в известных случаях нечувствительность линии β_4, по отношению линии определяемого элемента. Оказалось, что

---

[1] Мы очень благодарны проф. Эйтелю за разрешение произвести плавку ильменитов в находящейся в его распоряжении большой платиновой аппаратуре.

ТАБЛИЦА 1

Данные анализов

Минерал	Содержание Nb_2O_5 в минерале в ‰	Содержание Ta_2O_5 в минерале в ‰	$\frac{Nb_2O_5}{TiO_2} \cdot 1000$	$\frac{Ta_2O_5}{TiO_2} \cdot 1000$	$\frac{N_2b_5O}{Ta_2O_5}$ отнош. весов.%	$\frac{Nb}{Ta}$ отнош. атомн. %
Рутил. Пфитш. (Pfitsch) Тироль	2,9	0,20	2,9	0,20	15	25
„ Кригальп, Валлис	2,1	0,15	2,1	0,15	14,3	24
„ Гартфорд (Hartford)	0,67	0,3	0,67	0,3	2,2	3,7
„ Крагерё (Kragerö)	0,29	0,21	0,29	0,21	1,3	2,2
„ Магнетков, Арканзас	0,18	0,043	0,18	0,043	4,1	6,8
„ Сёнделед (Söndeled)	0,14	0,17	0,14	0,17	0,8	1,3
Брукит, Ридерштобель, Швейцария	0,13	0,1	0,13	0,1	1,3	2,2
Титанит, Еганвилле, Ренфрю. (Eganville, Renfrew)	1,3	0,07	3	0,17	19	31
Титанит. Сент Лоренц (St. Lorenz)	0,6	0,17	1,5	0,4	3,5	5,8
„ Сёнделед	0,24	1,2	0,6	3	0,2	0,33
„ Бинненталь, Швейцария	0,03	0,06	0,08	0,15	0,5	0,8
„ Арендаль	0,03	0,03	0,08	0,08	1	1,7
„ Сент Готтард	0,02	0,07	0,05	0,18	0,28	0,46
„ Циллерталь. Тироль	0,02	0,01	0,05	0,03	2	3,8
„ Крагерё	< 0,002	< 0,004	< 0,005	< 0,01	—	—
Иттротитанит. Арендаль	0,33	0,25	1,1	0,8	1,3	2,2
Иттротитанит. Крагерё	0,16	0,1	0,5	0,3	1,6	2,7
Перовскит. Ахматовск, Урал	0,08	0,015	0,13	0,03	5,2	8,6
Титановый песок. Норвегия	0,14	0,04	0,24	0,07	3,5	5,8
Титановый песок. Индия	0,013	0,004	0,024	0,008	3,3	5,5
Ильменит. Миасс.	0,0036	0,0021	0,0061	0,004	1,7	2,8
„ Южная Африка	0,0019	0,0008	0,0055	0,0024	2,4	4,0
„ Эгерзунд	< 0,0003	0,0006	< 0,0007	0,0015	< 0,5	< 0,8

следы циркона гидролизуются с титановой кислотой после сплавления с бисульфатом. При обогащении методом с салициловой кислотой эти следы циркона присоединяются одновременно к ниобию и танталу и могут достигнуть (так как сравниваемый элемент также цирконий) уже заметных и мешающих определению концентраций (например, 10% содержания ниобия). Но так как линия $ZrL\beta_4$ в 50 раз слабее, чем линия $NbL\alpha_1$, то необходимо примешать к пробе на одну часть окиси Nb 50 частей окиси циркония, благодаря чему при первоначальном содержании циркония в 10% (по отношению к ниобию) ошибка может быть снижена до 0,2%.

В таблице 2 мы взяли среднее значение для рутила, титанита и ильменита, так же как и среднее значение всех наших анализов. Соотношение атомов титана и ниобия в рутиле [1] колеблется от 13000 до 600, а если присоединить сюда минералы группы ильмено-рутил-стрюверит, [1] —то до 1,5. В случае титанита отношения колеблются между $3 \cdot 10^6$ до 550, в случае ильменита от 2,4 10^6 до $0{,}28 \cdot 10^6$. Не будет большой ошибкой, если считать на основании вышеприведенных цифр содержание ниобия в изверженных породах, принимая для них содержание титана в 0,3 атомн. %, в $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ атомн. %. Соотношение атомов титана и тантала в рутиле колеблется между 65 000 и 9000, а с присоединением минералов группы ильмено-рутил-стрюверит от 0 до 2, в титаните от 90000 до 900, в ильмените между $2{,}8 \cdot 10^6$ и $0{,}7 \cdot 10^6$. Оценка содержания тантала в изверженных породах дает $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ атомн. %.

ТАБЛИЦА 2

Среднее соотношение атомных чисел

Минерал	Ниобий-тантал 1000	Тантал-титан 1000	Ниобий-тантал
Рутил [2]	0,55	0,062	9,3
Титанит	0,29	0,23	2,1
Ильменит	0,0024	0,0009	2,5
Среднее значение всех наших анализов	0,35	0,10	6,4

Что касается соотношений ниобия и тантала, то только в 4 случаях мы нашли тантала больше ниобия, против 18 случаев, где ниобия больше тантала. Среднее соотношение Nb : Ta во всех исследованных случаях составляет 5,4, когда мы принимаем во внимание все значения, и 2,4, если исключить три резко отклонившиеся значения. Если полученные таким образом значения и

[1] Данные анализов см. W. C. Brögger. Mineral. d. südnorw. Granitpegmatite (Kristiania, 1906), Doelter's Handbuch der Mineralchemie, **111**/1, 1918.

[2] Не принимая во внимание группу ильмено-рутил-стрюверит.

более обоснованы, чем полученные из анализов ниобо-танталовых минералов, их все же нельзя рассматривать, как вполне надежные. Мы в сущности не знаем, какая часть присутствующего в литосфере титана приходится на титанит, ильменит, биотит и рутил. Эту неопределенность можно исключить, если извлечь все содержание титана из средней горной породы,—рода искусственной земной коры—и определить отношение ниобия к танталу в этом материале.

Мы надеемся, что скоро будем в состоянии сообщить о результатах таких опытов.

Выводы

Ниобий и тантал в титановых минералах были определены комбинированным химическим и рентгеноспектроскопическим методом. Среднее отношение атомов титана к ниобию в исследованных рутилах, титанитах и перовскитах составило 3000, а отношение титана к танталу — 7000. В ильменитах (титанистый железняк) было найдено для упомянутого выше соотношения в 100 раз большее значение. Как предварительный результат, содержание ниобия в изверженных породах определяется в $0{,}4 \times 10^{-4}$ атомн. %, а содержание тантала—в $0{,}2 \times 10^{-4}$ атомн. %.

Ф. Панет и Вм. Д. Урри

О содержании гелия в железе и в аксессорных составных частях железных метеоритов, а также в земных металлах [1]

(Zeitschr. f. physik. Chem. Abt. A. 152, 127, 1931)

Общие замечания о растворении метеоритов

В предыдущем сообщении [2] был дан метод количественного определения самых малых количеств гелия. В настоящей работе описывается применение этого метода к анализу железных метеоритов и к некоторым другим аналогичным проблемам. Так как мы рассчитывали во всех исследованных на гелий метеоритах определить также и содержание радия, чтобы таким образом получить данные для вычисления возраста метеоритов, то уже при определении содержания гелия пришлось принять все меры предосторожности, которые казались необходимыми для дальнейшего определения радия. Так как мы не хотели удовлетвориться определением гелия в одной пробе метеорита, а радия в другой, то мы взяли за принцип—каждый раз определять гелий и радий в одной и той же пробе, что при больших требованиях к точности необходимо еще и потому, что метеориты не всегда однородны, и вследствие этого найденные в различных образцах значения гелия и радия не всегда соответствуют друг другу; поэтому при их сопоставлении для определения возраста могут произойти ошибки.

Перспектива дальнейшего определения радия требует особенной тщательности в выборе и предварительной обработке посуды и химических реактивов, применяемых для растворения образцов метеоритов. Тогда как при наших прежних определениях гелия в метеоритах, когда мы не имели в виду определение радия, мы применяли в качестве растворителя азотную кислоту или царскую водку, теперь мы должны были пользоваться только соляной кислотой, так как все метеориты содержат по крайней мере следы сернистого железа, сера которого окисляется азотною кислотою до сульфата; сульфат этот превращает минимальное количество радия в метеоритах в сульфат радия, который плохо

[1] Настоящее сообщение является 9-ым по счету в серии исследований Панета под названием „Heliumuntersuchungen"; перевод В. А. Унковской.

[2] Heliumuntersuchungen VIII, Physik. Chem. 152, 110, 1931.

эманирует, и поэтому при определении радия получаются слишком низкие значения. Применение соляной кислоты вместо азотной способствует образованию больших количеств водорода, главная часть которого должна поглощаться в кальциевой печи описанной ранее формы, [1] а остаток сжигается в избытке кислорода над палладием. Более подробные сведения о том, каким образом наши химические реактивы очищают от радиоактивных примесей и избегают какого бы то ни было радиоактивного загрязнения извне во время процесса растворения, мы даем при описании опытов. Однако, при действии соляной кислоты никогда не удается перевести метеорит без остатка в раствор. Нерастворимый весьма тонкий остаток состоит главным образом из углерода и графита, а также из хромита, всегда присутствующего в незначительном количестве в метеоритах, и трудно растворимого шрейберзита, состав которого отвечает формуле $(FeNiCo)_3P$, который и остается в виде черного, неметаллического вещества или в виде блестящих маленьких пластиночек (в редких случаях в смеси с кварцем или силикатами). Остаток никогда не превосходит 1½% веса метеорита и обычно составляет только дробную часть от 1%. Как известно, в метеоритах иногда встречаются небольшие и более крупные клубнеобразные включения троилита (FeS) и шрейберзита; когда речь идет об анализе этих акцессорных составных частей, всегда необходимо определение веса остатка, так как троилит и шрейберзит обычно встречаются вместе, — один минерал как примесь в другом, — так что остаток этих обоих видов железных включений в большинстве случаев состоит из нерастворившегося шрейберзита и углерода.

Особенное затруднение при обработке железных метеоритов создает присутствие коенита $(Fe, Ni, Co)_3C$, так как из этого карбида образуются при разложении соляной кислотой высшие углеводороды, которые значительно понижают эффективность кальциевой печи, нужной для поглощения водорода. [2] Здесь речь идет, очевидно, о своего рода, „отравлении“ кальция углеводородами, так как если кондесируемые газы, которые выделяются из метеорита, содержащего коенит, удалить поглощением в трубке, наполненной углем, то кальциевая печь снова приобретает свою способность к поглощению водорода. Из сказанного следует, что труднее всего обращаться с так называемыми грубыми и совершенно грубыми октаэдритами (обычные символы в науке о метеоритах: *og* и *ogg*), так как последние в большинстве случаев содержат акцессорные составные части, как, например, коенит. Средние и мелкие октаэдриты (символы: *om* и *of*) не представляют затруднений. Гексаэдриты (символ *H*) растворя-

[1] Heliumuntersuchungen, Mitteilung I, Ztsch. physik. Ch. **134**, 353, 359, 1928.

[2] В отличие от высших углеводородов, метан хорошо и быстро поглощается кальциевой печью; см. Heliumuntersuchungen, Mitteilung IV. Z. anorg. Ch. **175**, 383, 386, 1928.

ются исключительно медленно вследствие тонкой структуры и обусловленной этим твердой консистенции. Если дело идет об обращении с акцессорными составными частями, как сульфиды (троилит), то способные к конденсации газы (H_2S) конденсируются в жидком воздухе в не показанной на нашем рисунке боковой трубке, остаточные же газы вытесняются водородом.

Описание аппарата для растворения

Применяемую нами раньше аппаратуру[1] мы изменили в двух пунктах, из которых один относится к аппарату, в котором производится растворение, другой — к манометру Мак-Леода. Благодаря новому методу, при котором удается применяемую для растворения кислоту освободить от воздуха, оказалось излишним применение ванны из жидкого воздуха, а с помощью ответвления в манометре Мак Леода газы можно переводить для точного измерения в описанный в предыдущем сообщении манометр с нагревательной проволокой (Пирани-Штерна).

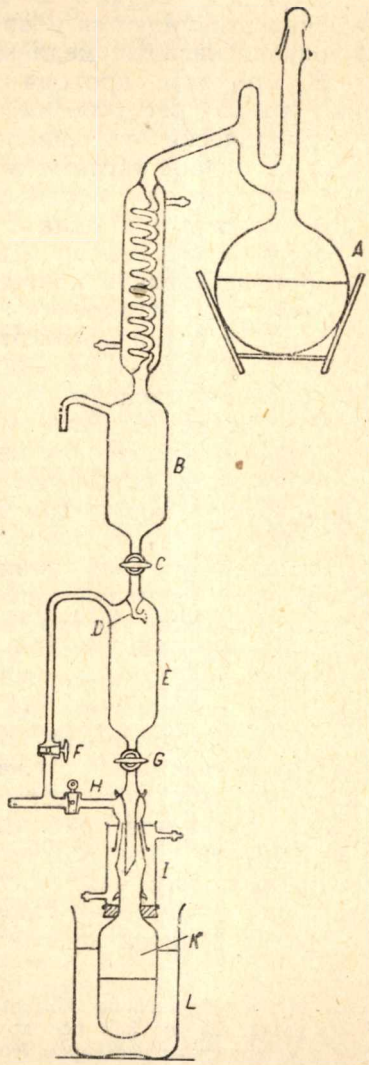


Рис. 1.

Приспособление, применяемое нами ныне для впуска совершенно освобожденной от воздуха соляной кислоты в стеклянную колбу, содержащую метеорит, дано на рис. 1. Из колбы *A* концентрированная соляная кислота дестиллируется в сосуд *B*; для того, чтобы с уверенностью удержать следы серной кислоты в колбе *A*, к соляной кислоте прибавляется хлористый барий. Когда сосуд *B*, емкостью приблизительно в 150 *мл*, будет в первый раз наполнен, то этот первый перегон кислоты удаляется, и *B* вторично наполняется дестиллированной со-

[1] См. Heliumuntersuchungen, Mitteilung V; Z. Elektrochem. 34, 645, 648, 1928.

ляной кислотой. Ответвление в сосуде *B* ведет к ртутному клапану для того, чтобы выравнивать избыток давления хлористого водорода. По заполнении соляной кислотой отверстия в кране между верхним сосудом *B* и нижним *E* нижний приемник совершенно эвакуируется и прополаскивается водородом. После этого соляная кислота медленно переливается в безвоздушный сосуд *E*, при чем, проходя через распылитель *D*, она чрезвычайно тонко распыляется. Кран *F*, который ведет к насосу, периодически открывается, и таким образом весь освобожденный из соляной кислоты воздух откачивается. Наконец, через кран *F* водород из изолированного от воздуха [1] электролизера впускается в приемник *E* до давления 200 *мм*, и кран *F* снова закрывается. Тем временем метеорит вводится в колбу *K*. [2] После прополаскивания колбы *K* водородом, кран *G*, соединяющий колбу для растворения с аппаратурой для соляной кислоты, открывается, и соляная кислота быстро выпускается в колбу; при этом нужно обратить внимание на то, чтобы небольшой остаток соляной кислоты в итоге оставался еще над отверстием *G* в сосуде *E*. Если можно пренебречь действием на холоду соляной кислоты на метеорит, то, как дальнейшая мера предосторожности, колба для растворения *K* может быть еще раз прополоскана водородом через кран *H*; в противном случае кран *H* следует тотчас закрыть и водяную ванну *L* нагреть. Чтобы воспрепятствовать размягчению жирной смазки крана в пришлифованной верхней части *K*, эта часть должна быть окружена холодильником, как это и видно из рисунка. Давление освобождающегося при растворении метеорита в соляной кислоте водорода отсчитывается на манометре, который непосредственно соединен с колбой (на рисунке не показано), и водород периодически выпускается быстрым вращением кранов в абсорбционную аппаратуру и связывается в кальцевой печи так, что давление, под которым работают, всегда составляет около $^1/_2$ атмосферы и к концу спускается приблизительно до $^1/_4$ атмосферы. Устройство кальциевой печи под водою остается такое же, как и при наших прежних работах. [3] После окончания процесса растворения колба *K* при соблюдении самых тщательных мер предосторожности против радиоактивного заражения отнимается и тотчас на

---

[1] См. Heliumuntersuchung, Mitteilung I, loc. cit., стр. 364.

[2] Эта колба, так же как все другие сосуды, которые входят в соприкосновение с метеоритным раствором (сосуды *B*, *E* и промежуточные части) перед употреблением или перед приплавлением к аппаратуре 2 часа кипятится в смеси соляной кислоты и хлористого бария, чтобы удалить следы сульфатов, которые могут находиться в верхнем слое стекла. После этой обработки следует многократное прополаскивание горяч й и, наконец, дестиллированной водой. Сам метеорит оставляется на $^1/_2$ часа в эфире для растворения следов жира, и зат м в течение 5 минут верхний слой протравляется соляной кислотой; напоследок он тоже споласкивается дестиллированной водой и эфиром, дестиллированным над хлористым барием.

[3] См. Heliumuntersuchungen, Mitteilung I, loc. cit., стр. 358 (рис. 1).

шлиф одевается колпачок *M*, снабженный кранами. Этот колпачок, снабженный газоприводною трубкою, приспособлен для последующего измерения эманации. Момент, в который, непосредственно после окончания растворения оба крана, находящиеся в соединении с колпачком, закрываются, — является нулевою точкою для последующего образования эманации из радия.

Прежде, чем перейти к описанной здесь форме аппаратуры для растворения, мы произвели другое видоизменение ранее описанного аппарата; [1] в этой промежуточной форме [2] нижняя часть была оформлена, как здесь описано, но обладала только одним приемником, который был наполнен дестиллированной соляной кислотой. Колба для растворения была кеглеобразная и охлаждалась жидким воздухом. Приемник для кислоты не был эвакуирован, но кислота медленно из него вытекала в колбу для растворения, находившуюся в постоянном соединении с насосом, где она тотчас же замерзала. После этого краны закрывались, ванна с жидким воздухом удалялась, и колба быстро опускалась в воду при 80° С. Дальнейший ход опыта был, как описано выше. Сравнительные определения с одним и тем же железным метеоритом Тунда (Thunda), однако, показали, что по нашему описанному выше методу возможно без всякого потребления жидкого воздуха получать свободный от неона спектр, тогда как при другой модификации метода линии неона были слабо видны; очевидно, при быстром замерзании кислоты растворенный воздух удаляется не так совершенно, как при применяемом теперь процессе прополаскивания. При описанном нами ранее методе представлялось также возможным сохранить кислоту настолько свободной от воздуха, что в спектре не проявлялось линии неона; наш теперешний метод имеет, однако, то двойное преимущество, что, благодаря избежанию многократного вымораживания жидким воздухом, устраняется опасность растрескивания колбы и в то же время продолжительность работы уменьшается приблизительно на одну треть. Описанный процесс растворения проводится при температуре приблизительно в 80° С и длится, в зависимости от величины метеоритной пробы, от $1^1/_2$ до 6 часов.

Освобождающийся при этом водород (до 3 — 4 *л*) применяется для того, чтобы быстрым открыванием и закрыванием ведущих к абсорбционной аппаратуре кранов вытеснять с помощью водорода из колбы для растворения гелий. В то время, как водород связывается в кальциевой печи, в палладиевой печи все другие газы, за исключением гелия и неона, нацело абсорбируются в течение трех часов древесным углем, охлаждаемым жидким воздухом. Остающиеся газы перегоняются описанным нами раньше образом в капилляр приемника Мак Леода и здесь после этого

---

[1] См. Heliumuntersuchungen, Mittielung V, loc. cit.
[2] См. диссертацию K. W. Petersen. Königsberg i. Pr. 1929.

подвергаются спектроскопическому исследованию для определения, имеем ли мы дело с чистым гелием или присутствуют еще и линии неона, а также иногда линии других не абсорбируемых газов; одновременно это дает возможность определить приблизительно и количество гелия. С целью более точного определения гелий переводится из приемника Мак Леода в описанный в предыдущем сообщении манометр с нагревательной проволкой, где по данному методу определяется общее количество содержащегося в капилляре Мак Леода гелия. Если объем этого количества гелия при нормальных условиях равняется A, а через K мы обозначим отношение емкости всей аппаратуры, в которой распределился гелий из метеорита (Мак Леод, кальциевая печь, палладиевая печь, угольная трубка, принимая во внимание эффект охлаждения — соединительные части), к объему Мак Леода, то количество гелия на грамм метеорита при нормальных условиях выразится формулой $\frac{AK}{G}$, где G означает объем нерастворенного метеорита.

Содержание гелия в железе железных метеоритов

По только что описанному методу мы растворили 38 различных железных метеоритов в соляной кислоте, уловили освободившийся гелий и измерили его манометром с нагревательной проволокой по методу, описанному в предыдущем сообщении. Результаты этих определений гелия сведены в таблице 1. В первом столбце таблицы дано название метеорита, во втором — указание на его структуру в обычных способах обозначения. Относительно всех других данных, характеризующих индивидуальные метеориты (месторождение, время нахождения или падения, синонимы, химические анализы, литература), мы, краткости ради, отсылаем к полной (до июля 1927 г.) сводке, составленной Приором;[1] в третьем столбце таблицы даны страницы каталога Приора, при чем цифра I относится к основной работе, а цифра II — к дополнению.[2] Для единообразия в столбце I мы привели исключительно названия, принятые Приором, и соответственным образом изменили употребленные в прежних сообщениях синонимы [мы пишем поэтому теперь Бетани (Bethany) вместо Мукероп (Mukerop), Тамаругал (Tamarugal) вместо Эль Инка (El. Inca) и Косбис Крик (Cosby's Creek) вместо Кок Ко (Cocke Co)]. Четвертый столбец таблицы дает вес взятой пробы метеорита, пятый — содержание гелия на грамм метеорита. О точности этих гелиевых значений см. предыдущее сообщение; каждое значение

---

[1] G. T. Prior. Catalogue of Meteorits. British Museum London (1923). Appendix to the Catalogue of Meteorites. British Museum. London (1927). Единственный из исследованных нами метеоритов, еще не вошедший в сводку Приора — это San Martin.

[2] См. Heliumuntersuchungen, Mitteilung V, loc. cit.

ТАБЛИЦА 1

Содержание гелия в железе железных метеоритов

Название метеорита	Вид	Том и страница по Приору	Вес пробы в *г*	Гелий на 1 *г* в 10^{-6} *мл*	Примечание
Савик (Savik) (Cape York)	*Om*	II, 13	12	< 0,002	
				< 0,002+	На расстоянии 7,5 *см* от коры
Коагуила (Koahuila)	*H*	I, 41	8,58	0,23	
Увет (Uwet)	*H*	I, 183	2,74	0,39	Опилки
Бетани, ферма Гоамус (Bethany, Farm Goamus)	*Of*	I, 17	3,99	0,48	Вероятно одного падения
			4,08	0,42	
Бетани, ферма Грёндорн (Gröndorn)	*Of*	II, 11	3,92	0,49	
Левенфлюс (Löwenfluss)	*Of*		3,85	0 47	
Браунау (Braunau)	*H*	I, 25	7,12	0,50	
			2,38	0,55	
Канон Диабло (Canon Diablo)	*Og*	I, 30	7,55	1,05	Трудно режется (содержит алмаз!)
Магура (Magura)	*Og*	I, 106	7,68	1,19	
Сао Джулиао де Мореира (Sao Juliao de Moreira)	*Hb*	I, 158	3,60	2 +	
Сан Мартин, Чили (San Martin, Chile)	—	—	10,2	2,13	
Маунт Джой (Mount Joy)	*Hb*	I, 120	3,83	2,33	
Копиапо (Copiapo)	*Ob*	I, 44	3,75	2,51	Опилки
Санта Роза, Коломбия (Santa Rosa, Colmbia)	*Dbis*	I, 157	4,96	3,02	Стружки
	Ob		4,53	3,25	
Нейед (Nejed)	*Om*	I, 124	3,61	3,7	Опилки
Тамаругал (Tamarugal)	*Om*	I, 173	9,10	4 ++	Аналитик Петерсен
Зеелесген (Seeläsgen)	*Ogg*	I, 160	9,32	4,87	
Кранбурне (Cranbourne)	*Og*	I, 46	7,89	4,96	
Августиновка (Augustinowka)	*Of*	I, 10	3,00	5,21	
Толука (Toluca)	*Om*	I, 177	4,20	5,82	
Ариспе (Arispe)	*Ogg*	I, 8	10,91	7,22	
			1,96	7,1	
Мооранопин (Mooranoppin)	*Ogg*	I, 117	3,88	7,54	
Наррабурра Крик (Narraburra Creek)	*Off*	I, 124	5,00	11,44	Стружки
Вичита Ко (Wichita Co)	*Og*	I, 190	7,70	11,50	
Сан Анжело (San Angelo)	*Om*	I, 155	6,93	11,86	
Н'Гурейма (N'Gureyma)	*Obn*	I, 127	7,40	13,91	
Козби's Крик (Cosby's Creek)	*Og*	I, 44	4,72	14 +	
Храшина (Hraschina)	*Om*	I, 74	7,27	14,9	
Сакраменто Маунтс (Sacramento Mts)	*Om*	I, 152	4,78	15,03	
Сенека Фолс (Seneca Falls)	*Om*	I, 161	6,25	15,03	
Чаркас (Charcas)	*Om*	I, 37	6,30	15,65	Трудно режется

Продолжение табл. 1

Название метеорита	Вид	Том и страница по Приору	Вес пробы в *г*	Гелий на 1 *г* в 10^{-6} *мл*	Примечание
Сильвер Краун (Silver Crown)	*Og*	I, 165	3,04	17,35	
Стаунтон Масse III (Staunton Masse)	*Om*	I, 170	4,99	18,82	
„ „ V			10,06	18,92	
Жое Райт Мт. (Joe Wrigt Mt)	*Om*	I, 81	6,87	19.28	
Бурлингтон (Burlington)	*Om*	I, 27	4,72	19,31	
Нельсон Ко (Nelson Co)	*Ogg*	I, 125	4,02	20+	
Виллиамстаун (Williamstown)	*Om*	I, 191	6,58	20,77	
Ленарто (Lenarto)	*Om*	I, 97	7,34	22,23	
Картаге (Carthage)	*Om*	I, 32	6,42	23,84	Трудно режется
Тсунда (Thunda)	*Om*	I, 176	4,87	29,13	Стружки из Британского Музея в Лондоне
			9,06	28,57	
			5,42	29,79	Компактный кусок
Маунт Аилиф (Mount Ayliff)	*Og*	I, 119	2,05	35,73	Образец I
			4,30	35,89	
			10,02	35,96	Образец II
			11,20	36,15	

гелия в таблице есть среднее из двух до четырех измерений, которые описанным выше образом были произведены между калибрировками аппаратуры. Не по новому методу определены особо обозначенные данные столбца 5, при чем один крестик показывает, что данные взяты из нашего первого сообщения о метеоритах,[1] тогда как число, отмеченное двумя крестиками, относится к еще неопубликованному, но выполненному еще по старому методу измерению.

Метеориты расположены в порядке возрастания содержания гелия.

Если мы исключим метеорит Савик (Savik), содержание гелия которого лежит за пределами чувствительности нашего метода измерения,[1] то содержание гелия в исследованных до сих пор железных метеоритах колеблется между $0{,}23 \times 10^{-6}$ *мл* и 35×10^{-6} *мл* на грамм, т. е. больше, чем согласно отношению 1 : 150.

---

[1] Савик содержит ненормально малое количество радия ($< 0{,}2 \times 10^{-14}$ *г*) на грамм метеорита; см. Z. Elekrochem. **36**, 727, 1930]; этим объясняется вероятно определенное еще более чувствительным методом малое содержание гелия.

Содержание гелия в акцессорных составных частях железных метеоритов

Акцессорные составные части—троилит и шрейберзит—образуют часто главную составную часть образцов метеоритов, получаемых от продавцов или из музеев, когда дело идет о метеоритах групп *Og* и *Ogg*; так, мы получили из Магуры и Зелезген (Seeläsgen) небольшие образцы, которые состояли только из троилита и шрейберзита. В других случаях мы имели возможность сами механически выделить акцессорные составные части из железных метеоритов. Таблица 2 дает обзор полученных значений для гелия (см. стр. 156).

Железная часть метеорита Магура была вырезана из внутренней части метеорита. Положение маленького троилитового включения в метеорите, происходящем из минералогического института Университета в Бреславле, нам неизвестно, но один кусок, использованный в третьем опыте, который был отколот от глыбы весом в 22 *г*, обнаружил на одной стороне кору, т. е. очевидно лежал близко от поверхности метеорита. Самый важный результат трех выполненных с Магура опытов это то, что содержание гелия в железе приблизительно в 13 раз больше, чем в упомянутом троилитовом желваке; так как для Зелесгена, Кранбурна и Вичита мы не нашли такой большой разницы между железом и троилитом, то вероятно, что в Магура троилит вследствие своей близости к коре потерял гелий. Нужно еще поставить опыты над отдачею гелия троилитом при нагревании.

Железная часть метеорита Зелесгена была вырезана из внутренней части. При обработке 2,63 *г* исследованного троилита получился остаток в 0,3 *г* шрейберзита и углерода; он тоже, вероятно, происходит из внутренней части метеорита, так как нигде нельзя было обнаружить коры, но в виду того, что он оказался в нашем распоряжении уже отделенным от метеорита, мы ничего определенного не можем сказать о его положении в метеорите. Гелий не содержал неона. Третий анализ был выполнен по нашему более раннему и менее точному методу измерения в Берлине и дает удовлетворительные совпадения с двумя предыдущими.

При метеорите Кранбурн (Cranbourne) мы пользовались для первого опыта железом, которое было взято на расстоянии 1 *см* от троилитового желвака. Троилит для второго опыта происходил из пластинки, которая, будучи вытравлена, очень ясно обнаружила черный желвак. При выдавливании желвака, который внутри оказался серым, — остается резко отграниченное, проходящее через всю пластинку отверстие. 0,85 *г* троилита при действии холодной соляной кислоты без заметного остатка быстро перешли в раствор. Полученный гелий оказался очень чистым. Для третьего опыта мы брали троилитовый желвак неправильной формы из другой части пластинки. 2,86 *г* этого

ТАБЛИЦА 2

Содержание гелия в аксессорных составных частях железных метеоритов

Название метеорита	Вид	Том и стран. по Приору	Часть метеорита	Вес образца в *г*	Гелий на 1 *г* в 10^{-6} *мл*	Источники получения
Магура (Magura)	*Og*	I, 106	Железо	7,68	1,19	Минер. Инст. Университ. в Кёнигсберге
			Троилит	2,65	0,13	Минер. Инст. Университ. в Бреславле
			Троилит	8,18	0,09	Кранц (Krantz), Бонн
Зелесген (Seeläsgen)	*Ogg*	I, 160	Железо	9,32	4,87	Минер. Инст. Университ. в Кёнигсберге
			Троилит	2,63	2,73	Минер. Инст. Университ в Берлине
			Троилит	1,27	2 +	Минер. Инст. Университ. в Берлине
Кранбурн (Cranbourne)	*Og*	I, 46	Железо	7,89	4,96	Кранц, Бонн
			Троилит	0,85	3,13	Составные части, выделенные исследователями.
			Троилит	2,86	1,40	
Вичита (Wichita)	*Og*	I, 190	Железо	7,70	11,50	Грегори (Gregory), Лондон
			Троилит	3,11	9,07	Составные части, выделенные исследователями
Санта Лучия (Santa Luzia)	*Ogg*	II, 40	Кора	2,18	1,06	Кранц, Бонн
			Шрейберзит	0,16	1,25	

троилита дали в остатке 1,56 *г* шрейберзита[1] и углерода или графита.

Железная часть метеорита Вичита была вырезана в непосредственной близости от желвака троилита. При растворении 3,11 *г* желто-коричневого троилитового включения спиральной формы осталось 1,15 *г* шрейберзита и углерода. Тут тоже оказался очень чистый гелий.

При метеорите Санта Лючия замечательно было то, что 2,18 *г* растворились в соляной кислоте без выделения газов. Весьма вероятно, что образец происходил из коры метеорита и состоял из Fe_2O_3 или Fe_3O_4. Он был окрашен в темнокоричневый цвет и дал при растворении в вакууме темножелтый раствор, что указывает на присутствие трехвалентного железа, и остаток весом 0,16 *г*, состоящий из маленьких металлических блестящих пластинок (шрейберзит). Этот шрейберзит был сплавлен с содой в описанной ниже подводной печи (рис. 2, стр. 164) и дал, как видно из табл. 2, значение гелия, которое хорошо совпадает со значением для гелия, полученного из растворимого вещества. Следует упомянуть, что при обоих опытах в спектре наряду с линией гелия 5875,63 Å линия неона 5852,49 Å видна была настолько сильно, что можно было сделать заключение о содержании неона в гелии приблизительно в 10%.[2] Так как неон не может, как гелий, возникать внутри метеорита, то его содержание следует отнести за счет поглощения воздуха стеклообразною корою метеорита.

Прежде, чем сделать определенные заключения из вышеприведенных данных, необходимо определить содержание радия в акцессорных составных частях, исследованных на гелий, чтобы установить, нужно ли отнести пониженное содержание в них гелия за счет более низкого содержания радия. Далее, нужно поставить опыты над их способностью к отдаче гелия при нагревании, и только тогда возможно будет решить, — имеются ли какие-нибудь опорные точки для заключения о затвердевании троилита и железной части метеорита в различные периоды времени.

Из приблизительно 250 железных метеоритов падение наблюдалось только для девяти. A priori кажется, что не исключена возможность определения времени падения железных метеоритов, известных только как находки, посредством исследования содержания гелия в их коре, так как можно предполагать, что при полете метеорита через атмосферу размягчающаяся кора теряет весь гелий, тогда как содержание радия в ней остается неизменным. Если это предположение правильно, то только после падения метеорита начинается накопление гелия в коре, и таким образом является возможность определения времени падения.

---

[1] О том, что это шрейберзит [или рабдит (Rhabdit)], мы заключаем из положительной пробы на фосфор.

[2] См. Heliumuntersuchungen, VI Mitteilung. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 801, 805, 1929.

Однако, уже беглый подсчет показывает, что такой расчет не невыполним. Если мы даже допустим, что метеорит обладает относительно высоким содержанием радия в 5×10^{-14} *г* на грамм и лежит на поверхности Земли уже 10 000 лет, без исчезновения его коры вследствие выветривания, то тем не менее в одном грамме метеоритов образовалось бы только 10^{-10} *мл* гелия, т. е. была бы достигнута только низшая граница чувствительности нашей методики измерения. Между тем в одной пробе железного метеорита Санта Лючия, которая, очевидно относилась к его коре, мы нашли приблизительно в 10000 раз более высокое содержание гелия (см. табл. 2). Отсюда следует, что при полете через атмосферу метеориты могут сохранять в коре большую часть накопленного ранее гелия, так как найденный большой избыток гелия над неоном делает невозможным объяснение присутствия обоих газов абсорбцией при полете через атмосферу. Поэтому определение времени падения невозможно не только вследствие слишком незначительного количества гелия, образовавшегося после падения, но и потому, что не верна предпосылка о потере корою метеорита при плавлении всего гелия.

Содержание гелия в каменных и железных частях палласитов и мезосидеритов

Обработка палласитов и мезосидеритов, из которых оба представляют [1] переходные формы между чисто железными и чисто каменными метеоритами, должна совершаться различным образом, в зависимости от того, действует ли соляная кислота на каменные составные части, или нет.

а) Соляная кислота мало действует на каменную часть

В этом случае определенное взвешенное количество смеси каменной и железной частей палласита или мезосидерита обрабатывается соляной кислотой именно так, как это описано в случае железных метеоритов в параграфе 2, и определяется содержание гелия. После этого оставшаяся каменная часть отфильтровывается, взвешивается и сплавляется в подводной печи. [2] Для сплавления применяется углекислый натрий, испытанный на отсутствие радия, который предварительно сплавляется в тигле. Из печи вытесняется воздух углекислотою, выделяющеюся при нагревании смеси Na_2CO_3 и $K_2Cr_2O_7$, и затем она наполняется углекислотою до давления около 150—200 *мм*. Сплав оставляют стоять от $1^1/_2$

---

[1] Подробности см. у E. Cohen, Meteoritenkunde, вып. 3 (Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1905), стр. 7 и сл.

[2] Печь, погружаемая в воду, чтобы избежать диффузии гелия извне (*Прим. перев.*).

до 2 часов при температуре 800°, затем охлаждают и газы переводят в аппаратуру для измерений при посредстве CO_2; прежде чем начинается описанное ранее очищение гелия, углекислота нацело поглощается в трубке, наполненной углем, охлаждаемой жидким воздухом, что занимает только $^1/_2$ часа. Оба анализа вместе дают общее количество содержащегося в метеоритах гелия. Третий анализ производится таким образом, что железо механически отделяется от камня [см. ниже п. b.], и затем железо испытывается на гелий обычным способом. Количество гелия, находящееся в камне, определяется вычитанием. Этот несколько кропотливый, требующий трех анализов путь необходим, так как при механическом разделении железной и каменной составных частей гелий частично улетучивается из последней и, с другой стороны, при общей обработке обеих частей соляной кислотой каменная часть в незначительной мере растворяется. Палласиты Бренгама и Красноярска были обработаны по этому методу.

b) Каменная часть заметно растворяется в соляной кислоте

В этом случае вышеописанный метод не может быть применен, так как перешедшая в раствор каменная составная часть вошла бы в вычисление в виде железа. Если поэтому оказывается, что при обработке неразделенного метеорита соляной кислотой находится гораздо большее содержание гелия, чем оно вычисляется из содержания гелия в отделенном железе, то это является признаком того, что нужно прибегнуть к другому методу анализа. Что действительно в соляной кислоте могут растворяться значительные количества камня, показал специальный опыт с хондритическим каменным метеоритом.[1]

Когда имеются такие каменно-железные метеориты, то прежде всего нужно отделить „камень“ от „железа“. Это можно, как уже упомянуто, произвести как механическим, так и химиче-

---

[1] Так как этот опыт интересен также и в другом отношении, то опишем его подробнее: 4,05 *г* каменного метеорита Вигарано (хондрит; Prior I, 186) кипятились в соляной кислоте, при чем растворилось 0,64 *г* и выделилось $14{,}31 \times 10^{-6}$ *мл* гелия. Из оставшихся 3,41 *г* в подвижной печи сплавлялась аликвотная часть: выделившееся количество гелия, пересчитанное на 3,41 *г* составило $116{,}0 \times 10^{-6}$ *мл*. Из общего количества гелия в $130{,}3 \times 10^{-6}$ *мл* только 11% были согласно этому выделены, хотя уже в раствор перешло 15,8% камня. Это прямое доказательство неравномерного распределения гелия в камне; так как нужно ждать, что даже из нерастворившихся частей выделяется некоторое количество гелия при кипячении при 80°, и что при равномерном составе должно было бы быть поэтому найдено скорее больше, чем меньше гелия, чем то отвечает весу перешедшего в раствор метеорита. То что несмотря на этот возможный также и в нашем случае эффект количество полученного гелия было пропорционально слишком мало, доказывает, что растворяющаяся в HCl часть камня содержит меньше гелия, чем в среднем, что можно объяснить, если припомнить, что как раз наиболее легко подвергающиеся действию соляной кислоты части внешней и внутренней поверхности с течением времени могли потерять гелий.

ским путем. При механическом отделении палласит или мезосидерит нагревается до красного каления и затем бросается в холодную воду, при чем каменные и железные составные части отделяются друг от друга, последние могут быть удалены магнитом. Однако, каменная составная часть для дальнейших опытов не пригодна, так как гелий при красном калении выделяется из камня, тогда как, как показано в параграфе 7, железные составные части даже при многочасовом нагревании до 800° теряют незначительную часть гелия. Этот механический метод разделения мы применили при упомянутых выше палласитах Бренгама и Красноярска. Химическое разделение проводится лучше всего с так называемым платнеровским флюсом следующего состава:[1] 10 весовых частей соды, 13 частей поташа, 5 частей истолченного в порошок стекла, сваренного на буре, 5 частей сухого, истолченного крахмала. Приблизительно 4 *г* палласита покрывают этой массой, сверху накладывают слой древесного угля и нагревают $1^1/_2$ часа при температуре 800°. При этом гелий улетучивается из каменной составной части и может быть измерен. После этого сплав растворяется в горячей воде, при чем железо остается в виде серо-белого металла. Таким образом мы обработали мезосидерит Минси (Mincy) для того, чтобы отделить железо от камня. Гелий в железе был вычтен из общего количества гелия, которое было измерено по первому методу (раствор + сплав). Прямое определение улетучивающегося при плавлении гелия мы не могли в этом случае выполнить по оперативным причинам. В таблице 3 приведены наши результаты.

В Бренгаме распределение оливина очень неравномерно. В одной глыбе вообще не встречается оливина.[2] Следует обратить внимание на то, что гелия в оливине было найдено в среднем в шесть раз больше, чем в железе.

Также в Минси содержание гелия каменной части гораздо выше — в 4,5 раза, чем железной части.

В палласите Красноярска оказалось, что нерастворимый в соляной кислоте остаток является фосфористым никкелевым железом (шрейберзит или рабдит), а что оливиновой частью можно пренеберечь. В большинстве образцов Красноярска каменная составная часть отсутствует, вероятно, вследствие выветривания; также и в нашем случае нерастворимый остаток, получающийся при обработке соляной кислотой, был так ничтожен, что не было необходимости в обработке отдельно железной составной части. Содержание гелия в железе и в шрейберзите совпадают.

Часто высказывалось предположение, что в железно-каменных метеоритах камень образовался раньше, чем сам метеорит, и что

---

[1] См. M Seebach. Ctrblt. Min. **1910**, 641.

[2] См. F. Cohen. Meteoritenkunde, вып. II (Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1903), стр. 18.

ТАБЛИЦА 3

Содержание гелия в железе и камне в палласитах и мезосидеритах

Название	Вид	Том и страница у Прио-ора	Способ обработки	Общее количество в *г*	Остаток в *г*	Перев. в раств. часть в *г*	Гелий на *г* растворившейся части в 10^{-6} *мл*	Гелий на *г* остатка в 10^{-6} *мл*	Общее количество гел. в 10^{-6} *мл*	Гелий на *г* железа в 10^{-6} *мл*	Гелий на *г* камня в 10^{-6} *мл*
Бренгам (Brenham)	*P*	I, 26	Кипячение в соляной кислоте	7,47	2,02	5,45	0,99	—	18,89	—	6,36
			Сплавление с содой	0,51	—	—	—	6,68			
			Железо, отделенное механически	2,85	—	—	1,11	—	—	1,11	—
			Кипячение в соляной кислоте	6,23	2,08	4,15	1,30	—	18,91	—	6,87
			Сплавление с содой	0,52	—	—	—	6,50			
Красноярск	*P*	I, 91	Кипячение в соляной кислоте	2,18	0,12	2,06	1,33	—	—	1,21	—
			Кипячение в соляной кислоте	4,06	0,04	4,02	1,04	—	—		
			Общий остаток	0,16	—	—	—	1,23	—	—	—
Минси (Mincy)	*M*	I, 113	Железная часть	1,57	—	—	4,81	—	—	4,81	—
			Общее количество	4,57	—	—	—	—	72,63	—	—
			Каменная часть	3,00	—	—	—	—	—	—	21,7

железо было привнесено в более позднее время в расплавленном состоянии. Если при этом идет дело о значительной разнице во времени образования камня и метеорита, то наши опыты могут содействовать разрешению этого вопроса, так как кроме гелия в наших опытах было произведено определение содержания радия в каменной и железной частях наших образцов.

Содержание гелия в земных металлах

С целью сравнения с метеоритами, мы определили содержание гелия в земных металлах, а именно, в двух образцах меди из Мичигана и железа из Овифака (Ovifak) и Касселя (Kassel). Как видно из таблицы 4, в меди не могло быть доказано присутствие гелия радиоактивного происхождения, а только происходящая из следов воздуха смесь неона и гелия. И действительно, в первом образце содержание воздуха было исключительно мало (на грамм меди меньше 2×10^{-4} *мл*, тогда как неон + гелий присутствуют в атмосфере в количестве $2{,}2 \times 10^{-3}$ %).[1]

ТАБЛИЦА 4

Содержание гелия в земных металлах

Род металла	Месторождение	Вес образца в *г*	Гелий на грамм в *мл*	Примечание
Медь	Копь Гекла Мичиган (Hecla Gruben)	14,3	3×10^{-9}	Растворена в HNO_3, гелий и неон в пропорции воздуха
Медь	Мичиган	2,3	10^{-8}	Растворена в HJ; гелий и неон в пропорции воздуха
Железо	Диско Гренландия	3,94	$7{,}1 \times 10^{-8}$	
Железо в базальте	Кассель	1,43	$1{,}05 \times 10^{-6}$	2,41 *г* обработана HCl, каменный остаток (0,98 *г*) сплавлен.
		Железо 0,8		
		Камень	3×10^{-9}	

После определения содержания радия в обеих медных пробах из Мичигана будет возможно вычислить максимальный возраст для образования копи Гекла (Hecla). Один из двух образцов, принимая во внимание предполагаемое определение радия, растворялся не в азотной кислоте, а в иодистоводородной, чтобы воспрепятствовать окислению присутствующей серы в сульфат;

[1] См. Heliumuntersuchungen. Mitteilung, loc. cit., стр. 804.

растворение в иодистоводородной кислоте протекает даже при 80° чрезвычайно медленно, с выделением водорода.

Теллуристое (земное) железо из Диско (Disco) содержало много когенита и при растворении в соляной кислоте выделяло большое количество углеводородов, которые очень затрудняли абсорбцию в кальциевой печи (см. главу 1); при растворении меди, конечно, такого затруднения не наблюдалось; но гелий совершенно не содержал неона. Железо из Диско довольно хрупко и обладает тонкозернистой структурой. Если мы предварительно остановимся на величине содержания радия в другом образце железа из Диско, данной Стреттом, который определил ее в $22{,}3 \times 10^{-14}$ *г*,[1] то возраст железа вычислился бы в 1 миллион лет; однако, лишь измерение содержания радия в исследованном нами на гелий образце даст возможность получить точные данные о возрасте.

При выщелачивании железа из базальта Касселя гелий, повидимому, тоже выделяется из каменной части, так как довольно неправдоподобно, чтобы, — как это вообще следовало-бы заключить из наших чисел, — каменная часть гораздо меньше содержала радия, чем железная часть, или, чтобы железо было гораздо старше, чем камень. Строение породы очень плотное, и железо распределено в камне в очень тонком, рассеянном виде. Спектроскопическое исследование показало следы неона и гелия.

Из изученных до сих пор земных металлов, повидимому, только железо из Диско подходит для точного измерения возраста по гелиевому методу.

Выделение гелия при нагревании железных метеоритов

Против надежности определения возраста при посредстве гелиевого метода обычно высказывают то возражение, что некоторая часть гелия может улетучиваться из вещества в течение геологических времен, а не тогда именно, когда оно подвергалось временному нагреванию. Для того, чтобы испытать, насколько велика вероятность, чтобы железные метеориты когда-либо, после их первоначального затвердевания, потеряли гелий, — будь то вследствие мимолетного приближения к солнцу или от нагревания вследствие трения о земную атмосферу, — мы поставили опыты, при которых в течение нескольких часов нагревали железные метеориты при температурах между 600 и 1000° С. Эти опыты проводились в подводной печи, которая сравнительно с применявшейся ранее нами и Содди (Soddy) печью[2] имеет некоторые облегчающие работу изменения; современная конструкция сама собою ясна на рис. 2, если только известно данное

---

[1] R. J. Strutt. Pr. Roy. Soc. (A) 80, 572, 1908.

[2] См. Heliumuntersuchungen. Mitteilung V, loc. cit., рис. 3 на стр. 649.

ранее описание.[1] Мы снабдили печь термоэлементом для того, чтобы быть в состоянии измерять господствующую внутри тигля температуру приблизительно с точностью до 5°. Нагревание производилось в атмосфере водорода при давлении приблизительно в 40 *мм*; обычно мы нагревали каждый раз по 3 часа до 600, 700, 800 и 1000°. Выделявшийся гелий после проведения абсорбции практически не содержал неона.

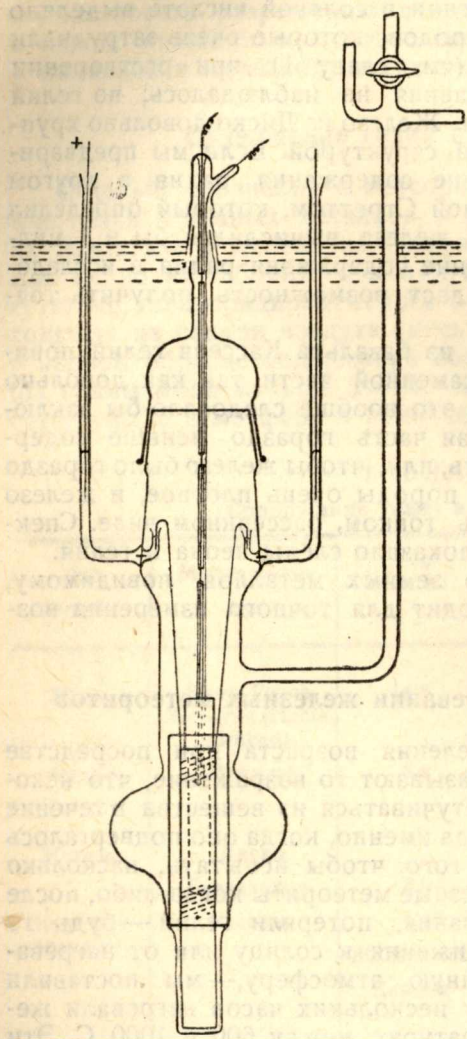


Рис. 2.

В таблице 5 приведены полученные нами результаты. Мы взяли два метеорита (Маунт Айлиф и Тсунда) с особенно высоким содержанием гелия, так как в данном случае мы могли с точностью измерять даже процентно, незначительное выделение гелия, и кроме того один метеорит с особенно низким содержанием гелия (Бетани, ферма Грендорн), так как можно было ожидать, что незначительное содержание гелия в этом метеорите основывается на потере гелия вследствие его большой склонности к выделению этого газа. Мы располагаем двумя различными образцами с Маунт Айлиф,—большим куском с соответственно незначительною поверхностью и опилками с большою поверхностью. Как показывают данные таблицы 5 и еще яснее кривые рис. 3, при высоких температурах, в противоположность поведению минералов, — выделение гелия совершается не быстрее, но, наоборот, незначительная часть гелия, которая выделяется приблизительно до 700°, не претерпевает значительного увеличения при нагревании до 1000°. В то время, как минералы при нагревании до 1000°, как правило,

[1] Подводная печь этой формы была впервые применена моим сотрудником в Берлине, д-ром Коссодо (Kossodo).

практически теряют весь гелий, потеря гелия в исследуемых нами метеоритах, если они применяются в массивных кусках, лежит ниже 5% и при опилках возрастает приблизительно до 6%. Это говорит за то, что вызываемая нагреванием потеря гелия в железных метеоритах ограничивается той частью гелия, кото-

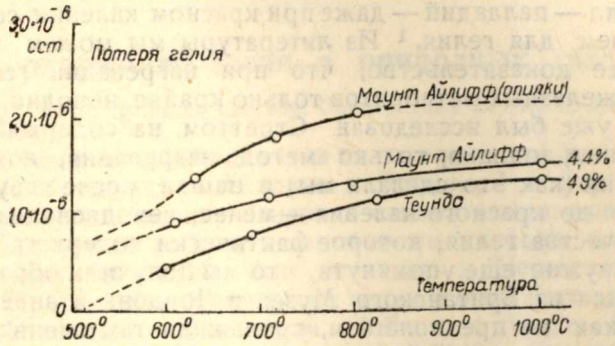


Рис. 3. Потеря гелия железными метеоритами при нагревании.

ТАБЛИЦА 5

Выделение железными метеоритами гелия при нагревании

Название метеорита	Содержание гелия на грамм в 10^{-6} *мл*	Вес образца в *г*	Температура печи в °C	Продолжительн. нагревания в часах: При данной темп.	Продолжительн. нагревания в часах: в общем	Потеря гелия: в 10^{-6} *мл*	Потеря гелия: %	Примечания
Маунт-Айлифф (Mount-Ayliff)	35,96	5,02	610	3,0	3,0	0,94	2,7	Большие куски, поэтому относительно небольшая поверхность
			708	3,0	6,0	1,24	3,4	
			800	3,0	9,0	1,36	3,8	
			1000	3,0	12,0	1,59	4,4	
Маунт-Айлифф.	35,96	5,39	630	3,0	3,0	1,41	3,9	Опилки, поэтому относительно большая поверхность
			715	3,0	6,0	1,86	5,2	
			802	3,0	9,0	2,11	5,9	
Тсунда (Thunda)	29,79	5,43	601	3,0	3,0	0,46	1,5	Кусок в форме бруска
			690	3,0	6,0	0,81	2,7	
			825	3,0	9,0	1,20	4,0	
			1000	3,0	12,0	1,40	4,7	
Бетани. ферма Грендорн (Bethany, Farm Gröndorn)	0,49	2,98	800	7,15	7,15	0,02	4,0	Кусок

рая находится совсем близко от поверхности; — воззрение это опирается на то, что опилки Маунт-Айлиф в состоянии выделить значительно большее количество гелия, чем сплошные куски того же метеорита.

Эти данные находятся в полном согласии с установленными нами при других обстоятельствах фактами, что родственный железу металл — палладий — даже при красном калении совершенно непроницаем для гелия.[1] Из литературы мы можем взять еще дальнейшее доказательство, что при нагревании гелий выделяется из железных метеоритов только крайне неполно. Метеорит Стаунтон уже был исследован Стреттом на содержание гелия; он применил, однако, только метод нагревания, но не метод растворения (как это сделали мы) и нашел после двухчасового нагревания до красного каления — менее, чем двенадцатую часть того количества гелия, которое фактически содержит метеорит.[2] Наконец, нужно еще упомянуть, что мы получили образец метеорита Тсунда из Британского Музея в Лондоне в виде стружек, которые, как мы предполагаем, пролежали там очень много лет, а затем еще в нашей лаборатории два года на открытом воздухе. Тем не менее, содержание гелия в них практически было индентично с определенными из компактного куска Тсунда (см. табл. 1). Кроме того, очень незначительная разница между числами может основываться и на том, что оба образца могли происходить из различных частей метеорита.

После всего этого нам кажется возможным утверждать, что в противоположность минералам железные метеориты как при лежании на воздухе, так и при нагревании до 1000° не теряют заметных количеств гелия из своих внутренних частей. Поэтому против определения возраста железных метеоритов по гелиевому методу нельзя делать тех обычных возражений, которые делаются против этого метода.

Применение сообщенных в настоящей статье анализов на гелий для определения возраста Земли может быть произведено только после окончания находящихся в работе анализов тех же метеоритных образцов на содержание радия и тория.[3]

---

[1] См. Heliumuntersuchungen. III. Mitteilung. Z. physikal. Ch. I, 253, 262, 1928.

[2] R. G. Strutt. Pr. Roy. Soc. (A) 80, 572, 1908.

[3] О некоторых полученных уже результатах см. Nature 125, 490, 1930 и Z. Elektrochem. 36, 727, 1930.

Ф. Панет, Х. Гелен и К. Петерс

О содержании гелия в природных газах [1]

(Z. für anorganische und allg. Chemie. 1928. B. 175, S. 383)

Исследования природных газов на содержание в них гелия уже давно широко ведутся в Америке и Японии; [2] в Германии же количество произведенных анализов весьма немногочисленно.

До начала нашей работы единственным газовым источником, исследованным на гелий, был источник в Неуенгамме, около Гамбурга. Процентное содержание гелия в этом источнике, определенное Фоллером и Вальтером (Voller und Walter) [3] и Кзако (Czako) [4] в 1911 и 1912 гг., составляет 0,014%. Это содержание значительно ниже, чем во многих американских природных газах, из которых некоторые содержат до 1,8% гелия. Так как казалось мало вероятным, чтобы в Германии не было природных газов с более высоким содержанием гелия, мы исследовали много других немецких природных газов (наряду с некоторыми другими европейскими газами) на гелий или на общее содержание благородных газов и действительно нашли газ, который по количественному содержанию в нем гелия приближается к американским технически используемым источникам. Примененный нами метод весьма близок к методу определения малых количеств гелия, [5] недавно описанному одним из нас, и отличается точностью и простотой по сравнению с ранее употребляемыми методами газового анализа.[6]

Для исследования содержания благородных газов в природном газе применяются два метода. Первый метод Мурê (Moureu)

---

[1] Перевод Н. Тагеевой и Ф. Старик.

[2] См. сводный отчет об американских газовых источниках G. Sh. Rogers (Geolog. Survey, Department of the Interior. Professional Paper, **121**, 1921). Исследования японских газовых источников были опубликованы Nobuo Jamada. Reports of the Aeronautical Research Institute, Tokyo Imperial University, № 6, 1923, и Iosihiko Kano и Bunnosuke Uamaguti, там же, № 13, 1926.

[3] Фоллер и Вальтер нашли спектроскопическим путем величины 0,01 — 0,02%, которые поразительно хорошо совпали с более поздними химическими исследованиями [Jahrbuch Hamburger Wiss: Anstalten **28** (1910) 45].

[4] E. Czako Z. org. Chem. **82** (1912) 249.

[5] F. Paneth u. K. Peters Heliumunters. I Z. phys. Chem. 134 (1928), 353.

[6] За последнее время опубликованы след. русские работы по методике определения благородных газов: В. Хлопин и Герлинг. Природные газы. Сб. **4 — 5**, 1932 г. Герлинг. Сб. Благородные газы, 1933. Соколов В. А. Труды Нефт. Инст., 1932 г. Соколов В. А. Методы газового анализа, 1932 г.

(*Прим. перев.*).

и Лепапа (Lepape) [1] заключается в определении общего содержания благородных газов, затем в отделении гелия и неона, аргона с малым количеством криптона и ксенона, ксенона с криптоном с малым количеством аргона; второй метод Кади (Cady) и Фарлянда (Farland) [2] ограничивается определением гелия.

Мурё и Лепап работают следующим образом: водород, окись углерода и углеводороды сжигаются с помощью нагретой окиси меди до углекислоты и воды; углекислота абсорбируется едким кали, вода — пятиокисью фосфора. Азот и кислород связываются нагретым кальцием или магнием. После того, как давление перестает падать и спектроскопически обнаруживаются только благородные газы, производится измерение объема. Затем аргон, криптон и ксенон поглощаются охлажденным жидким воздухом углем; остающиеся гелий и неон измеряются. Фракционированным испарением определяются, с одной стороны, аргон с небольшими количествами ксенона и криптона, а с другой—ксенон и криптон с небольшими количествами аргона.

Кади и Фарлянд конденсируют главное количество углеводородов жидким воздухом. Остаток углеводородов и все другие газы, кроме гелия и неона, поглощаются углем при температуре жидкого воздуха. После спектроскопического испытания на чистоту, остаток газа накачивается в измерительную трубку и измеряется.

Большинство других авторов, которые работали в этой области над исследованием газов источников, применяли в принцие метод Муре и Лепапа; так, Бухар [3] и Генрих, [4] Зивекинг и Лаутеншлегер, [5] Леонард и Ричардсон, [6] Бамбергер, [7] Бамбергер и Ландзидль, [8] Пезендорфер, [9] Торкельсон, [10] Эверс, [11] Готье, [12] Диаз де Рада, [13] Порлецца и Норци, [14] Гаррис, [15] Пиутти, [16] Клей, [17] Генрих и Герольд, [18] и Штокфиш. [19] Бамбергер и Эверс удаляют остатки азота после смешения газового остатка с кислородом с помощью искры над раствором едкого ка-

---

[1] См. сводный отчет Ch. Moureu. J. de Chem. phys. 11 (1913) 63.

[2] H. P. Cady u. D. F. McFarland. J. Amer. Chem. Soc. **29** (1907) 1523.

[3] Ch. Bouchard. Compt. rend. Acad. Science. **121** (1895). 392.

[4] F. Henrich. Ber. **41** (1908), 4196; **53** (1920), 1940; F. Henrich u. G. Prell, там же **55** (1922), 3021 и 3026; F. Henrich u. W. Herold, B. **60** (1927), 2047.

[5] H. Sieveking u. L. Lautenschläger. Physikal. Ztschr. **13** (1912) 1043.

[6] A. G. G. Leonhard a. A. M. Richardson. Proc. Dublin. Soc. **17** (1922), 892; Phys. Ber. **1923**. 166.

[7] M. Bamberger. Monatsh. Chem. 17 (1896) 604.

[8] M. Bamberger u. A. Landsied. Monatsh. Chem. **19**, 1898 114

[9] F. Pesendorfer. Chem. Ztg. **29** (1905), 359.

[10] K. Prytz a. Th. Thorkelsson. Overs. Danske. Selsk. Forh. 1905, **317**; Th. Thorkelsson, там же **1910**, 182.

[11] P. Ewers. Physikal. Ztschr. (1906) 224.

[12] A. Gautier. Compt. rend. Acad. Science. **149** (1909), 84.

[13] Diaz de Rada. Chem. Ztg. **36** (1912), 688.

[14] C. Porlezza et G. Norzi. Gazz. Chim. Ital. **43** (1913), 118.

[15] I. E. G. Harris. J. Inst. Petrol. Techn. 7 (1921), 14; Chem. Abstr. **1921**, 3897.

[16] A. Piutti et E. Boggio-Lera. Rend. R. Acad. Sc. Fisiche et Mat. d. Napoli **30** (1924), 92; Mem. d. R. Acad. Nat. Dei. Linc. Sc. Fisiche et Mat. **14** (1923), 871.

[17] J. Clay. Akad. Amsterdam Versl **34** (1925), 337; C (1925, **11**). 461; Phys. Ber. **14** (1926) 1043.

[18] F. Henrich и W Herold. l. c.

[19] K. Stokfisch. Sitzungsber. d. Preuss. Geolog. Landesanstalt 1927. вып. 2, стр. 193 и **1928**, вып. 3, стр. 97; Z. f. ang. Chem. **41**, 1928, 472.

ли. Другие авторы, как Бедзон и Шоу, [1] Кайзер, [2] Келлас и Рамзай, [3] Релей, [4] Рамзай и Траверс, [5] удаляют весь азот, после смешения с кислородом с помощью искры над раствором едкого кали, а избыточный кислород — пирагаллолом.

По методу Кади и Фарланд работали Кзако, [6] Мк. Леннан, [7] Хлопин и Лукашук, [8] Иамада [9] и Кано и Ямагути, [10] а также Бутеску и Атаназиу. [11]

В некоторых случаях, например, в работах Назини, Андерлини и Сальвадори, [12] Эрдмана [13] и Назини и Порлецца, [14] углеводороды и водород удалялись после смешения с кислородом при помощи взрыва.

Что касается до удаления углеводородов, то, отказываясь от метода Кади и Мк. Фарланда, который позволяет определить только гелий, его можно осуществить всегда с помощью взрыва с избытком кислорода или сжиганием с окисью меди. Взрыв относительно большого количества газа с кислородом имеет известное неудобство, но и сжигание с окисью меди, особенно по методу Кзако, Келлас и Рамзая, представляет также затруднения, помимо того, что при этом образуются двуокись углерода и вода, которые, в свою очередь, должны быть удалены при помощи особых поглощающих веществ. Келлас и Рамзай говорят об этом следующее: „Единственно заслуживающее внимания затруднение было с удалением углеводородов, которые долгое время противостояли действию до-красна раскаленной окиси меди. Полное поглощение было достигнуто только через два дня“.

Кзако при своих работах над благородными газами пытался главным образом удалить углеводороды при помощи окиси меди, но после нескольких неудачных опытов должен был оставить эту попытку и работать по методу Кади и Мк. Фарланда, так как полное удаление углеводородов сжиганием с окисью меди оказалось невозможным.

Мы сделали опыт поглощения углеводородов, а также и всех остальных способных к реакции газов раскаленным кальцием. Для опыта служил природный газ из Зибенбюргена, содержащий около 99% метана (см. № 6, табл. 2, стр. 176). Оказалось, что кальций не только так же полно по-

---

[1] B. Bedson u. S. Shaw. Proc. Chem. Soc. London. 11 (1895), **143**.

[2] H. Kayser. Chem. Ztg. **19** (1895) 1549.

[3] A. Kellas u. W. Ramsay. Chem. News **72** (1895) 259.

[4] Rayleigh, Chem News. **72** (1895), 223; **73** (1896), 247; Proc. Roy. Soc. **59** (1896), 198; **60** (1896), 56.

[5] W. Ramsay, a. M. W. Travers. Proc. Roy. Soc. **60** (1896), 442.

[6] Czakol. c.

[7] J. C. Mc. Lennan. J. Chem. Soc. London. **117** (1920), 923.

[8] Хлопин и Лукащук. Доклад АН. 1924 г. Природные газы № 2 1931 г. и Ber. **58** (1925), 2392.

[9] Jamadal. c.

[10] Kano u. Jamagutil. c.

[11] D. Butescu u. V. Atanasiu. Petroleum. 23 (1928). 391.

[12] R. Nasini, P. Anderlini et R. Salwadori. Gazz. chim. Ital. **36**. [I] (1906), 429.

[13] Erdmann, Ber. 43. (1910), 777.

[14] R. Nasinie t G. Porlezza, Atti. Instit. Veneto, [9] 1 (1917), 725.

глощает метан, как азот или кислород, но что это поглощение происходит значительно быстрее, чем поглощение смеси кислорода и азота, например, воздуха. [1] Удивительно то, что этот способ удаления углеводородов при анализе природных газов не применялся раньше, хотя на возможность поглощения углеводорода раскаленным кальцием указывал еще Содди (Soddi). [2]

Таким образом была устранена трудность, встречавшаяся при удалении углеводородов в анализах природных газов, и благодаря употреблению только одного поглощающего вещества достигнуто значительное упрощение по сравнению с методом Муре и Лепапа, который требует четырех поглощающих вещества. Нашим методом определяется отдельно: общее содержание благородных газов, количество неона и гелия и количество аргона и тяжелых благородных газов. Мы не производили фракционированного разделения благородных газов, так как и метод Муре и Лепапа несмотря на свою кропотливость не дает точных количеств криптона и ксенона. Содержание этих газов с большей точностью, чем этим методом, может быть вычислено из количества аргона, потому что, как показали Мурё и Лепап [3] соотношение Ar : Kr : Xe в природных газах почти такое же, как для воздуха.

Количество природного газа, которое требуется при применении вышеуказанных методов, было сначала очень велико; так Кади и Фарланд расходовали 13 — 15 *л*; Мк Леннан, [4] применявший тот же метод, расходовал 6 *л*; Мурё и Лепап употребляли сначала также несколько литров; в работе же, вышедшей в 1920 г., [5] указывается, что им удалось дойти до количества около 200 *мл*. Для случая, когда нужно определить только гелий, а водород отсутствует, Хлопину и Лукашуку [6] удалось достичь путем усовершенствования (которое, однако, в принципе ничего не изменяет) аппарата Кади и Мк. Фарлянда снижения количества потребного для определений природного газа [7] до 150 *мл*.

---

[1] Это различие в быстроте абсорбции настолько ясно в смесях метана и воздуха, что измерением давления, при котором замедляется абсорбция, может быть получено содержание метана.

[2] F. Soddi. Proc. Roy. Soc. [A] **78** (1906), 923.

[3] C. M. Мурё, l. c. Принятое Мурё постоянство отношения N_2 : Ar, однако, обычно не имеет места в природных газах (см. E. T. Allen u. E. G. Zies. National Geogr. Soc. Washington, Technical Papers 1 (1923), 75.

[4] J. C. Mc Lennan, l. c.

[5] Moureu et A. Lepape. Compt. rend. Acad. Science **171** (1920), 942.

[6] В. Хлопин и А Лукашук. L. c.

[7] Следует отметить, что недавно Д. Бутеску и В. Атаназиу (l. c.) проведены анализы природных газов, при которых авторы употребляли не меньше, чем 40 — 100 *л* газа, и тем не менее могли только спектроскопически определить содержание гелия.

Одновременно с нашей работой К. Штокфиш (l. c.) произвел обследования на гелий некоторых немецких газовых источников. Однако, нужно заметить, что сравнительно высокое содержание гелия в исследованном там источнике Грамзов (Gramzow) было определено лишь приблизительно, спектроскопически.

Применяемая нами аппаратура несколько упрощена по сравнению с прежде выработанной для определения самых малых количеств гелия; однако, она является более точной, чем до сих пор употреблявшиеся аппараты для анализа природных газов. Таким образом мы имели возможность с легкостью работать с 10 *мл* природного газа, т. е. с двадцатой частью до сих пор употреблявшихся количеств.[1]

Из практических соображений мы не употребляли количеств газа меньших, чем 5 *мл*, несмотря на то, что для природных газов, содержащих 0,1% гелия, наш метод может дать точные результаты уже для пробы от $^1/_{100}$ до $^1/_{1000}$ *мл*, так как в нашем аппарате может быть весьма точно измерено от 10^{-5} до 10^{-6} *мл* гелия. Циркуляционный насос, который употреблялся обычно при подобных исследованиях, здесь является не обязательным; вполне достаточно иметь гораздо более простой для употребления ртутный насос, так как ток газа, если он желателен, гораздо лучше и проще может быть получен при попеременной конденсации или поглощении (углем или силикагелем), а затем испарении части газа, при чем соответствующие сосуды охлаждают жидким воздухом и вновь нагревают до комнатной температуры.[2]

Аппаратура изображена на рис. 1. Переход природного газа в запасную колбу *L* происходит таким образом, что вначале капилляр О заполняется водой, весь же аппарат, включая запасную колбу, совершенно эвакуируется до крана 13, который закрыт. Бутыль, в которую помещают природный газ, открывается под водой в сосуде Р; в нее вводится капилляр О.[3]

Затем закрывают кран 5 и осторожно открывают кран 13 таким образом, чтобы газ медленно протекал через *U*-образную трубку *M*, до половины наполненную хлористым кальцием и пятиокисью фосфора, в колбу *L*, величина которой соответствует величине бутыли с газом. Кран 13 остается открытым до тех пор, пока счетчик пузырьков *N* не наполнится водой.

---

[1] Упрощение применяемого нами для анализов природных газов аппарата по сравнению с описанным ранее (Paneth и Peters, l. c.) возможно главным образом потому, что кальциевая и палладиевая печи не требуют охлаждающейся водой вакуумной муфты. Количество гелия, поступающее из воздуха в течение часа через горячее стекло этих размеров, не превышает 10^{-8}, 10^{-7} *мл*, поэтому им можно пренебречь при анализах природных газов. Сложная конструкция, данная Генрихом и Герольдом (l. c.), в которой для улавливания кальция имеется железная трубка в фарфоровой печи, по нашим опытам, является излишней, так как в нагревании кальция до размягчения стекла супремакс нет надобности.

[2] См. Helium - Mitteilungen. Z. phys. Chem. Abt. B. 1 (1928), 170, прим. 1, стр. 173.

[3] Газовые пробы берут или в бутыли с притертыми кранами (Wetterflaschen) (цилиндрические стеклянные сосуды, которые с обеих сторон снабжены притертыми кранами) или в любые хорошо закупоренные и запечатанные бутыли. Наш опыт показал, что для пересылки проб более подходят обычные бутыли из под пива или минеральных вод, чем бутыли со стеклянными кранами, так как вследствие их плохого качества краны часто не плотно закрываются.

Если газ находится в склянках с кранами, то они через патрубок с помощью трубки и изоляции прямо присоединяются, и газ непосредственно впускается в аппарат. При этом кран 11 остается закрытым. Для выравнивания давления через нижний кран склянки пропускается вода.

После того как запасная колба наполнится газом или склянки с газовыми пробами будут присоединены к крану 7, весь аппарат до крана 11 эвакуируется, а затем посредством электрического нагрева кальциевая печь *D*, представляющая трубку из твердого стекла, наполненную кальциевыми стружками, присоединенную к аппарату посредством не смазанного жиром шлифа со ртутным

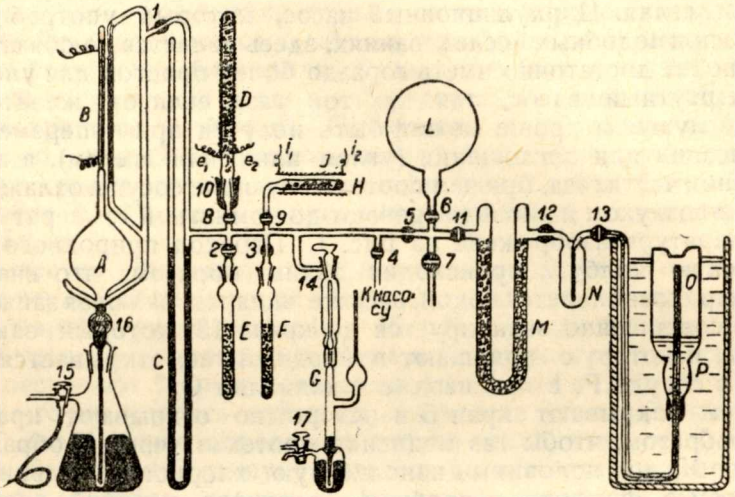


Рис. 1.

затвором, накаливается до темнокрасного каления. Эвакуация продолжается далее еще час, чтобы удалить по возможности все выходящие из печи газы. Если печь уже была в употреблении, то достаточно эвакуации в течение 10 м. После того как закрывается кран 8, эвакуация продолжается до необходимой степени (контролируется посредством левого придатка Мак-Леода *A*), а затем кран 4 разъединяется с насосом. Далее открывают кран 6, и из запасной колбы *L*, в которой находится сухой газ, в аппарат переводят некоторое его количество, обычно от 5 до 50 *мл*. Количество газа определяется по давлению, измеряемому манометром *C*, которое, в случае, если оно достаточно низко, может проверяться Мак-Леодом *G*, принимая во внимание объем аппарата (определение объема см. стр. 174). Кран 8 затем снова открывают и сейчас же начинается поглощение, которое можно проследить по манометрам *C* и *G*. Когда прекратится понижение давления, что наступает обычно уже через час, кальциевая печь

выключается, и после охлаждения открыванием крана 16 ртуть заставляют подниматься в Мак-Леоде *A*. Объем капилляра *B* определяется заранее взвешиванием его со ртутью или микроскопическим измерением его поперечного сечения. Затем капилляр обвертывается проволокой вторичной обмотки искрового индуктора. Если поглощение было полным, то спектроскопически обнаруживаются только благородные газы. Затем измеряется количество благородных газов в капилляре при различных давлениях, и вычисляется их общее количество, принимая во внимание капиллярную депрессию и объем аппарата по отношению к Мак-Леоду. Необходимые для измерения различные давления получаются с помощью соответственного положения трехходового крана 15, при чем устанавливается сообщение то с водоструйным насосом, то с воздухом. После измерения ртуть снова опускается отсасыванием. Для точности измерения давления необходимо от восходящей трубки отвести капилляр для сравнения (см. рис. 1), по которому просто отсчитывать разность давлений. Значительные ошибки могут произойти, если капиллярную депрессию определить заранее, а затем при определении давления вводить ее в вычисления, так как при этом не учитывается влияние электрических разрядов и адсорбционных явлений. Измерение давления и высоты газового столба производят катетометром. Относительно высоты столба следует заметить, что при применяемых здесь узких капиллярах она, соответственно закону Бойля, зависит от давления, лишь начиная от количеств газа 10^{-6} *мл.*

После того как таким образом определен весь благородный газ, трубка из твердого стекла *E*, содержащая адсорбционный уголь, охлаждается жидким воздухом и после начала поглощения закрывается. При этом весь аргон, криптон и ксенон адсорбируются, а неон и гелий остаются. Дают снова подняться ртути в Мак Леоде *A*, и после спектроскопического исследования [1] газ снова измеряется, как выше описано. При вычислении неона и гелия нужно ввести, как поправку к объему аппарата, эмпирически полученный фактор на охлаждение жидким воздухом трубки с углем.

Диаметр капилляра *B* при этих и последующих измерениях колебался между 1 и 0,1 *мм*, в зависимости от свойств и количества исследуемого природного газа.

Если при испытании на чистоту смеси неона и гелия присутствует еще и водород, то при значительных его количествах газ смешивается с кислородом, и водород сжигается в палладиевой трубке *H* в печи *J*, а избыток кислорода поглощается в трубке с углем *F*. Кислород может быть получен нагреванием трубочки, наполненной перманганатом калия, припаянной к аппара-

---

[1] О спектрах гелия, неона и получаемой из воздуха смеси неона и гелия см. упомянутую работу Paneth и Peters'a.

ту, или вводится в аппарат из изолированного от воздуха электролизера.[1] Путем пробного опыта было установлено, что при коротком и умеренном нагревании трубок, содержащих перманганат, в аппарат через горячее стекло не диффундирует заметного количества гелия из атмосферы. Если обнаруженное спектроскопически количество водорода очень мало, он сам по себе исчезает при продолжительном действии спектральной трубки (Clean-up-Effekt).

Таким образом находят наряду с общим количеством благородных газов количество неона и гелия, а затем путем вычитания из общего содержания благородных газов можно вычислить количество аргона. Для проверки можно затем определить аргон и прямым способом. С этой целью неон и гелий после измерения сполна выкачивают, трубку *E*, содержащую уголь, открывают, и выходящий аргон с небольшим количеством криптона и ксенона измеряется тем же способом в Мак-Леоде *A*.

Как видно из приведенного описания, необходимо знать объемные соотношения отдельных частей аппарата. Их определение лучше всего производить путем приплавления к аппарату колбы, объем которой точно определен взвешиванием с водой, и последующего измерения объема обычным способом.[2]

Особое внимание следует обратить на то, что нашим методом можно испытывать на гелий и такие природные газы, которые сильно загрязнены воздухом, что получается при неудачном взятии пробы или при употреблении бутылей с плохо притертыми кранами. Подобное загрязнение воздухом узнается по высокому содержанию аргона в газе, по которому может быть вычислено количество попавшего воздуха, и по появлению ярких неоновых линий в неоново-гелиевом спектре.[3]

Большею частью линии гелия выступают сильнее линий неона. В таком случае, при большой спектральной чувствительности гелия относительно малых сопровождающих его количеств неона, — содержание неона так мало, что им можно пренебречь; измеренный объем неона и гелия можно принять за объем гелия. Такое упрощение уже недопустимо при более сильном загрязнении природных газов воздухом, то есть гелия неоном. Количество неона может быть вычислено, так как, согласно нашим современным знаниям, отношение аргона к неону в природных

---

[1] См. Paneth u. Peters l. c., стр. 364 и сл.

[2] См., например, F. Kohlrausch. Lehrbuch der prakt. Physik, 14. 4 изд., стр. 86.

[3] В смеси неона и гелия в природных газах имеется весьма слабая неоновая линия 5852, тогда как желтая линия гелия 5876 большею частью очень яркая. Напротив, в смеси неона и гелия, получаемой из воздуха, при имеющихся при наших опытах условиях разрежения желтая неоновая линия 5852 весьма ярка, в то время как ж лтая гелиевая линия 5876 очень слабо видна, в лучшем случае как оранжевая неоновая линия 5945. Более подробно о сравнительной яркости неоновых и гелиевых линий см. в цитированной работе Панета и Петерса.

газах постоянно равно их отношению в воздухе.[1] Из содержания аргона, который при нашем методе определяется двойным способом, можно вычислить содержание неона и вычитанием из суммы гелия и неона найти содержание гелия. Это имело место лишь один раз в произведенных нами анализах природных газов, а именно, в природном газе из Гейде (Heide) (в табл. 2, № 9), так как только здесь газ был сильно загрязнен воздухом, на что указывает высокое содержание аргона. При анализах рудничных газов, о которых говорится в конце этой статьи, должен быть избран именно этот путь для определения содержания гелия; он дал нам возможность даже при 97,5% воздуха определить содержание гелия в 2,5% метана.

Точность метода была проверена на анализах воздуха. Для содержания благородных газов в воздухе были получены значения, которые находятся в полном соответствии со значениями, полученными другими способами.

ТАБЛИЦА 1

Количество исследованного воздуха в *мл*	Аргон в %	Неон-гелий в %
26,8	—	0,0030
46,5	—	0,0024
51,6	0,93	—
76,5	0,93	—
78,8	—	0,0029
В среднем	0,93	0,0028

Для аргона принято значение 0,93%; значение же для суммы неона и гелия в литературе колеблется; Виганд [2] дает в последней работе—0,0026%

Результаты анализов природных газов даны в табл. 2 и расположены по убывающему содержанию гелия.

В нашем распоряжении были пробы природных газов из следующих местностей:

А. Германия

Ален в Вестфалии
Ашеберг около Мюнстера
Нейнгамме около Гамбурга
Оберг около Гановера

[1] Это постоянство особенно подчеркнули Мурё и Лепан.
[2] A. Wigand. Phys. Z. 17 (1916), 396.

ТАБЛИЦА 2

Природный газ	Количество исследован. газа в *мл*	Общее количество благородного газа в %	Гелий в %	Аргон по разн. общего колич. благ. газа гелия (неона) в %	Аргон (непосредственно) в %
1. Ален (Вестфалия)	1) 3,5 2) 4,8 3) 34,5 в средн.	0,275 0,270 0,260 0,268	0,191 0,196 0,189 **0,19**	0,083 0,074 0,071 0,078	— — — —
2. Ашеберг (около Мюнстера)	1) 7,2 2) 7,2 в средн.	0,089 0,090 0,090	0,075 0,076 **0,076**	0,014 0,014 0,014	0,020 0,021 0,021
3. Неуенгамме (около Гамбурга)	1) 24,7 2) 24,2 3) 6,0 4) 6,6 в средн.	0,048 0,047 0,052 0,051 0,05	0,016 0,015 0,017 0,017 **0,016**	0,032 0,032 0,035 0,036 0,034	0,034 0,034 0,045 0,039 0,037
4. Эгбель (Чехословакия)	1) 47,0 2) 23,7 в средн.	— 0,06 0,06	0,0051 0,0054 **0,0053**	— 0,054 0,054	0,060 0,050 0,055
5. Ратишковиц (Чехо-словакия)	1) 65,6 2) 47,7 в средн.	0,028 0,029 0,028	0,0038 0,0040 **0,0039**	0,024 0,025 0,024	0,025 0,026 0,026
6. Медиаш (Зибенбюрген)	1) 49,9 2) 51,1 3) 85,2 в средн.	— 0,025 0,027 0,026	0,0027 0,0029 0,0028 **0,0028**	— 0,022 0,024 0,023	0,025 0,022 0,024 0,023
7. Оберг (ок. Гановера)	1) 70,1 2) 70,3 в средн.	0,013 0,013 0,013	0,002 0,002 **0,002**	0,011 0,011 0,011	0,011 0,011 0,011
8. Буявис (Кроация)	1) 13,2 2) 62,7 в средн.	— — —	0,0016 0,0015 **0,0016**	— — —	0,089 0,099 0,94
9. Гейде (Гольштейн)	1) 49,7	—	**0,001**	—	0,485
10. Гединг (Чехословакия)	1) 60,2 1) 61,3 в средн.	0,006 0,006 0,006	0,00037 0,00036 **0,00037**	0,0056 0,0056 0,0056	0,0058 0,0051 0,0054

Гейде в Голштинии; газ происходит из нефтеносных меловых отложений.

О геологической характеристике и дебите источников Алена, Ашеберга и Оберга см. ниже. О газовом источнике в Нейнгамме уже неоднократно сообщалось. [1]

Б. Другие страны.

Эгбель (Чехословакия); газ взят из глубины 150 *м*. Верхнетретичная геологическая формация.

Ратишковиц (Чехословакия); газ выходит из глубины 300 *м*. Нижне-третичная геологическая формация.

Гёдинг (Годонин. Чехословакия); газ происходит из нефтеносного пласта, который лежит на глубине 123 *м*.

Буявис (Bujavice, Кроация).

Медиаш (Зибенбюрген); нам подробно ничего неизвестно о геологической характеристике последних двух источников.

Исследованные нами не немецкие источники содержат, как видно из табл. 2, гелия меньше 0,006%, а поэтому не может быть вопроса об их использовании, между тем в двух немецких источниках газа (Ален и Ашеберг) мы нашли содержание гелия близкое к американским технически используемым источникам.

Один из нас (Петерс) осмотрел выходы газа на местах, чтобы определить дебит и взять пробы из обоих источников. Самый богатый по содержанию гелия—это источник в Алене: в нем 0,19%, и он в 10 раз превышает источник в Нейнгамме, так что может быть речь о его практическом использовании. Газ выходит наружу у Алена (в Вестфалии) в русле реки Верзе и уже в течение многих лет в определенном месте (диаметром в 80 *см*) приводит воду в бурное движение. [2] Все же количество истекающего газа не велико и составляет в лучшем случае 40 $м^3$ в день. Источник находится на участке угольных копей Вестфалии, южнее выработок. На соседних участках, на расстоянии 500 *м*, почти на прямой линии находятся еще некоторые выходы этого газа, что очень вредно отражается на урожайности полей. Вследствие незначительных абсолютных количеств гелия не может быть и речи об устройстве установки для его добычи на месте, транспортирование же природного газа на места, где уже существуют такие установки, — обошлось бы еще дороже. Источник происходит из вестфальского карбона и находится, повидимому, в связи с лежащими под ним угольными копями; ниже будет сообщено об исследованиях, произведенных для решения этого вопроса.

---

[1] E. Czako, l. c., A. Voller и B. Walter, l. c., W. Holthusen. Gas und Wasserfach **65** (1922), 161 и 179; C. A. Heiland. Geolog. Archiv. **3** (1924), 205.

[2] Ср. описание газов источника сделанное Вегнером (Th. Wegner. Glückauf **1924** № 30/31, стр. 5). Такой же вид имел источник еще в октябре 1926 г. При недавнем посещении (июль 1928) выход газа из воды при очень низком уровне воды р. Верзы был очень слаб, предположительно 500 *л* в день против 40 000 *л* в октябре 1926 г.

Источник в Ашеберге был пробуравлен в 1904 г. на глубине 920 *м* и с большой силой выбросил тогда тяжелые буровые штанги, длиной в 30 *м*. Газ воспламенился, и вышка сгорела. Источник до 1917 года был недостаточно закрыт, и газ выделялся без пользы. Тогда были опущены буровые трубы, и источник был соединен с помощью 2-х километровой проводки с газовой проводкой Мюнстера. Источник находится под давлением в 35 атмосфер; газ имеет теплопроизводительность 9000 калорий, но в настоящее время не используется. Количество выделяющегося газа в два раза больше, чем в Алене, содержание же гелия почти вдвое меньше, так что здесь получается приблизительно тот же дебит, как и в Алене. Этот газ также происходит из карбона и находится в связи с угольными месторождениями.

Совсем другого рода природный газ находится вблизи Ганновера. В Оберге три года тому назад найдена нефть на глубине 260 *м*, из которой кипячением можно получить указанный в таблице природный газ. Газ происходит из коричневой, песчаной юры и используется буровым обществом для топки парового котла.

В таблице 3 сравнивается производительность четырех самых богатых гелиевых немецких источников с некоторыми заграничными.

ТАБЛИЦА 3

	Гелий в %	Газ $м^3$/день	Гелий $м^3$/день
Ален	0,19	41[1]	0,08
Ашеберг	0,076	72[2]	0,06
Нейенгамме	0,016	3 500[3]	0,56
Оберг	0,002	200[4]	0,004
Форс Уорс (Арканзас)	0,9	максим. 70 000	600
В 1918 фактически добыто	—	—	400
Петролия (Техас)	0,9	425 000	3 800
Кальгари (Альберта, Канада)	0,33	330 000	1 100
Минамиакита (Япония)	0,002	72 200	1,4
Энума (Япония)	0,31	1,2	0,004

Сразу становится очевидным, что содержание гелия немецких источников ниже американских на несколько десятых процента. В Северной Америке можно в течение нескольких дней получить количество гелия, необходимое для наполнения дирижабля, равного по величине „Графу Цеппелину“ (105 000 $м^3$), в то время

[1] Измерение вестфальской поисковой партии, октябрь 1926 г.
[2] По сообщению Управлению Городскими Предприятиями Мюнстера.
[3] В 1925 г. О прежнем большом дебите см. у B. Holthusen'a l. c.,
[4] По нашему измерению (октябрь 1926 г.).

как для получения этого количества из всех четырех немецких источников потребуется 400 лет.

Кроме Соединенных Штатов и Канады, повидимому, нигде не встречается на нашей Земле содержание гелия в природных газах в количестве, приближающемся к американскому. В Японии исследовано более 150 источников, из которых самые богатые гелием приведены в табл. 3. Японские источники, подобно немецким, не могут быть использованы, так как высокопроцентные по содержанию гелия малы по дебиту, а богатые по дебиту—бедны по содержанию гелием.

Для научных целей можно было бы всегда добыть достаточное количество гелия из немецких источников, если бы не было удобнее получать его из радиоактивных минералов. Дешевле всего доставлять гелий из Соединенных Штатов, но там существует запрещение на вывоз. Цена кубического метра в 1925 году была в США 3 доллара; теперь она еще ниже на одну десятую.

Мы не находим явной зависимости между содержанием гелия в природных газах и их химическим составом. В табл. 4 представлены для сравнения анализы двух самых богатых немецких источников с иностранными источниками.

ТАБЛИЦА 4

	Ашеберг (Вестфалия)	Ален (Вестфалия)	Грант Каунти США	Сида, Хигасима-сутумурафильд (Япония)	Низиму райама Сагаематифильд (Япония)	Декстер (Канзас) США
CH_4 и т. д.	94,10	92,20	93,00	93 58	0,00	15,26
CO_2	0,00	0,4	0,73	0,47	0,74	0,00
O_2	0,00	0,7	0,00	0,21	0,00	0,2
N_2	1,5	6,7	6,66	5,71	99,26	82,70
A	0,014	0,08	—	—	—	—
He	0,076	0,19	0,17	0,007	0,2	1,84

В то время как в японских источниках намечается приближенная пропорциональность между содержанием гелия и азота,[1] в американских и немецких источниках это не так очевидно. В них состав гелийсодержащих газов колеблется в больших пределах — от совсем чистого азота до совсем чистого метана.

Из большого количества американских гелийсодержащих источников мы выбрали и поместили в табл. 4 источники Грант Каунти, так как их состав почти такой же, как и в Алене. В противоположность этому японский источник Сида (Sida) содержит минимальные количества гелия, хотя остальные его составные части входят в тех же соотношениях. В то время, как первые

[1] См. Kano и Yamaguti. L. c.

четыре источника в нашей таблице являются почти чистыми метановыми источниками, два последних — один из Японии, другой из Америки, оба с высоким содержанием гелия — представляют собой примеры типичных азотсодержащих источников.

Что касается возможности нахождения в Германии еще богатых гелием источников, то эта возможность хотя и имеется, но мало вероятно, чтоб можно было бы найти источники одновременно и с высоким содержанием гелия и с высоким дебитом, тем более, что и в Южной Америке газовые источники с высоким дебитом ограничены относительно небольшой областью, а в Японии источники с количеством гелия, заслуживающим внимания, находятся лишь на Формозе.

Естественно было бы очень полезно, если бы при поисках источников, богатых гелием, можно было бы руководствоваться какими-либо геологическими отправными точками. Насколько известно, не существует зависимости между радиоактивностью газосодержащих геологических пластов и содержанием гелия в природных газах. Такую зависимость можно было бы ожидать только, если бы гелий был обязан своим происхождением протекающим в настоящее время радиоактивным процессам распада, но количества гелия чересчур велики по сравнению с содержанием радиоактивных веществ в горных породах. Речь идет о так называемом „ископаемом гелии", который на протяжении долгих промежутков времени возникал на неизвестной глубине из радиоактивных пород и в силу геологических причин не мог проникнуть в атмосферу. [1] Ближайшие условия для накопления гелия нам еще неизвестны, — вследствие этого мы до сих пор и не можем предсказать содержания гелия в природных газах ни на основании геологических знаний, ни опираясь на обыкновенный химический анализ. Остается пока единственный способ — это непосредственное определение содержания гелия в большом количестве источников природного газа. [2]

Для геологического объяснения месторождений гелия нам было бы интересно выяснить вопрос о том, насколько глубоко от поверхности залегает содержащий гелий метан, выделяющийся из источников. Как раз в Алене условия для такого рода исследований особенно благоприятны, так как выход газа находится в реке Верзе над глубоким угольным рудником (угольные копи Вестфалии). Во всяком случае, по сообщению Правления рудника, выходы метана в этом руднике очень редки. Так как, кроме того, делается все возможное для устранения накопления метана,

---

[1] Одновременное появление гелия и природного газа делает возможным предположение, что нефтяной пласт образует как бы запорный слой против улетучивания гелия (См S. C. Lind. Proc. Nat. Acad. Washington, **11** (1925)., 772).

[2] Не для практических целей, а так как это представляет интерес с точки зрения радиологии и геологии, мы будем также и в будущем производить такие исследования и просим коллег при случае присылать нам пробы природных газов.

то только случайно можно получить рудничный газ с содержанием метана.

Мы можем сообщить о трех анализах рудничного газа из окрестностей Алена. Первая проба происходила из южной выработанной штольни угольных копей Вестфалии, глубиной в 1035 *м*, которая теперь углубляется почти под выходом газа в русле Верзе.[1] Здесь воздух был несколько обогащен в одном месте метаном, что можно было узнать с помощью лампы Дэви, если держать ее у потолка штольни. Наши анализы одной из взятых здесь проб газа дали следующие результаты: 2,5% метана и 0,0032% гелия (за вычетом гелия из 97,5% воздуха), т. е. перечисляя на метан, в круглых цифрах — 0,13% гелия. Вследствие незначительного содержания метана анализ, естественно, не очень точен, однако, можно уже из него видеть, что отношение метана к гелию на глубине 1000 *м* под Верзе подобно отношению в газовом источнике у Алена.

ТАБЛИЦА 5

Проба	Дата	Процентный состав газа						$\frac{100\,He}{CH_4}$
		O_2	CH_4	N_2	Ar	$Ne-He$	He	
Газовый источник на Верзе	1923[2]	0,7	92,2	6,7	—	—	—	—
	X. 1926	—	—	—	0,08	0,19	0,19	
	VII. 1928	0,5	91,5	7,7	0,14	0,184	0,184	0,20
Южн. штольн. глубиной 1035 *м*	VII. 1928	20,3	2,5	76,2	1,0	0,0058	0,0032	0,13
Северная штольня, глубиной 960 *м*	VII. 1928	20,78	0,1	78,2	0,9	0,0025	?	?
		17,53	16,1	65,71	0,64	0,016	0,014	0,09
		1	2	3	4	5	6	7

Две другие пробы были из северной штольни рудничного поля с глубины в 960 *м*. Одна из взятых здесь проб практически была чистым воздухом, лишь с 0,1% метана; при столь незначительном содержании метана определение избытка гелия над неон-гелием из воздуха уже невозможно и с помощью на-

[1] Следует упомянуть, что эта штольня—одна из наиболее глубоких в каменноугольной промышленности.

[2] Анализ по Th. Wegner'y loc. cit.

шего метода (граница лежит приблизительно при 1% метана наряду с 99% воздуха). Вторая присланная нам проба из этой же штольни содержала, напротив, относительно много метана. Мы нашли в ней 16,1% метана и 0,014% гелия (за вычетом гелия, происходящего из 83,9% воздуха).[1] Таким образом, перечислив на метан, получаем 0,09% гелия, — величину, близко стоящую к найденной в южной штольне.

В таблице 5 мы сопоставили результаты трех анализов рудничного газа с анализом газа из Верзе. Относительно значения отдельных столбцов таблицы и способа вычисления можно заметить следующее. Кислород в столбце 1 определен путем абсорбции пирогаллолом, содержание метана в столбце 2 — путем взрыва с кислородом.[2] Азот в столбце 3 определен как остаток газа за вычетом общей суммы благородных газов. Аргон (столбец 4) найден, как разность между суммой благородных газов и суммой неон-гелий. Значение неон-гелий в столбце 5 найдено непосредственным измерением после абсорбции аргона. Если из этого вычесть то количество неон-гелия, которое соответствует аргону в столбце 4 по их соотношению в воздухе, то получим процентное содержание гелия, происходящего из природного газа. Это значение дано в столбце 6. Наконец, в столбце 7 — значение гелия, вычисленное в процентах от метана, содержащегося в пробе.

Из последнего столбца таблицы 5 можно сделать вывод, что метан, происходящий с глубин 1035 и 960 *м* взятый в первом случае точно из под источника Верзе, во втором — на 500 *м* севернее, обнаруживает содержание гелия на половину меньше, чем в метане с р. Верзе. Это доказывает, что уже здесь имело место смешение гелия и метана. Однако, более точный геологический процесс еще не совсем ясен, так как на этой глубине содержание гелия составляет лишь половину его содержания на поверхности земли. Возможно, что более богатый гелием метан перед вступлением в рудник разжижается более бедным гелием метаном; или находящийся на глубине более бедный гелием метан на

---

[1] Уже спектроскопическое испытание этой пробы на неон и гелий показало, что в ней содержится гелия больше, чем то отвечает отношению в воздухе; наоборот, при пробе из южной штольни спектроскопически нельзя было обнаружить ни малейшего указания на обогащение гелием, — эта спектроскопическая нечувствительность неона по отношению к гелию хорошо известна, тем не менее избыток гелия можно было вычислить.

[2] В пробах рудничных газов можно довольно точно вычислить содержание метана или природного газа по содержанию кислорода. Для этого следует найденное процентное содержание кислорода вычесть из 20,8 (содержание кислорода в воздухе) и полученную разность (=недостающему кислороду) перечислить на недостающий воздух. Например, рудничный газ из южной штольни, по нашему анализу, содержит 20,3% кислорода, т. е. на 0,5% меньше, чем воздух; это соответствует $\frac{0,5 \cdot 100}{20,8} = 2,4\%$ природного газа, что находится в хорошем соответствии с непосредственно найденным значением для метана — 2,5%.

пути к земной поверхности поглощает еще гелий; наконец, наиболее вероятным нам кажется, что на этом пути гелий относительно обогащается метаном, вследствие большей своей скорости диффузии. [1] Самой собой разумеется, что чисто механический процесс может быть подкреплен химическим превращением или абсорбцией метана.

Насколько нам известно, подобные исследования об изменении содержания гелия в природных газах на одном и том же месте в зависимости от глубины еще не произведены. Мы намерены произвести анализы также и других рудничных газов из различных глубин на содержание гелия и метана, так как на этом пути можно ожидать некоторого выяснения вопроса.

На этом явлении основывается, быть может, применимое для северо-американских выходов природных газов правило, что возникающие в верхних геологических слоях „поверхностные" газы богаче гелием, чем „глубинные" газы (см. G. S. Rogers. L. c., стр. 23).

Ф. Панет

К вопросу о происхождении метеоритов[1]

На основании совместных опытов с В. Д. Урри и В. Кек

(Zeitschrift für Elektrochemie, 1930, № 9, стр. 728)

При попытках выяснить на основании соответственной литературы сущность современных воззрений на происхождение метеоритов почти всегда встречаем указание, что в отличие от метеоров или падающих звезд, метеориты происходят не из нашей солнечной системы, но являются вестниками отдаленного мира неподвижных звезд.[2] Это утверждение опирается на единственный аргумент астрономического характера: вычисление орбит метеоритов привело к гиперболическим гелиоцентрическим скоростям. В противоречии с этим стоит то доминирующее впечатление, которое получается при рассмотрении вещественного состава метеоритов, — поразительно большое сходство с составом нашей Земли. На это указывали уже Добре[3] Зюс[4] и Чермак[5] и в последние годы особенно Гольдшмидт[6] и Тамман,[7] исследования которых я предполагаю известными.

Это сходство обычно объясняется тем, что вещественный состав вселенной даже для самых отдаленных неподвижных звезд не отличается существенно от состава нашей Земли. Не желая оспаривать возможности такой точки зрения, я хочу сегодня обратить ваше внимание на некоторые факты химического и радиоактивного характера, которые, по моему мнению,

---

[1] Перевод В. А. Унковской.

[2] Newcomb-Engelmann, Populäre Astronomie, изд. v. H. Ludendorff'a (Engelmann, Leipzig, 1922), стр. 512. Также R. Schwinner (Gerlands Beiträge zur Geophysik, **16**, 195 (1927). Сомнение в правильности этого воззрения ныне чаще встречается у английских и американских, чем у немецких авторов; так, например, у G. T. Prior'a (Guide to the Collection of the Meteorites, British Museum, London 1926 и у A R. Hinks [The Nineteenth Century, **104**, 361 (1928)]. В Германии на принадлежность метеоритов к солнечной системе много лет тому назад указывал Виктор Гольдшмидт [Ann. Naturphilosophie, 5, 51 (1906). См. также N. Salomon, Grundzüge der Geologie (Schweizerbertsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1922) I, стр. 49.

[3] A. Daubrée. Compt. Rend. **62**, 369 (1866).

[4] E. Suess. Das Antlitz der Erde III/2 (Wien 1909), стр. 625 и сл., 650, 699.

[5] G. Tschermak. Sitzungsber. Acad. der Wissenschaft. Wien, **116**. Abt. IIa, 1407, 1411, (1907).

[6] V. M. Goldschmidt. Ztschr. Elektrochem. **28**, 411 (1922). Naturwissenschaften 10, 918 (1922).

[7] G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **131**, 96 (1923); **134**, 269 (1924).

трудно объяснить, если отнести происхождение метеоритов не к нашей солнечной системе. Ниже будет разъяснено, почему следует отрешиться от астрономического аргумента о гиперболических орбитах, если встать на вышеуказанную точку зрения.

Первый — уже несколько лет тому назад известный факт, трудно вяжущийся со звездным происхождением метеоритов, — это постоянство эквивалентных весов железа, никкеля, кремния и хлора, независимо от того, происходят ли эти „смешанные элементы“ из вещества Земли или из метеоритов. В том, что, по данным спектрального анализа, в неподвижных звездах встречаются те же химические элементы, что и на нашей Земле, и вероятно даже приблизительно в том же количественном соотношении,[1] — с точки зрения современной теории нет ничего удивительного. Число возможных элементов определяется рядом порядковых чисел, и законы устойчивости атомных ядер, от которых зависит частота элементов, во всяком случае, будут одни и те же для всей вселенной. Но это еще не объясняет, почему отношение различных родов атомов одного и того же элемента в смеси будет точно одно и то же независимо от того, происходит ли этот элемент из солнца или из другой неподвижной звезды. Потому что, если принять, что химические элементы в различных областях вселенной возникли независимо друг от друга, а это предположение, повидимому, является обязательным на основании астрофизических данных, — то прежде всего нет никакого основания считать, что независимо от места и времени возникновения соотношение различных изотопов в данной пробе элемента всегда будет одно и то же; мы ведь знаем, что на нашей Земле наблюдаются смещения в отношении количеств изотопов в различных родах свинца, так же как мы наблюдаем минералы, в которых на нашей Земле происходило образование свинца. С другой стороны, легко уяснить постоянство средних атомных весов, если принять, что после возникновения химических элементов им была предоставлена возможность образования однородной смеси путем перемешивания в газообразном или жидком состоянии. Другими словами: трудно объяснимое при допущении звездного происхождения метеоритов постоянство отношения масс в смеси двух изотопов железа, никкеля и хрома и трех изотопов кремния, само собою разумеется, если допустить, что материя как земных горных пород, так и метеоритов происходит из одного и того же очага, а именно, нашего солнца.

Мы подошли к вопросу о том, совпадает ли момент затвердения метеоритов с моментом образования горных пород. Согласно распространенным ныне космогоническим воззрениям, планеты отделились от солнца в круглых цифрах $3 \cdot 10^9$ лет тому назад.

---

[1] C. H. Payne. Stellar Atmospheres, Cambridge. 1925.

Возраст же самого солнца точно так же, как других неподвижных звезд, должен быть гораздо выше, а именно, достигать от 10^{12} до 10^{13} лет. Если определение возраста метеоритов дает значение выше, чем $3 \cdot 10^9$ лет, то их нельзя связывать с возникновением планетной системы, тогда как совпадение даты затвердевания метеоритов с возрастом планетной системы можно рассматривать, как подтверждение их планетарного происхождения.

Исходя из этих соображений, мы уже много лет тому назад начали определять возраст метеоритов по „гелиевому методу", и два года тому назад на „Бунзеновской" конференции в Мюнхене я привел четыре значения.[1] С тех пор совместно с моими сотрудниками я распространил исследование на большое число метеоритов и во многих отношениях усовершенствовал методику. Прежде всего мы развили ее в том направлении, что мы определяем не только гелий, но и содержание самого радия и при том в том же образце метеорита. Поступать так необходимо потому, что некоторые метеориты не вполне химически однородны, и поэтому сопоставление полученных из различных образцов значений гелия и радия может привести к ошибочным значениям для возраста. Далее мы несколько усовершенствовали метод растворения метеоритов и улавливания гелия и перешли к тому, чтобы определения гелия производить не с ртутным манометром, но с манометром с нагревательной проволокой по Пирани-Штерн. С помощью этого аппарата мы могли определить $5 \cdot 10^{-7}$ *см*³ гелия с точностью до 2%. Так как количества гелия, которые мы должны измерять, лежат в пределах порядка величин от 10^{-6} до 10^{-5} *мл*, то этой точности совершенно достаточно до тех пор, пока не представится возможным существенно повысить точность определения содержания радия. При той методике, которой мы располагали до сих пор, мы могли измерить 10^{-13} *г* радия с точностью приблизительно до 20%; так как весовые количества метеоритов, которые были взяты для исследования, содержали в среднем только $2 \cdot 10^{-13}$ *г* радия, то наши определения возраста могут пока претендовать только на точность около 10%.

Более подробные сведения о методике определения радия и гелия будут опубликованы в другом месте; здесь мы удовольствуемся обсуждением полученных до сих пор результатов. Они видны из таблицы 1.

В таблице метеориты помещены в порядке возрастающего содержания гелия. Для полноты мы поместили также три ранее сообщенных определения возраста, для которых мы сами определили только содержание гелия, а не радия, и шесть определений гелия, для которых вообще еще не имеем значений радия. Содержание гелия само по себе не безынтересно для науки

[1] Ztschr. Elektrochem. 34, 645 (1928).

ТАБЛИЦА 1

Название метеоритов	Вид	Гелий на 1 *г* в 10^{-6} *мл*	Радий на 1 *г* в 10^{-14} *г*	Возраст в миллионах лет
Савик (Savik)	*Om*	0,0002	0,2	*
		0,0002	0,4	*
Мукероп, ферма Гоамус (Farm Goamus)	*Om*	0,43	1,3	100*
Мукероп, ферма Грендорн (Farm Grendorn)	*Of*	0,49	—	—
Левенфлюсс (Löwenfluss)	*Of*	0,47	—	—
Зелесген (Seeläsgen)	*Ogg*	2,0	4,9	120
Сан Джулиао де Морейра (San Juliao de Moreira)	*Ogg*	2,0	—	—
Сан Мартен Чили (San Martin Chile)	—	2,13	1,4	420*
Санта Роза Колумбия	*Ob*	3,02	—	—
Эль Инка (El Inca Tamarugal)	*Om*	4,0	2,0	550*
Августиновка	*Off*	5,21	—	—
Толюка (Tolucca)	*Om*	5,82	17	100*
Ариспе (Arispe)	*Ogg*	7,22	1,3	1 500*
Маунт Джой (Mount Joy)	*Ogg*	9,7	4,7	570
Н. Гуреима (N. Goureyma)	*Ob*	13,91	2,9	1 250*
Коке Ко (Cocke Co), Козбис Крик (Cosby's Creek)	*Og*	14	4,0	930
Грашина (Hraschina)	*Om*	14,9	2,6	1 450*
Сакраменто (Sacramento Mts)	*Om*	15,03	2,5	1 550*
Кро Крик (Crow Creek)	*Og*	17,35	—	—
Стаунтон Ко, масса III (Masse III)	*Om*	18,82	2,1	2 150*
Стаунтон Ко, масса V (Masse V)	*Om*	18,92	2,4	2 000*
Индепенденс Ко	*Om*	19,28	4,1	1 200*
Бурлингтон Ко	*Om*	19,31	3,6	1 400*
Нельсон Ко	*Ogg*	20	1,8	2 600*
Тсунда (Thunda)	*Om*	28,57	2,3	2 800*
Маун Айлифф (Ayliff)	*Og*	35,81	2,8	2 900*
	Og	35,96	3,2	2 600*

о метеоритах, так как оно для метеоритов различного происхождения колеблется в очень широких пределах и может, наряду с другими признаками, служить для доказательства принадлежности упавших отдельно кусков к одному и тому же метеориту (надо обратить внимание, например, в таблице, на постоянство значений гелия обоих масс Стаунтона и трех южноафриканских метеоритов—Мукероп, ферма Гоамус, Мукероп, ферма Грендорн, и Левенфлюсс. Метеорит Савик, единственный, в котором как содержание гелия, так и содержание радия столь ненормально мало, что мы не могли его количественно определить, был также включен в таблицу. В последнем столбце таблицы стоят вычисленные по обычной формуле значения для возрастов метеоритов:[1] те результаты, которые опирались на определение радия и гелия в одной и той же пробе метеоритов, обозначены звездоч-

[1] См. Ztschr. Elektrochem. **34**, 650 (1928).

кой. Прежде всего бросается в глаза, что многие значения возраста выше, чем они до сих пор определялись при каком бы то ни было применении радиоактивного метода определения возраста. Самые высокие цифры, полученные для земных горных пород по методу свинца, равняются 1600 миллионов лет,[1] а по гелиевому методу даже только 570 миллионов лет.[2] Из нашей же таблицы видно, что четыре из исследованных метеоритов обладают возрастом от 2000 до 2900 миллионов лет. Но и этот возраст, и мы желали ли бы это особенно подчеркнуть, не больше, чем тот, который приписывается нашей системе ($3 \cdot 10^9$ лет).[3]

При критическом обсуждении в специальной литературе полученных нами до сих пор результатов почти всегда подчеркивалось, что они представляют собой минимальные значения, так как дело идет о применении гелиевого метода. Поэтому я хочу сейчас еще раз подчеркнуть, как я это уже делал в своей речи два года тому назад, что я считаю такие возражения против наших данных неправильными. Нельзя не обратить внимания на то, что недоверие к гелиевому методу проистекает из тех опытов, которые относились к определению гелия в минералах, но не в массивных металлах, как при наших опытах. Я уже раньше указывал на то, что, согласно нашим опытам, гелий так прочно заключен в метеоритном железе, что его нельзя выделить из последнего даже нагреванием; в противоположность этому, со времени опытов Стретта известно, что содержащие гелий минералы уже при простом измельчении в порошок теряют значительную часть гелия. Мы поставили специальные опыты, чтобы точно узнать количества возможных потерь гелия из железных метеоритов. Для этой цели мы нагревали образцы самых богатых гелием метеоритов, а именно Тсунда и Маунт Айлифф, при температурах, которые скачками повышались до 1000° через каждые три часа и при этом установили, что при высоких температурах — в противоположность поведению минералов — выделение гелия не возрастает, но что незначительная часть гелия, который выделяется приблизительно до 700°, не обнаруживает заметного увеличения также и при нагревании до 1000°. Это хорошо видно из кривых выделения гелия (см. рис. 3 предыдущей статьи, стр. 165);[4] уменьшение гелия приближается к предельному значению, которое и при этих исключительно богатых гелием метеоритах все же лежит ниже 5% содержания гелия, тогда как минералы при нагревании на 1000°, как правило, практически отдают весь гелий. Согласно этому, повидимому, потеря гелия

---

[1] O. Hahn. Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? (Springer, Berlin 1926, стр. 17).

[2] Там же, стр. 13.

[3] Исследование будет продолжаться для установления, — имеются ли железные метеориты, возраст которых превосходит эту границу.

[4] Автор сылается на свою статью: Содержание гелия в природных газах, помещенную в этом же сборнике (стр. 167—183).

в железных метеоритах происходит только с поверхности,—воззрение, которое подтверждается еще тем обстоятельством, что опилки Маунт Айлифа при нагревании могут выделять несколько большее количество гелия, чем сплошные куски того же метеорита (см. верхнюю кривую того же рис. 3).

Эти данные находятся в полном согласии с установленным нами в другом случае фактом, что родственный железу металл, палладий, даже при яркокрасном калении абсолютно „не прозрачен" для гелия.[1] Дальнейшее доказательство, что при нагревании гелий может быть выделен из железных метеоритов лишь весьма несовершенно, мы можем заимствовать из литературы. Стреттом уже испытан метеорит Стаунтон на содержание в нем гелия. Стретт применил, однако, только метод нагревания, а не растворения, как это сделали мы, и нашел соответственно этому — после двух часов нагревания до яркокрасного каления — меньше, чем двенадцатую часть фактического содержания гелия в метеорите.[2] Следует упомянуть еще, что мы получили пробу метеорита Тсунда из Британского Музея в Лондоне в виде опилок, которые вероятно лежали там большое количество лет, а в нашей лаборатории пролежали на открытом воздухе еще два года. Тем не менее содержание в них гелия было практически идентично с определенным из сплошного куска метеорита из Тсунды. После всего этого я считаю возможным утверждать, что найденные нами значения для возраста не представляют минимальных чисел, но с упомянутым выше приближением в 10%[3] могут быть приняты за правильные.

Самое простое объяснение того, что предел в $3 \cdot 10^9$ лет, принятый для возникновения солнечной системы, не превзойден до сих пор ни одним из изученных до сих пор метеоритов, снова приводит к предположению, что метеориты генетически связаны с возникновением планетной системы, а не вестники отдаленных неподвижных звездных миров.

В заключение нам кажется необходимым еще кратко обсудить, допустимо ли такое предположение на основании современных астрофизических воззрений. Прежде всего нужно заметить, что принадлежность метеоритов к солнечной системе уже многократно подчеркивалась, т. е. ни в коем случае не может быть рассматриваема, как новая гипотеза. Точно также обосновано утверждение американского исследователя метеоритов Оливье,[4] что в настоящее время уже трудно высказать какое-либо оригинальное мнение о происхождении метеоритов, так как раз-

---

[1] Ztschr. physikal. Chem. **1**, 253 (1928).

[2] R. J. Strutt. Proc. Roy. Soc. A **80**, 572 (1908).

[3] Влияние возможного присутствия тория уже обсуждалось в моем более раннем сообщении (loc. cit. стр, 647 и 651). Оно сказалось бы на повышении значений для возраста приблизительно на 10%.

[4] Charles P. Olivier. Meteors (Williams and Wilkins Company. Baltimore 1923), стр. 263.

личными исследователями в различное время это происхождение уже связывалось со всеми возможными небесными телами (с солнцем, землей, луной, планетами, кометами и неподвижными звездами). Наша работа может служить только для того, чтобы снова и еще сильнее подчеркнуть гипотезу планетарного происхождения, которая в последнее время, по крайней мере в Германии, слишком уже отошла на задний план.

Уже простое наблюдение показывает, что метеориты являются частями небесных тел большого размера, которые были разрушены; об этом свидетельствует вид каменных обломков палласитов,[1] погруженных в явно позднее застывшую железную массу, а также микроскопическое исследование хондритов, связанных с цементной массой.[2] В пользу подобного предположения о происхождении метеоритов, — как обломков уже затвердевших небесных тел,—можно привести вычисления Джинса, который показал, что такие маленькие небесные тела вследствие слишком низких значений силы тяжести вообще никогда не могли возникнуть в газообразном состоянии, но лишь как обломки твердого тела.[3] Такие обломки и случаи их образования известны в нашей солнечной системе в самом разнообразном виде; астероиды рассматривают как обломки планет, циркулировавших раньше между Марсом и Сатурном; кольцо Сатурна считается возникшим от разрушения самого близкого спутника Сатурна. Астрофизикам удалось также показать, что такие разрушения твердых небесных тел могли возникнуть не только в результате столкновений,—которые, как предполагают, представляют явление очень редкое, что тут действовали не вулканические силы,[4] которые должны были бы быть чрезвычайной мощности, а также и не вулканические силы в модернизированной форме радиоактивного разогревания небесных тел,[5] но, что вероятнее всего, уничтожение вызывали обычные силы притяжения других небесных тел. Материнская планета астероидов должна была быть уничтожена силой притяжения Юпитера, самый близкий спутник Сатурна должен был быть разрушен самим Сатурном.[6] Однако, астероиды и составные части кольца Сатурна являются вероятно не единственными мировыми телами такого малого порядка величин; чисто теоретически и без всякого отношения к проблеме

---

[1] George P. Merill. Proceedings of the United States National Museum **73**, Art. 21. 1 (1928); приведена более ранняя литература.

[2] O. C. Farrington. Meteorits (Chicago 1915) стр. 105. Здесь также обсуждаются различные толкования о происхождении метеоритов; см также M. Cohen. Meteoritenkunde, вып. II (Schweizerbartsche Verlagshandlung, Stuttgart (1903), стр. 50 и сл.

[3] J. H. Jeans. Astronomy and Cosmogony (University Press, Cambridge 1929), стр. 407. The Universe around us (там же 1929, стр. 241).

[4] См., например, B. Th. F. Tyerman. The Origin of Meteors (Slatter a. Rose, Oxford 1887, стр. 17).

[5] H. Jeffreys. The Earth (University Press, Cambridge 1929, стр. 62).

[6] J. H. Jeans. The Universe around us (University Press, Cambridge 1929. стр. 244 и сл.).

метеоритов Джефрей допускал возможность, что подобно нашей луне, оторванной от земной массы, многие небольшие обломки полузастывшей планеты могли быть оторваны другим небесным телом, после чего они стали кружиться в виде самостоятельных составных частей в солнечной системе и могли снова попасть в область притяжения или той планеты, которой они обязаны своим происхождением, или же какой-либо другой. [1] Мы видим, что эта гипотеза дает возможность рассматривать метеориты просто, как отпрыски нашей Земли, которые были от нас оторваны и с течением времени снова к ней вернулись.

Мы не будем подробнее останавливаться на всех этих астрофизических гипотезах и рассматривать вопрос — возможно ли вместо планет считать кометы родиной метеоритов. [2] Даваемые здесь краткие указания на ход мыслей, принятый ныне астрофизиками, достаточны для наших целей, т. е. для того, чтобы показать, что с астрофизической точки зрения нельзя ждать противоречий с представлением о принадлежности метеоритов к солнечной системе.

Единственное веское возражение, которое, повидимому, остается против этой теории—это уже упомянутый астрономический аргумент. Но действительно ли доказано, что метеориты приходят к нам по гиперболическим орбитам и что поэтому их нельзя рассматривать, как принадлежащие к солнечной системе? Повидимому, в современной литературе достоверность этих выводов, которые опираются на авторитет вычислений исследователя Ф. Ниссля, [3] — переоценена. Я очень обязан директору Кенигсбергской обсерватории моему коллеге Пршибиллоку (Przybyllok) за его устную критику так называемых доказательств гиперболических орбит метеоритов. Согласно воззрению Пшибиллока, заключение Ниссля неправильно, так как вычисление орбит метеоритов, без исключения, основывается на очень ненадежных наблюдениях людей мало осведомленных, и если даже гиперболический характер орбиты, описываемой метеоритом в солнечной системе, и твердо установлен, все же совершенно еще

---

[1] H. Jeffreys. The Earth, loc. cit., стр 34. Подобные предположения для каменных метеоритов сделал уже W. H. Pickering, который, как это ни странно, для каменных метеоритов принимает совершенно другое происхождение, чем для железных метеоритов.

Это зависит от того, какое представление составить себе о строении комет и считать ли возможным, что уже в их голове происходило разделение на каменную и железную части. Этот вопрос имеет для нас меньшее значение, так как кометы ныне также рассматриваются, как составные части нашей солнечной системы. См. B. S. Oppenheim. Enzyklopedie der mathemat. Wissenschaften VI, 2 (Teubner-Leipzig 1922, стр. 897); H. N. Russel, R. S. Dugan и J. O. Stewart. Astronomy (Ginn and Company. Boston 1926, стр. 424).

[2] Хотя их космогоническое положение еще совершенно не ясно (H. Joffreys, loc. cit., 33).

[3] G. Niessl. Enzyklopedie der mathematischen Wissenschaften, VI, 2 (Teubner-Leipzig 1907), стр. 427. G. Hoffmeister и G. Nissl. Denkschr. d. Acad. d. Wissenschaft. Wien 100 (1925).

не доказано, что метеорит совершал этот путь всегда, потому что в аналогичном случае—при вычислении путей комет—всегда до сих пор оказывалось, что гиперболические скорости возникали только благодаря нарушениям внутри солнечной системы и что первоначально все до сих пор вычисленные кометы двигались по эллиптическим орбитам. Произвести такое же точное вычисление для метеоритов, как это проделано для комет, было бы бессмысленно, в виду полной недостоверности наблюдений.

Однако Пшибиллок полагает, что произвести такое вычисление Нисслю и его последователям было бы безусловно необходимо, прежде чем делать заключение, что метеориты несомненно не принадлежат нашей солнечной системе.

Мы можем поэтому полностью принять вышеупомянутые заключения химического и радиоактивного характера, не взирая на существующее ныне в литературе о метеоритах и основанное на не очень точных астрономических вычислениях убеждение о происхождении их из системы неподвижных звезд. Я считал бы, что следовало бы применить и другой астрономический аргумент в пользу принадлежности метеоритов к солнечной системе. Этот аргумент основывается на хорошо известном в литературе о метеоритах факте, который пока еще не может быть признан очень веским, — а именно, — на удивительном результате статистики времени падения метеоритов по часам дня (наблюдения относительно времени падения безусловно надежны, потому что здесь данные даже мало осведомленных в этой области лиц не грешат какой-либо заметной ошибкою). Ньютоном впервые был установлен факт, что подавляющее большинство всех метеоритов, падение которых наблюдалось, достигало нашей Земли между 12 и 24 часами.[1] Как показывает рис. 1, метеориты двигались вокруг солнца в прямом направлении (recht'äufig), так как между 12 и 24 часами только такие тела могли достигнуть Земли, которые следовали ее движению вокруг Солнца. Обратно, между 0 и 12 часами могли падать на Землю небесные тела, движущиеся как в прямом (когда их скорость меньше скорости Земли), так и в обратном направлении. Статистика времени падения поэтому

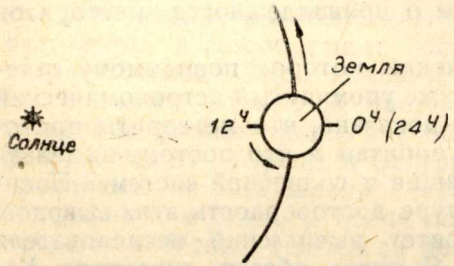


Рис. 1. Отношение времен падения метеоритов к их орбитам в солнечной системе.

[1] H. A. Newton. American Journal of Science 36, 1, (1888). Согласно новой сводке O. C. Farrington'a, Publications of the Field Museum of Natural History, Geological Series 3, 165, 183 (1910), известны 184 случая послеобеденного падения и только 89—предобеденного падения.

приводит к выводу, что большинство метеоритов двигаются в прямом направлении. [1] Такое отношение к направлению вращения планет вокруг солнца доказывает принадлежность их к солнечной системе; по отношению к вестникам с далеких звездных миров было бы понятно их преимущественное падение именно между 0 и 12 часами, так эти часы преобладают на передней части Земли, которой она как бы пересекает небесное пространство. В действительности же большая часть случаев падения метеоритов наблюдается в утреннее и вечернее время. [2]

Что статистика времени падения в современной литературе о метеоритах не оценивается, как аргумент в пользу их принадлежности к планетной системе, объясняется тем, что в согласии с Нисслем [3] и Пикерингом полагают, [4] что метеориты, двигающиеся навстречу Земле, совершенно уничтожаются вследствие сильного разогревания, вызванного их большой относительной скоростью движения в атмосфере. Однако, против такого толкования, по моему мнению, имеются очень веские возражения, так как, насколько нам теперь известно, при длящемся всего только несколько секунд полете метеоритов через земную атмосферу всегда только лишь внешняя оболочка разогревается до плавления и разбрызгивается; при бо́льшей начальной скорости расплавливалась бы, правда, и более толстая кора метеоритов, прежде чем была бы достигнута „точка торможения", но и в этом случае следует признать, что скорость при всех не слишком малых метеоритах аннулируется при незначительной процентной потере вещества, и они падают на нашу Землю подобно свободно падающим телам, как это и совпадает с вычислениями и фактическими наблюдениями хорошо зарегистрированных случаев падения. Следствием расплавления большого количества материи для этой группы метеоритов должно было бы быть особенно яркое свечение; поэтому они должны были бы обратить на себя особое внимание и легко быть найдены, что компенсировало бы невыгодную сторону уменьшения их массы. Конечно трудно сказать что-либо абсолютно бесспорное о допустимости или недопустимости принятия гипотезы о полном уничтожении. Но мне кажется, что здесь дело идет о несомненно гипотетическом допущении, которое сделано ad hoc, чтобы иметь возможность придерживаться космического происхождения метеоритов, и убедительность которого, во всяком случае, недостаточна для того, чтобы считать вышеупомянутую статистику часов падения за маловажный аргумент.

---

[1] Можно, даже не впадая в противоречие со сделанными доныне наблюдениями, принять, что все метеориты двигаются в прямом направлении, и те, которые падают на Землю между 0 и 12 часами, опережаются Землею.

[2] См. таблицу Olivier, loc. cit., стр. 182.

[3] См. Newcomb-Engelmann, loc. cit., стр. 513.

[4] W. H. Pickering, Popular Astronomy 18, 262, 264 (1910).

Наконец, в пользу принадлежности метеоритов к планетарной системе можно еще привести наблюдение, что некоторые месяцы—май и июнь—особенно богаты случаями падения метеоритов [1] и что Чермак сделал даже попытку доказать для некоторых родов метеоритов известные преимущественные дни падения в течение года, и ему действительно удалось предсказать падение метеорита определенной структуры, а именно, эвкрита. [2] Точно также, мне кажется, что потоки огненных шаров Ф. Нисля [3] только с крайним трудом можно сочетать с его космическими представлениями, тогда как их легко объяснить, если принять их принадлежность к солнечной системе.

Я хотел бы поэтому, принимая во внимание астрономические и астрофизические соображения, главным же образом—на основании химических и радиоактивных исследований над метеоритами, принять как наиболее вероятное следующее предположение: метеориты происходят из смеси элементов солнца, генетически они связаны с планетами, и самые старшие, которые сохранились без изменения, затвердели приблизительно в одно и то же время с нашей Землей.

---

[1] O. C. Farrington. Publications of the Field Museum of Natural History. Geological Series 3, 165, 181 (1910). W. H. Pickering. Popular Astronomy 18, 262, 266 (1910).

[2] G. Tschermak. Loc. cit.

[3] См. Newcomb-Engelmann. Loc. cit. стр. 515; C. Hoffmeister. Naturwissenschaften, 5, 620, 625 (1917).

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

От редактора 3
Ноддак И. и В. — Частота химических элементов. Перевод *Е. Костылевой* 5
Вернадский В. И. — Радиоактивность и новые проблемы геологии. Перев. *С. Цейтлин* 23
Гевеши Г. — Возраст элементов. Перев. *Ф. Старик* и *М. Ященко* . . . 40
Гевеши Г. — Геохимическая и космическая распространенность свинца. Перев. *Ф. Старик* и *М. Ященко* 59
Ноддак И. и В. — Геохимия рения. Перевод *Н. Тагеевой* 73
Гевеши Г., Химия и геохимия группы титана. Перевод *В. Щербины* . . 110
Гевеши Г., Е. Александер и К. Вюрстлин. — Распространенность элементов группы ванадия в изверженных породах. Перевод *В. Щербины* 124
Гевеши Г. и Ф. Таль Янцен — Содержание гафния в циркониевых минералах (I). Перевод *Е. Костылевой* 130
Гевеши Г. и Ф. Таль Янцен. — Содержание гафния в циркониевых минералах (II) 136
Гевеши Г., Е. Александер и К. Вюрстлин. — О количественном соотношении ниобия и тантала в титановых минералах. Перевод *С. Цейтлин* 141
Панет Ф. и Вм. Д. Урри. — О содержании гелия вжелезе и в аксессорных составных частях железных метеоритов, а также в земных металлах. Перевод *В. Унковской* 147
Панет Ф., Х. Гелен, К. Петерс. — О содержании гелия в природных газах. Перевод *Н. Тагеевой* и *Ф. Старик* 167
Панет Ф. — К вопросу о происхождении метеоритов. Перевод *В. Унковской* 184

СИБИРСКАЯ НАУЧНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Томский политехнический университет
13821000687210
Научно-техническая библиотека

Редактор *Е. И. Шур* Техред *Б. П. Спиро*
Сдано в набор 15/IV 35 г. Заказ № 2283 Бум. л. 6¼
Подписано к печати 14/XI 1935 г. Авт. л. 12½
Леноблгорлит № 26935 Количество печ. знаков в 1 бум. листе 96000
Формат бумаги 62×94 Тираж 3000

13*