

УДК 59(081)
ББК 26я44
В35

Составитель
академик *Э.М. Галимов*

Вернадский В.И.

Собрание сочинений : в 24 т. / В.И. Вернадский ; под ред. академика Э.М. Галимова ; Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского ; Комиссия РАН по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. – М. : Наука, 2013– . – ISBN 978-5-02-038093-6.

Т. 6. Очерки геохимии / науч. ред. и сост. академик Э.М. Галимов. – 2013. – 699 с. – ISBN 978-5-02-038096-7 (в пер.).

Предлагаемое Собрание сочинений в 24-х томах включает почти все научные работы В.И. Вернадского, тексты выступлений, дневники и основную часть его эпистолярного наследия. Основу настоящего издания составили тематические выпуски, публиковавшиеся в виде отдельных книг, начиная с 1992 г., в серии «Библиотека трудов академика В.И. Вернадского» Комиссией РАН по разработке научного наследия В.И. Вернадского. В собрание включены также избранные сочинения В.И. Вернадского в пяти томах, изданные Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (тогда АН СССР) в 1954–1960 гг., а также прижизненные и другие издания.

В шестом томе настоящего собрания сочинений публикуются «Очерки геохимии» – одно из главных произведений В.И. Вернадского. В шестой том включены также материалы лекций, прочитанных В.И. Вернадским в Петрограде в 1921 году, и ряд статей по геохимии природных вод и газов.

ISBN 978-5-02-038093-6
ISBN 978-5-02-038096-7 (т. 6)

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Комиссия РАН
по разработке научного наследия академика
В.И. Вернадского, 2013
© Галимов Э.М., составление, предисловие, 2013
© Редакционно-издательское оформление.
Издательство «Наука», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ К ШЕСТОМУ ТОМУ

В шестом томе настоящего Собрания сочинений представлены «Очерки геохимии» – одно из главных произведений В.И. Вернадского. Настоящий том печатается по тексту книги: «В.И. Вернадский. Труды по геохимии» М.: Изд. Наука, 1994 г. Книга была выпущена под редакцией А.А. Ярошевского в серии «Библиотека трудов академика В.И. Вернадского» (главный редактор серии А.Л. Яншин). Помимо «Очерков геохимии» в этот том включены так же «Лекции, прочитанные в Академии наук в Петрограде в 1921 г.», впервые опубликованные по тексту архивных рукописей в вышеупомянутой книге. В своем предисловии редактор ее А.А. Ярошевский указывает: Классическая книга В.И. Вернадского «Очерки геохимии» была впервые опубликована в 1924 г. Но ей предшествовали несколько циклов лекций, прочитанных ученым в разные годы и в различных обстановках, в которых он уже представил основой синтез фактов и высказал фундаментальные идеи, заложившие основы геохимии. 9 лекций были им прочитаны в Киевском университете в 1918–1919 гг. Затем в Петрограде, в Академии наук в 1921 г. и в Петроградском сельскохозяйственном институте опытного дела в 1921–1922 гг. он прочитал 17 лекций. В основу издания и “Очерков геохимии” были положены лекции, прочитанные в Париже, в Сорбонне в 1923–1924 гг. Вернувшись в Россию, В.И. Вернадский продолжил этот цикл и прочел в Академии наук в Ленинграде несколько лекций в 1928–1929 гг. Материалы этих лекций сохранились в архиве В.И. Вернадского и представляют значительный интерес. Лекции, прочитанные в Киеве и Академии наук в Петрограде, были полностью подготовлены к публикации и последние Вернадский, судя по имеющимся указаниям, сдал в печать перед отъездом во Францию. Однако они не были опубликованы и остались в архиве. Лекции, прочитанные в Петроградском сельскохозяйственном институте и в Академии наук в Ленинграде, сохранились в виде стенографических записей. При подготовке к изданию настоящей книги мы решили включить часть этих материалов. Материалы лекций в Академии наук в Петрограде 1921 г. и лекций, прочитанных в Киеве, очень близки по содержанию, и мы решили включить в данное издание лишь первые, тем более, что они были полностью подготовлены самим автором. Материалы этих лекций существенно дополняют классические «Очерки геохимии» анализом тех новых фактов и идей, которые связаны с бурным развитием физики и химии на рубеже нашего века и которые по сути и предопределили саму возможность возникновения геохимии – атом стал, как писал В.И. Вернадский, физической реальностью и изучение его естественной истории встало в повестку дня.

Материалы более поздних лекций в высшей степени интересны последовательным анализом геохимической истории широкого круга химических элементов. К изложению этого материала В.И. Вернадский больше не возвращался. Однако оказалось практически невозможным подготовить их к публикации, так как имеющиеся в архиве рукописи представляют собой совершенно не обработанную стенографическую запись, требующую капитальной литературной обработки.

Комментарии редактора, как и в других случаях сняты, также как отдельная статья Ф.Т. Яншиной, включенная в «Труды по геохимии» 1994 года.

В шестой том включены также некоторые работы В.И. Вернадского по геохимии воды и незаконченное произведение В.И. Вернадского «Опыт гидрохимии и геохимии земных вод». Последнее впервые было напечатано и включено в «Избранные сочинения» В.И. Вернадского (т. IV, кн. 2, 1960) вместе со вторым томом истории «минералов земной коры» (История природных вод). В настоящем собрании «История природных вод» публикуется в 5-ом томе, а указанные статьи по геохимии воды решено переместить в настоящий 6-ой том. В этом разделе публикуется также ряд статей В.И. Вернадского по геохимии газов. В известной мере это сделано из соображений более равномерного размещения материала по отдельным томам. В составлении шестого тома мне помогал Е.П. Янин.

Э.М. Галимов

ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ

ОТ АВТОРА

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

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

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

Значение геохимии в системе знаний неизбежно должно все более увеличиваться, так как неуклонно растет темп ее исканий. В связи с быстрым ростом науки пришлось коренным образом переработать (после 1923 года) части книги, касающиеся явлений жизни¹ и радиоактивных элементов.

Везде я старался использовать новейшую литературу, и я думаю, что примечания к книге могут быть полезны для всякого, ищущего точного знания².

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

6 февраля 1927

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

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

ОТ АВТОРА

(Из четвертого – второго русского – издания)

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

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

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

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

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

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

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

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

Литература и факты доведены до 1933 г. включительно.

Ленинград, август 1933

Очерк первый

ИЗ ПРОШЛОГО ГЕОХИМИИ

1. Геохимия – наука двадцатого столетия

Мы живем на повороте в удивительную эпоху истории человечества.

События чрезвычайной важности и глубины совершаются в области человеческой мысли.

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

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

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

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

Каждый химический элемент отвечает для нас особому атому или атомам, определенно точно отличным по своему строению от других атомов,

соответствующих другим химическим элементам. Атом науки XX в. не есть атом древних мыслителей – эллинов и индусов – или мусульманских мистиков средних веков и ученых нашей цивилизации последних четырех столетий. Это совершенно новое представление, новое понятие. И если исторические корни современных понятий могут быть сведены к атомам и к элементам древней науки и философии, изменения, которые они претерпевали, так велики, что от старого остались одни лишь названия. Все изменилось коренным образом.

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

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

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

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

Атом и химический элемент, с ним связанный, проникают все три формы миропредставления. Кажется очень правдоподобным, что при попытках дальнейшего обобщения получит большое значение то течение научного син-



Михаил Васильевич Ломоносов

теза, которое выдвинул в середине XVIII в. великий сербохорватский мыслитель Руджиеро Бошкович (1711–1787)² и которое сейчас все больше обращает на себя внимание³.

Но атом не есть бесформенный и бесструктурный «центр сил», в закономерной совокупности которых мыслил материю и мироздание Бошкович⁴.

История этого течения мысли, по-видимому намечающего путь научной мысли будущего и им чреватого, еще не написана. Другой великий натуралист, современник Бошковича, шотландец Джеймс Геттон (1726–1797) одновременно и независимо подходил к тому же миропредставлению, создавая основы современной геологии⁵.

Единого целого научного миропредставления еще нет.

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

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

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

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

Есть атомная геометрия пространства-времени, выражаемая в истории и распределении атомов – на всем протяжении и на всем делении космоса – в крупном и в мелком – в строении космической туманности или мельчайшего организма⁶.

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

Более двух с половиной веков назад один из крупнейших ученых, голландец Х. Гюйгенс⁷ (1629–1695) выяснил неизбежность тождественности материи и сил вселенной и проявлении жизни на всем ее протяжении. Тождественность материи и сил вытекала и из законов тяготения его современника И. Ньютона. Она охватывала и картезианскую философию, которая господствовала в умах физиков и на десятки лет – до 1730–1740 гг. – задержала понимание научных открытий и научных обобщений Ньютона (1676). XVII век

внес окончательно в научно-философское понимание вселенной от времени до времени проявлявшееся в течение столетий представление о единстве, выражаясь современным языком, материи и энергии на всем протяжении космоса, пространства-времени. Но Гюйгенс был одним из немногих, который ясно выразил и неизбежное отсюда следствие единства в космическом аспекте изучаемой нами в биосфере жизни.

Через 150 лет после Гюйгенса англичанин В. Гюггинс⁸ установил путем научного опыта и наблюдения спектральным анализом тождественность химических элементов, т.е. атомов, для звездных миров с их земным проявлением. Творческий взрыв идей, который мы переживаем, не расшатал этого основного положения⁹. Он выразил его в новом понятии о тождественности основных элементов, электронов, нейтронов и протонов, выявляющихся сейчас положительных электронов (позитронов), из которых построены атомы, т.е. химические элементы, и о генетической – хотя и сложной – связи, существующей между атомами различного строения.

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

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

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

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

2. К истории геохимии

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

Несомненно, в XVII в. и еще раньше шли упорные искания, связанные с геохимическими проблемами. Будущий историк науки вскроет... ряд от-



Антуан Лоран Лавуазье

крытий, все уточняющихся наблюдений и фактов, первые зародыши важнейших современных эмпирических обобщений и научных представлений. Особенно к концу первой половины XVII в. это движение приобрело силу и значение. Я назову здесь имя одного человека, который больше других, может быть, сознавал круг и значение явлений, охватываемых современной геохимией. Это был Роберт Бойль (1627–1691), один из основателей учения о химических элементах, создателей современной химии. История природных вод – всемирного океана в частности, – атмосферы как весомой газовой среды, растворения газов в водах, первые точные различия химических элементов в земных телах и начала точного химического анализа земных продуктов – вот несколько основных

проблем геохимии, начинающихся в научном аспекте с работ Бойля¹⁰.

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

И.Ф. Рузль старший (1703–1770) и его более великий младший современник А. Лавуазье (1743–1794), творческая работа которого была прервана в ее полном расцвете, уже ярко ставили проблемы. Мы не знаем, до каких высот мог бы еще подняться Лавуазье. Как раз перед смертью он в своих исследованиях о воде и физиологии дыхания стал подходить к глубоким геохимическим проблемам. Рузль¹¹, старший, очень мало печатал, но оказал огромное влияние на современников своими публичными экспериментальными лекциями по химии, которые он читал в Париже, в Королевском ботаническом саду. На его лекции собиралась вся интеллигенция Парижа, можно сказать, тогдашней Европы. На этих лекциях собирались многочисленные иностранцы, нередко крупные умы, попадавшие в Париж. Учесть влияние Рузля сейчас очень трудно – этого никто и не пытался сделать. Но совершенно ясно, что оно было очень велико, шло из Парижа по всей Европе и еще чувствовалось долго после его смерти.

В трудах Лавуазье¹² – в истории элементарных газов в земной коре, в истории воды – мы имеем уже яркие образчики геохимических обобщений, выраженных близким нам научным языком. Огромное влияние идей Лавуазье на всю новую химию чрезвычайно способствовало проникновению в нее

геохимических проблем. С его времени те или иные из этих проблем стали непрерывно входить в курсы химии.

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

Необходимо здесь вспомнить М.В. Ломоносова (1711–1765), другого современника Руэлля и Бюффона. Только в наше время вскрылась прозревающая будущие пути научная мысль Ломоносова. В его забытых, плохо и не полно изданных трудах ясно и ярко видно сознание и понимание геохимических проблем. В тогдашнем Петербурге и в Петербургской Академии наук он самостоятельно шел по пути, на который научная мысль окончательно вступила только в нашем XX в. Он углублялся непрестанно в химию природных тел не в частности, а в общем и в связи с историей Земли¹⁴.

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

Это было время создания современной химии и геологии, из синтеза которых выросла геохимия. Что не менее важно, – в это время быстро создавались на основе новых научных представлений о веществе и о нашей планете прикладные научные дисциплины, в это время охватывавшиеся понятием технологии. Как в технологии в широком понимании, так и в чистом знании мы на каждом шагу наталкиваемся на размышления о геохимических проблемах, на их углубление. История химических элементов в земной коре – их роль в различных природных процессах и в частности в явлениях жизни, как в живой природе, так и в быту человека – в технологии¹⁵, с конца XVIII – начала XIX столетия на каждом шагу, в самых разнообразных проявлениях охватывала научную мысль.

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

Гемфри Дэви¹⁶, блестящий экспериментатор, физик и химик, охватывавший всю науку своего времени, мыслитель, шедший своим путем и задумывавшийся над проблемой бытия, одаренный глубоким поэтическим пониманием природы, все время связывавший науку с жизнью, является одной из самых ярких фигур первой половины столь богатого ими XIX столетия.

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

Совершенно иной была судьба Рейля¹⁷. Один из самых замечательных врачей своего времени, беззаветно преданный помощи страдающим, он и умер на посту, не жалея себя. Рейль погиб в расцвете своих научных исканий. Врач, анатом, психиатр, физиолог, он не интересовался проблемами геохимии в прямом их понимании. Это был, впрочем, человек широкого философского мышления, натуралист, каковыми были все крупные врачи его времени. В философии он примыкал к натурфилософским течениям, был, по-видимому, близок к Шеллингу, но мыслил самостоятельно. Его значение в истории геохимии связано с изучением *химии организмов*. Он впервые – в эпоху новой химии – ярко выдвинул значение химии организмов и в этом отношении стоял далеко впереди своего времени. Корни его стремлений и идей идут вглубь медицинской традиции. От иатрохимиков XVII и XVIII столетий, может быть, еще от Ф. Парацельса (Бомбаст фон Гогенгейм, 1493–1541), значение химии в медицинских системах и в понимании лечения страждущих все время не сходило с горизонта мысли врачей. Непрерывно в течение столетий идут поколения врачей-химиков. Рейль считал необходимым тщательное количественное химическое исследование организмов и искал в нем разгадки проявлений жизни. Он являлся новатором, работа которого в самом начале была прервана смертью. Трудно сказать, что бы дал Рейль, если бы не ранняя его смерть.

Наряду с Рейлем надо поставить Е. Снядецкого, польского врача и химика (1768–1838). Снядецкий является одним из предшественников современной геохимии, он изложил все свои взгляды на польском языке на немногих страницах в первом томе одного сочинения теоретического характера «*Teorya jestestw organicznych*», изданного в 1804 г. См. прим. 146. Надо иметь в виду, что еще в первые десятилетия XIX в., до 1840-х годов, для многих химиков не было ясно, не могли ли организмы «жизненной силой» создавать химические элементы. Это допускал печатно в начале своей научной деятельности, например, Ж.Б. Дюма (1800–1834). Это надо иметь в виду и для Рейля и для Снядецкого. Снядецкий был первым, кто ясно высказал идею о закономерном круговороте в земной коре всех химических элементов, входящих в состав (*Teorya etc.*, 1, 1804, 39, 63). После него в такой же форме впервые это высказал К. Бишоф.

По этому же пути шла независимая мысль одного из удивительнейших людей первой половины XIX столетия – Александра фон Гумбольдта¹⁸. В своих молодых работах, особенно во «*Florae Fribergensis specimen*» (1793), еще до углубления в природу тропической Америки, А. Гумбольдт подошел чрезвычайно близко ко многим современным проблемам геохимии. Эти работы молодого Гумбольдта были прерваны многолетним путешествием, обработкой его результатов, а затем созданием того удивительного синтеза, каким является его «Космос». Уже в старости в пятом недоконченном томе «Космоса», он вернулся к одной из геохимических проблем – к влиянию жизни на окружающую среду. Но эту работу прервала смерть на полуслове.

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

В течение XIX в. неуклонно шла в разных направлениях подготовка поля исследования современной геохимии. Постепенно выяснялась картина единства химического элементарного состава вселенной. Она была впервые поставлена на опытную почву после того, как космическое происхождение метеоритов вошло в общее сознание. Оно вошло в жизнь в первой четверти XIX в. в значительной мере благодаря неустанной многолетней (1794–1826) работе Э.Ф. Хладни (1756–1827)¹⁹, оригинального ученого, стоявшего, подобно Гумбольдту, вне рамок немецкой университетской науки. ...Хладни не был химиком. Тожественность химического состава метеоритов с составом *земных* тел была впервые установлена В. Говардом (1802)²⁰, и тогда же Г.Л. де Бурнон выявил их *минералогическое* отличие от земных минералов. Оба положения быстро вошли в научное сознание, но выводы из них были сделаны значительно позже.

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

Ж.Б. Дюма (1800–1884)²¹, Ж. Буссенго (1802–1887)²², К. Шпренгель (1787–1859)²³, Ю. Либих (1803–1873)²⁴ и множество работников, за ними последовавших, или же современников, шедших отчасти своим путем, точно установили картину геохимического значения зеленых растений, – как увидим, основной части живого вещества биосферы. Дюма, Буссенго и Либих выяснили значение зеленой жизни в газовом обмене планеты, причем глубже других проник в нее, вероятно, Буссенго, ярче понимавший геохимический

аспект явления. Он сталкивался с ним вне лабораторий, в природе, – во время своего долгого пребывания в тропиках и изучения вулканических явлений и минералов. Это был один из самых проникательных мыслителей в этой области в XIX в., в работах которого мы и сейчас всегда находим новый, не охваченный научной мыслью, материал. Шпренгель и Либих выяснили с немалой точностью значение «зольных элементов», причем теоретические построения Либиха оказали влияние на понимание этих явлений и произвели полный переворот в объяснении векового создания человеческой культуры – значения удобрения для плодородия почвы²⁵. В другой связи они выявили геохимическую роль зеленых растений в использовании соединений фосфора (что было ясно и Буссенго), калия и других нужных растению элементов.

Одновременно везде проводилась химиками другая работа по изучению окружающих нас минералов, вод, газов, горных пород. Для очень многих, особенно химиков, минералогия представлялась «химией земной коры», как ее называл И.Я. Берцелиус²⁶. Постепенно точное исследование природы минералов накопило огромный материал. В то же время химический анализ горных пород, исследование вод²⁷, химическое изучение полезных ископаемых дали к середине XIX в. прочную основу для эмпирических обобщений, для создания геохимии.

Мы сейчас видим – это вспомнили в 1931–1932 гг.²⁸, – что отдельные лица ясно сознавали шедший процесс, и что понятие и слово «геохимия» были в это время уже ясно и определенно созданы. Это было сделано в конце 1830 – в начале 1840-х гг. оригинальным базельским ученым, швабом по происхождению, Х. Шенбейном (1799–1868)²⁹. Его идеи были забыты, но историк мысли не может забывать реального влияния личности, особенно столь крупной и яркой, каким был Шенбейн, открывший озон и работавший резко по-своему³⁰. Шенбейн был не одинок; он имел широкое влияние на окружающих; его статьи и, как теперь видим, переписка переполнены идеями и исканиями, не входившими в рамки современной ему науки, частью отголосками уже прожитого, а частью провидениями будущего. По-видимому, геохимическим исканиям Шенбейна был не чужд и его друг М. Фарадей (1791–1867)³¹, тесно связанный своей жизнью с Гемфри Дэви, значение которого для геохимии я уже отмечал.

В 1842 г. Шейнбен писал: «Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь *геохимию*, прежде чем может идти речь о настоящей геологической науке, которая, ясно, должна обращать внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их происхождение, по крайней мере столько же, сколько и на относительную древность этих образований и в них погребенных остатков допотопных растений и животных. С уверенностью можно, конечно, утверждать, что геологи не вечно будут следовать тому направлению, последователями которого они сейчас являются. Они для расширения своей науки, как только окаменелости не смогут достаточно (keinen Dienst) служить им, должны искать новых вспомогательных средств и, без сомнения, тогда введут в геологию минералогически-химический элемент. Время, когда это совершится, кажется мне не столь далеким...»³².

Слова эти кажутся нам теперь пророческими. Шенбейн ошибся только в одном время его идей пришло лишь в XX в., через десятки лет после его смерти, и тогда возродилось и плотью облеклось созданное им слово для вы-

ражения новой геологической науки. Однако несомненно, – он мог так эффективно думать в это время.

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

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

Это были проф. К. Бишоф (Бонн), выпустивший в 1847 г. первый том своей «Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie»³³, проф. Эли де Бомон (Париж), в 1846 г. напечатавший в «Bulletin de la Société Géologique de Paris» блестящий, непонятый современниками, мемуар об Emanations volcaniques³⁴, и проф. И. Брейтгаупт (Фрейберг), синтезировавший в 1849 г. вековую работу фрейбергской минералогической школы в своей книге «Paragenesis der Mineralien»³⁵.

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

Никто не мог этого дать благодаря своеобразной атмосфере геологической работы в то время. Это было время замиравшего, но еще не законченного спора непунистов и плутонистов, захватывавшего в XVIII–XIX вв. ученых трех поколений. Одни – непунисты – считали, что окружающая их земная природа создана силами воды и сложилась при обычных температуре и давлении. Теснейшим образом связанная с водой жизнь имела свое почетное место в созидании окружающей нас природы. Жизнь для непунистов была огромной силой, а не случайным явлением в истории планеты. Другие – плутонисты – не придавали никакого серьезного значения силам и явлениям земной поверхности. Они полагали, что огромные силы, находящиеся внутри планеты, которую они представляли себе еще находящейся в стадии расплавленной горячей магмы, создают окружающую нас природу. Жизнь в ней, при всем ее разнообразии и кажущемся значении, является мелкой частью, не отражающей основных явлений существования планеты. Силы, деятельность



Александр Гумбольдт

которых проявляется в вулканах, гейзерах, землетрясениях, термах, образуют все основные черты лика Земли, связаны с образованием гор, горных пород и скоплений воды и газов.

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

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

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

В отличие от Бишофа, Эли де Бомон (1798–1874) был плутонистом³⁷ и выдвинул связь химических элементов и закономерности их взаимного нахождения, вытекающие из магматических и вулканических процессов. Долгое время замечательная работа Эли де Бомона мало обращала на себя внимания вне Франции, частью благодаря господству непунических идей, частью в связи с неудачными его гипотезами об образовании горных цепей, с которыми эти его работы были для него тесно связаны. Но долго спустя после его смерти правильность его обобщений была подтверждена точным наблюдением, оказала большое влияние на геологическую мысль и целиком вошла в геохимическую работу.

Точный эмпирик И. Брейтгаупт (1791–1873)³⁸ также шел независимым путем. В указанной работе и в течение всей своей жизни, пользуясь опытом рудного дела, он выдвинул соотношения между элементами, находящимися вместе, которые выходили за схемы чистых непунистов и плутонистов. Процессы, изучавшиеся Брейтгауптом, не подходили под их простые схемы и открывали новые явления в нашей планете, односторонне освещавшиеся и Эли де Бомоном и Бишофом. Брейтгаупт был не один, по тому же пути и в то же время шли и непунисты и плутонисты, точные эмпирики – наблюдатели

рудных месторождений, среди которых ярко выдвигаются работы Ж. Дюроше (1817–1860)³⁹, Ж. Фурнэ (1801–1870)⁴⁰ и В. Геннууда⁴¹. В этих явлениях обнаружили новые свойства воды и выяснилось влияние высокой температуры нижних геосфер. Изучение этих процессов под углом зрения рудных месторождений, прежде всего металлов, неизбежно заставляло изучать историю химических элементов в земной коре.

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

Такой обобщающий и глубокий охват химии, в котором в блестящей форме вылились традиции Руэлля, Лавуазье, Дэви и Берцелиуса, обработанный оригинальным мощным умом, как Д.И. Менделеев⁴², в «Основах химии», стоял совершенно особняком. В «Основах химии» проблемы геохимии и космической химии получали не только яркое освещение, но нередко выступали на первое место. Как всегда у Д.И. Менделеева, это не было повторением того, что давалось другими, – на каждом шагу встречается новое, найденное его яркой личностью, схваченное его всеобъемлющим умом.

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

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

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

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

С одной стороны, выявилось очень резко различное состояние атомов в пределах нашей планеты и неизбежность признания существования таких состояний атомов, т.е. химических элементов в мироздании, которые не мо-

гут иметь места в планетах и на Земле в частности. С другой стороны, встал перед нами вопрос о том, отвечает ли атомное проявление материи – *химический состав* – преобладающей массе вещества, рассеянного в пространстве-времени реальности.

Спектральный анализ в работах Кирхгофа и Бунзена ясно и определенно подтвердил нахождение химических элементов в *рассеянии*, в равномерном проникновении ими всей земной материи. Это для некоторых элементов было ясно уже Г. Дэви (для натрия) и позже другим. Но в научное сознание это представление вошло только после работ Бунзена и Кирхгофа. Его значение для геохимических проблем было выдвинуто, однако, только в XX в. (1910), и до сих пор полностью явление не охвачено научной мыслью и еще менее экспериментом⁴⁴.

По-видимому, это не единственная форма особого состояния планетных атомов. Ясно, что для некоторых химических элементов, например для свинца, изотопические смеси их иные в разных случаях. Это вызывается радиоактивным распадом и особыми условиями миграции атомов. Возможно, однако, что есть и другое явление, с этим связанное, – влияние жизни, изменение изотопических смесей в биосфере. Вопрос еще неясен⁴⁵.

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

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

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

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

Медленно, но неуклонно, из поколения в поколение, эти представления исчезали, так как постепенно выяснилось, что *все геологически изучаемые процессы захватывают только наружную часть планеты – земную кору*. На-

ружными оказались и такие процессы, которые раньше относили к внутренности Земли.

Постепенно определились и границы этой коры, не превышающие 100 верхних километров. Впервые к этому взгляду подошли геодезисты, и уже в 1851 г. английский священник И.Г. Пратт⁴⁶ дал основы учения об изостазисе – о неоднородном строении наружной части планеты, земной коры, ее отличии в этом отношении от однородных глубоких слоев планеты. Он указал, что с земной корой, а не с глубиной Земли связаны величайшие, известные нам на поверхности Земли явления – образования горных цепей. Немедленно английский астроном Д. Эри (1855) дал более правильное выражение идеям Пратта и объяснил их гидростатическим равновесием отдельных разнородных частей земной коры. Идеи Пратта, в общей форме сформулированные через тридцать лет американским геологом Ч.Э. Деттоном (1889), получили научное признание только в XX в.



Франк Уиглсуорт Кларк

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

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

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

Это достижение науки получено было в XX в., но все последние десятилетия прошлого века, вопреки тому, что думали современники, вели к этому обобщению научную мысль. Как известно, к концу XIX в. казалось, что атомистическое представление об окружающем теряет почву и что мы вступаем и эру динамических идей о мире.

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

Происходившие изменения позволили впервые охватить как целое, как особую научную дисциплину, геохимические проблемы – выделить геохи-

мию как науку, имеющую своей задачей изучение истории атомов, понимаемых как химические элементы на нашей планете. Реально мы изучаем только поверхностную ее оболочку – земную кору.

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

Здесь собран огромный фактический материал. Кларк стремится в ней дать точные числовые данные по истории главнейших химических элементов. Хотя он в молодости (1872) был одним из первых, решившихся научно приступить к вопросу о возможности превращения одного химического элемента в другой в связи с их историей в космосе, и хотя через 53 года он вновь вернулся к этим космогоническим обобщениям⁴⁸, он в своих «Data of geochemistry» стремился не к гипотезам и к широким обобщениям, а к сопоставлению и к критике точных числовых данных по истории химических элементов в земной коре, в ее процессах – к изучению состава моря, среднего состава рек, среднего состава земной коры; он всюду вносил новые числа и критическую переработку старых. Книга Кларка действительно сделалась основой для дальнейших обобщений и дальнейшей работы в геохимии⁴⁹.

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

Собрав факты и эмпирически обобщив их в новую науку – геохимию, Кларк закончил в XX в. работу Бишофа; книга его дала сводку огромной многолетней работы тысяч лиц. Еще в 1882 г. появились его первые расчеты валового химического состава земной коры, которые Кларк непрерывно улучшал и изменял, согласно новым данным (в последний раз в 1924 г. совместно с Г. Вашингтоном⁵⁰). Эти данные – числа Кларка – долгое время не оказывали влияния на научную мысль, встречали возражения⁵¹ и их огромное значение оценено было лишь за последнее десятилетие. Значение это может оказаться еще большим, чем думал Кларк, если подтвердится сходство наружной оболочки нашей планеты с составом внешних оболочек других небесных тел⁵².

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

Кларк не ставил – резко и определенно – задачу геохимии как задачу изучения истории атомов планеты; это течение геохимии возникло позже и вне его мысли. Но благодаря тому реальному значению, какое возымели числа Кларка в новых учениях об атомах, тому влиянию, какое они оказывали на физическую и химическую мысль XX столетия, его работа целиком вошла

в представления, слагавшиеся вне его кругозора. Его геохимия отвечала физической и химической геологии Бишофа, но она встретила с другой научной обстановкой.

Представление о геохимии *как науке об истории земных атомов* возникло на фоне новой атомистики, новой химии и физики в тесной связи с тем представлением о минералогии, которое проводилось в Московском университете в 1890–1911 гг.^{52a} Преподавание и научная минералогическая работа были здесь поставлены так, что на первое место выдвинута была история минералов, изучение их генезиса и их изменения, обычно в то время отходившие на второй план при изложении минералогии в высшей школе⁵³. При таком изложении минералогии геохимические проблемы выступали в ней еще в большем масштабе и более значительно⁵⁴, чем это было обычно в университетских курсах неорганической химии. Постепенно работа минералогического кабинета Минералогического музея Академии Наук все более и более направлялась к геохимии⁵⁵. Данное Кларком имя нашло здесь сразу же готовое, иное, однако, чем у него, содержание и благодарную почву. Явления жизни и минералогии осадочных пород, в связи с радиоактивностью и общими вопросами о свойствах и характере атомов, выступили на видное место. Здесь, в Москве, в Университете имени Шанявского, в 1912 г. А.Е. Ферсманом был прочитан первый университетский курс этой новой науки⁵⁶. Ряд работ А.Е. Ферсмана⁵⁷ и Я.В. Самойлова (1870–1925)⁵⁸ прочно установили сперва в нашей стране традиции геохимической работы в указанном ее понимании.

К XX в. изучение рудных месторождений, сделавшее к этому времени большие успехи, чрезвычайно способствовало созданию геохимии. Тесная связь геохимических проблем с учением о рудных ископаемых, приведшая в прошлом столетии к обобщениям Бишофа, Брейтгаупта, Эли де Бомона, никогда не прерывалась. Но в новом столетии она получила совершенно новый облик благодаря успехам химии и чрезвычайно углублению техники и благодаря размаху добычи старых и введению многочисленных новых металлов в структуру экономики и быта человечества⁵⁹. В нашем веке это явление приобрело новый небывалый облик единого мирового хозяйства. Работы француза Л. де Лонэ⁶⁰, немца А. Штельцнера (1840–1895)⁶¹ оказали большое влияние и привели к геохимическим проблемам. Но, исходя из проблем учения о рудных месторождениях – прикладной минералогии, на первое место по реальному значению в создании геохимии выдвигаются работы норвежца И. Фохта (1858–1932)⁶², стоящие в теснейшей связи с вековой минералогической работой, связанной с природой Фенноскандии, и североамериканских горных инженеров, среди которых нельзя не назвать среди многих Ч. Ван-Хайза⁶³ и В. Линдгрена⁶⁴. Они глубоко связали проблемы геохимии с рудной разведкой и придали ей тем самым большое *практическое значение*.

Это прикладное значение геохимии быстро растет во всем мире на наших глазах за последние годы. Оно проявляется и в нашей стране, но здесь нельзя не отметить сейчас же, что условия у нас не являются вполне благоприятными для правильного ее развития⁶⁵.

Современная геохимия тесно связана с работой и мыслью еще одного исследователя, проф. В.М. Гольдшмидта, создавшего в 1930 г. самый мощный для своего времени научный центр геохимической работы – в университете в Геттингене в Германии, но вышедшего из вековых научных традиций норвежской минералогии. С 1914 по 1930 г. В.М. Геольдшмидт, ученик знамени-

того минералога В. Бреггера, был профессором в Христиании (теперь Осло), где создал стоявший высоко на уровне научного знания Минералого-геохимический институт. Геттингенский институт продвинулся еще дальше. Природа Фенноскандии придала совершенно своеобразный отпечаток минералогической работе в этой стране. Здесь – область древнейших кристаллических пород, и здесь же доступны – нередко в совершенно исключительной красоте и проявлении – резко по внешности отличные от всех других, своеобразные по цвету, блеску и химическому составу, по таким физическим свойствам, как метамиктовые структуры, соединения урана и тория, редких земель, титана, ниобия, тантала, циркония, гафния – радиоактивные минералы. Здесь создалась поколениями школа химиков и минералогов, охватившая эту труднейшую группу природных тел, открывая на родном материале множество новых минералов и новых элементов. Берцелиус наложил свою мысль и точную методику, исходя из этого родного материала, на всю неорганическую химию XIX в., Бреггер в конце столетия синтезировал вековую минералогическую работу ученых Фенноскандии и германских над теми же природными телами.

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

Ученик Бреггера В.М. Гольдшмидт в этой полной традиций среде подошел к геохимическим проблемам⁶⁷. Более глубокие геосферы земной коры – за пределами биосферы и стратисферы – выступили для него на первых план; это как раз большая часть доступного исследованию вещества нашей планеты. Твердое вещество приобрело особое значение и, в связи с новым уточнением рентгенометрической методики, привело к созданию кристаллохимии, в которой Гольдшмидт играл видную роль. На этом пути, учитывая процессы миграции элементов, идущие в векториальной твердой среде, Гольдшмидт ввел в геохимию понятие, очень чреватое последствиями, понятие *о поведении химических элементов*, обусловленном их строением; он указал законности их выявления в твердой среде, строящей земную кору.

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

Геохимия сейчас быстро развивается; влияние ее и значение и в чисто научных вопросах и в жизни неудержимо растет и увеличивается. Подготовительный период кончился⁶⁸.

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

Таково начало выделения биогеохимии⁶⁹.

При Академии Наук в нашей стране в 1927 г. создан центр работы в этой области, пока маломощный – биогеохимическая ее лаборатория^{69а}.

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

1. Геохимическая классификация химических элементов

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

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

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

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

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

До сих пор эти попытки были неудачны. Такой же будет, вероятно, попытка В. Гаркинса⁷⁰ охватить нейтрон как химический элемент. Но именно ввиду того, что к решению этих вопросов можно подходить экспериментально, их нельзя упускать из виду. Такова проблема существования заурановых (№ 93 и выше) элементов⁷¹.

Мы должны пока считать, что число элементов (92) и число известных изотопов (219)⁷² есть число не окончательное, а лишь временное, эмпирически пока известное. В геохимии можно изучать элементы лишь в тонком поверхностном слое нашей планеты, не превышающем 16–20 км, который составляет верхнюю часть *земной коры*. Я буду еще иметь случай вернуться к этой коре, и мы увидим, что общая ее мощность доходит до 60–100 км. Над ней стелется атмосфера. С земной корой химически связана лишь нижняя ее часть – тропосфера, мощность которой колеблется между 10 и 15 км. Высота всей атмосферы, т.е. газов, следующих за движением нашего планетного тела, гораздо значительнее; она без сомнения превышает 700 км⁷³.

Таблица 1

Периодическая система химических элементов

	Группа 0	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV
1	2	3	4	5	6
H 1,0076	He 4,0022	Li 6,940	Be 9,02	B 10,82	C 12,00
10	Ne 20,183	Na 22,997	Mg 24,32	Al 26,97	Si 28,06
18	Ar 39,994	K 39,10	Ca 40,07	Sc 45,10	Ti 47,90
		Cu 63,57	Zn 65,38	Ga 69,72	Ge 72,60
36	Kr 82,9	Rb 85,44	Sr 87,63	Y 88,92	Zr 91,22
		Ag 107,880	Cd 112,41	In 114,6	Sn 116,70
54	Xe 132,2	Cs 132,81	Ba 137,76	Редк. земли см. ниже	Hf 178,6
		Au 197,2	Hg 200,61	Tl 204,39	Pb 207,22
86	Rn 222		Ra 225,97	Ac 227	Th 232,12
Элементы редких земель					
57	La 138,90	Ce 140,13	Pr 140,92	Nd 144,27	
				Er 167,64	Tu 169,4

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

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

Группа V		Группа VI		Группа VII		Группа VIII					
7	N 14,008	8	O 16,00	9	F 19,00						
15	P 31,02	16	S 32,06	17	Cl 35,457						
23	V 50,95	24	Cr 52,01	25	Mn 59,93	26	Fe 55,84	27	Co 58,94	28	Ni 58,69
33	As 74,93	34	Se 79,2	35	Br 79,916						
41	Nb 93,3	42	Mo 96,0	43		44	Ru 101,7	45	Rh 102,91	46	Pd 106,7
51	Sb 121,76	52	Te 127,5	53	I 126,932						
73	Ta 181,4	74	W 184,0	75	Re 186,31	76	Os 190,8	77	Ir 193,1	78	Pt 195,35
83	Bi 209,00	84	Po 210	85	Элементы редких земель						
91	Pa 231	92	U 238,14?								
62	Sm 150,34	63	Eu 152,0	64	Gd 157,3	65	Tb 159,2	66	Dy 162,46	67	Ho 163,5
70	Yb 173,5	71	Lu 175,0								

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

Эта таблица в своих основных чертах дана была американским ученым Ф. Кларком, изучавшим эти вопросы в течение более сорока лет. Я ввел в нее исправления и изменения, которые мне кажутся нужными, и придал ей другую форму⁷⁴.

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

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

Меньше 10⁻¹¹‰: Kr, Xe, Ne, Po, Pa, Ac, Rn.

Она построена на огромном числе точно установленных фактов и на многих тысячах химических анализов. Одни последние исчисления Ф. Кларка и В. Вашингтона основаны на 5508 полных химических анализах горных пород, сделанных в последние 30 лет. Первые попытки исчисления сделаны были более 100 лет назад. В 1815 г. английский минералог В. Филлипс⁷⁶ впервые дал такие подсчеты для 10 химических элементов. Он несколько раз возвращался к этой задаче, но его исчисления, поддержанные Д. Филлипсом⁷⁷ и Г. де ля Бешем⁷⁸, не вошли в науку. Все же небольшое число ученых, Эли де Бомон⁷⁹ и А. Добре⁸⁰ между ними, не бросали этой задачи. Значительно позже, в 1882 г., Ф. Кларк⁸¹ вернулся к этому вопросу систематически для главных господствующих элементов, а в конце XIX в. И. Фохт⁸² попытался охватить этим путем все химические элементы. Сорок лет – достаточный срок для суждения о правильности данного эмпирического обобщения, и должно сказать, что в таблице Ф. Кларка в дальнейшем для наиболее распространенных элементов никаких значительных изменений внести не пришлось⁸³.

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

Уже давно проф. Г. Оддо⁸⁴ (в Павии) заметил, что химические элементы, принадлежащие к четным атомным числам, содержащие ядра гелия, т.е. элементы, атомный вес которых может быть разделен на 4, сильно преобладают в земной коре. Они образуют 86,5% ее общей массы.

Позже аналогичные исследования были предприняты и углублены проф. В. Гаркинсом⁸⁵ в Чикаго. Гаркинс доказал, что тот же факт может быть наблюден в метеоритах, где процентный перевес элементов с четными числами еще значительнее. Он доходит до 92,22% для металлических метеоритов и

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

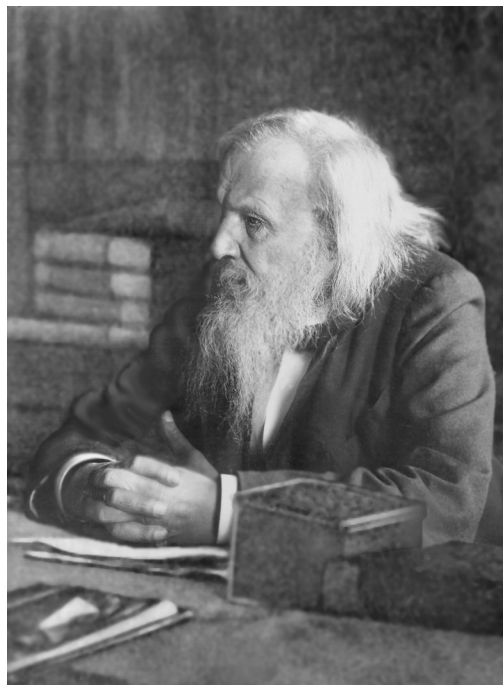
Это очень простое наблюдение возбуждает, однако, очень важные вопросы. Одно оно уже доказывает, что химический состав тонкой поверхностной пленки нашей планеты, который, как мы знаем, совсем не соответствует составу всей планеты, не случайность.

Химический состав земной коры связан с определенным строением ее атомов. Уже давно – раньше

Оддо – указывалось Д.И. Менделеевым, что вся главная масса вещества земной коры состоит из *легких элементов* (не заходит за № 26 – железо). Очевидно, раз преобладают четные порядковые элементы, то преобладают и четные ряды менделеевской таблицы элементов. Важность этих наблюдений ясна, так как они указывают, что химический состав земной коры не может быть объяснен геологическими причинами; однако важных дальнейших выводов сделать пока не удалось, а главное, не удалось увеличить область эмпирических наблюдений, несмотря на многочисленные попытки. Здесь гипотезы и экстраполяции господствуют. Очень часто – в разной форме – указывают на меньшую стойкость ядра нечетных атомов, но это пока тоже гипотеза⁸⁶.

Может быть, есть связь этого явления с другим, ибо наблюдения указывают, что поверхностные части не только нашей планеты, но и других небесных светил – Солнца и звезд – имеют аналогичный состав. Получается впечатление о существовании каких-то правильностей, может быть, связанных с материальным обменом между наружными оболочками всех тел космоса⁸⁷. Существование такого непрерывного материального обмена сейчас совсем не учитывается, хотя едва ли можно в нем сомневаться⁸⁸.

Связь с атомным строением земной коры резко проявляется еще в одном явлении, которое было открыто недавно (1928) В.М. Гольдшмидтом. Для литосферы – твердой земной коры, – в которой преобладают силикаты и алюмосиликаты, можно вычислить объем, занятый разными атомами. Исходя из чисел Кларка и Вашингтона для массивных пород и учитывая, что в кристаллических силикатах и алюмосиликатах атомы ионизированы, а следова-



Дмитрий Иванович Менделеев

Объемные проценты атомов литосферы

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

тельно, можно допустить для них изотропную область действия их сил (шаровую), Гольдшмидт вычислил объем, занятый атомами в твердой литосфере (табл. 3)⁸⁹.

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

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

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

Для такой классификации необходима одна предпосылка – отсутствие в ее построении всякой гипотезы. «Естественная классификация» – всегда строго эмпирическое обобщение, основанное исключительно на научно установленных фактах⁹⁰.

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

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

Самые общие явления могут быть сведены к следующим трем основным признакам⁹¹:

1. Присутствие или отсутствие в истории данного химического элемента в земной коре химических или радио-химических процессов.
2. Характер этих процессов: их обратимость или необратимость.
3. Присутствие или отсутствие в истории химических элементов в земной коре их химических соединений или молекул, состоящих из нескольких атомов.

Может случиться, как и во всех естественных классификациях, что границы между группами окажутся не вполне отчетливыми, например в случаях, когда один и тот же химический элемент может быть отнесен к различным группам.

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

Так, в истории сильно радиоактивных элементов, например в истории радия, мы наблюдаем обратимые химические процессы для его соединений и необратимые радиохимические процессы для его атомов. Радий займет место в группе элементов, необратимость процессов которых явится самым отличительным их свойством. Мне кажется, что вообще трудности, с которыми мы здесь встретимся, не больше тех, которые свойственны всякой естественной классификации, ибо классификация всегда неизбежно связана с упрощением процессов частей окружающей нас природы, по существу и в целом неразделимых и нерасторжимых⁹².

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

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

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

Таблица 4

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

		<i>n</i>	%
I. Благородные газы	He ₂ , Ne ₁₀ , Ar ₁₈ , Kr ₃₆ , Xe ₅₄	5	5,44
II. Благородные металлы	Ru ₄₄ , Rh ₄₅ , Pd ₄₆ , Os ₇₆ , Ir ₇₇ , Pt ₇₈ , Au ₇₉	7	7,61
III. Циклические элементы	H ₁ (Be ₄), B ₅ , C ₆ , N ₇ , O ₈ , F ₉ , Na ₁₁ , Mg ₁₂ , Al ₁₃ , Si ₁₄ , P ₁₅ , S ₁₆ , Cl ₁₇ , K ₁₉ , Ca ₂₀ , Ti ₂₂ , V ₂₃ , (Cr ₂₄), Mn ₂₅ , Fe ₂₆ , Co ₂₇ , (Ni ₂₈), Cu ₂₉ , Zn ₃₀ , (Ge ₃₂), ?, As ₃₃ , Se ₃₄ , Sr ₃₈ , (Zr ₄₀)?, Mo ₄₂ , Ag ₄₇ , Cd ₄₈ , (Sn ₅₀), (Sb ₅₁), (Te ₅₂), Ba ₅₆ , (Ht ₇₂), (W ₇₄), (Re ₇₅), (Hg ₈₀), (Tl ₈₁), (Pb ₈₂), (Bi ₈₃)	44	47,82
IV. Рассеянные элементы	Li ₃ , Sc ₂₁ , Ga ₃₁ , Br ₃₅ , Rb ₃₇ , Y ₃₉ , (Nb ₄₁), In ₄₉ , J ₅₃ , Cs ₅₅ , Ta ₇₃	11	11,95
V. Элементы сильно радиоактивные	Po ₈₄ , Rn ₈₆ , Ra ₈₈ , Ac ₈₉ , Th ₉₀ , Pa ₉₁ , U ₉₂	7	7,61
VI. Элементы редких земель	La ₅₇ , Ce ₅₈ , Pr ₅₉ , Nd ₆₀ , J ₆₁ , Sm ₆₂ , Eu ₆₃ , Gd ₆₄ , Tb ₆₅ , Dy ₆₆ , Ho ₆₇ , Er ₆₈ , Tu ₆₉ , Yb ₇₀ , Lu ₇₁	15	16,30

Таблица 5

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

Таблица 6

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

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

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

Таким образом, преобладание по весу химических элементов с четными атомными числами совершенно очевидно в пяти группах естественной классификации; в группу IV элементы с четными числами не входят.

Первая группа – группа *благородных газов* – включает элементы, которые, во-первых, не принимают участия в главнейших химических земных процессах, и во-вторых, в исключительных случаях дают соединения с другими атомами. Эти атомы в порядке геологического времени сохраняются в значительной массе своей неизменными. Более внимательное изучение их истории заставляет отбросить первые представления – Ш. Мурё⁹⁴ – о том, что они абсолютно инертны в геологической истории и что в них мы наблюдаем остатки космической истории нашей планеты, однако количественная интенсивность их химических проявлений в термодинамическом поле земной коры так отлична от других соединений, так относительно мала, что их реальное отличие от других земных элементов не может возбуждать сомнений. Но их геохимическое значение очень велико, и велика, по-видимому, их роль в мироздании – за пределами Солнечной системы. Один из них – гелий –

очень распространен в веществе небесных тел и, по-видимому, играет в них важную роль, еще не выясненную. Его количество в земной коре изменчиво, оно, по-видимому, увеличивается, ибо он в ней непрерывно образуется благодаря разложению ядер атомов урана, иония, радия, радона, RaA, RaC, RaC', полония, тория, радиотория ThX, торона, ThA, ThC, протактиния, радиоактиния, AcX, актинона, AcA, AcC, Ac C', самария, может быть бериллия. Едва ли можно сомневаться, что процесс на этом не останавливается и что есть и другие элементы, которые, разлагаясь, выделяют α -частицы, т.е. несущие два заряда атомы гелия, в конце-концов, теряющие заряды и переходящие в обычный гелиевый газ⁹⁵.

Благородные газы – так названные химиками из-за трудности создания их химических соединений в условиях наших лабораторий – дают, однако, соединения⁹⁶. Эти соединения в форме водных растворов и гидратов, как недавно показал В.Г. Хлопин⁹⁷, должны играть крупную роль в структуре биосферы⁹⁸. Наконец, сюда же может быть отнесен и радон, благородный газ из группы пятой, в разных своих изотопах носитель огромной действенной энергии. Взятые в целом благородные газы играют в структуре нашей планеты роль, далеко превышающую их относительно малое количество; роль эта только что начинает перед нами открываться.

Вторая группа – группа *инертных элементов благородных металлов* в земной коре – включает в себя два последних ряда восьмой группы периодической системы Д.И. Менделеева, и сюда же можно отнести золото. Эти элементы дают в наших лабораториях почти безграничное число устойчивых химических соединений: они этим отличаются от благородных газов. Но их соединения почти не образуются в земной коре; отвечающие им минералы, главным образом сплавы, полученные сложным пневматологическим и магматическим путем или – для золота – глубинными гидротермальными процессами, в термодинамических условиях, резко отличных от биосферы, мало изменяются или совсем не изменяются в течение геологического времени. Однако эта устойчивость, так же как и для благородных газов, неполная. Для некоторой, небольшой, части их земной массы существуют, по-видимому, очень медленные химические реакции их изменения, мало изученные. Так, в биосфере образуются кислородные соединения палладия⁹⁹, для него же и для самородков платины и золота существуют многочисленные явления выветривания, связанные с перекристаллизацией и изменением химического состава сплава, а для золота – с распадением теллуристых соединений. Но эти медленные местные химические реакции не меняют общего характера группы – ее земной химической инертности¹⁰⁰. Для всей этой группы характерно, что эти элементы очень мало затронуты водной структурой Земли. Они находятся в водных растворах в рассеянном состоянии или связаны с явлениями сорбции.

Третья группа – *циклических, или органогенных, элементов* – наибольшая по массе. Она включает наибольшее число химических элементов и образует почти всю земную кору. Для нее характерны многочисленные химические обратимые процессы. Геохимическая история всех этих элементов может быть выражена круговыми процессами («циклами»). Каждый элемент дает характерные для определенной геосферы соединения, постоянно возобновляющиеся. После более или менее продолжительных и более или менее сложных из-

менений элемент возвращается к первичному соединению и начинает новый цикл, завершающийся для элемента новым возвращением к первоначальному состоянию. Этот характер земных химических реакций был для кислорода замечен во второй половине XVIII в.; великие ученые того времени¹⁰¹, открывшие земные газы и их свойства, предугадали эти характерные химические циклы. Мне кажется, что д-р Прингль¹⁰², тогдашний президент Королевского общества в Лондоне, первый высказал эти ходячие тогда представления в 1773 г. в своей речи о Д. Пристлее; великое равновесие растительного живого – зеленого, хлорофильного – и животного вещества по отношению к свободному кислороду и к углекислоте им было в его основных чертах изложено. В следующем веке – в 1842 г. – два французских ученых Ж.Б. Дюма и Ж. Буссенго¹⁰³ дали яркую картину этих циклов. В 1850-х годах К. Бишоф, позже Ю. Либих и К. Мор перенесли эти представления на остальное вещество земной коры¹⁰⁴. С той поры наука собрала огромное количество эмпирических фактов, подтверждающих эти обобщения. Факты эти, однако, не были согласованы и находятся в состоянии почти полного хаоса. Важное значение для этих циклов живого вещества все более подтверждается. Это значение живого вещества наблюдается не только для органогенных элементов, таких, как С, О, Н, N, P, S, но и для металлов, как, например, для Fe, Си, Zn, V, Mn и т.д., и, как мы увидим, для всех химических элементов этой группы.

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

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

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

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

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

Второй случай – *йод и бром*. Они вступают в соединения с другими элементами лишь в биосфере, все их минералы вадозные. Если мы постараемся восстановить их историю, узнать, откуда они происходят, мы убедимся, что источниками иода и брома служат, во-первых, водные растворы и, во-вторых, живое вещество, которое их извлекло и сконцентрировало из тех же водных растворов. В глубинах коры мы находим иод и бром лишь рассеянными в следах – в минералах или в горных породах, метаморфических и плутонических – без всякого видимого отношения к их химическому составу.

Наши знания недостаточны для того, чтобы вполне выяснить историю *галлия*. Однако, по-видимому, он тоже будет относиться к первой группе. До сих пор его соединения неизвестны – максимальное количество галлия в минерале (германите) не превышает $7 \cdot 10^{-10}\%$ металла, в слюдах его содержание достигает того же порядка¹⁰⁵. Эти все минералы глубоких участков земной коры.

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

Это явление заслуживает гораздо большего внимания, чем ему в действительности уделяют. Такое состояние химических элементов может вызывать процессы огромного космического значения. Если оно является общим свойством элементов с нечетными атомными числами, оно может объяснить преобладание в земной коре и метеоритах – их антиподов – четных элементов¹⁰⁶.

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

Существование в земном веществе отдельных «рассеянных» атомов принимается нами как факт наблюдения. Состояние этих атомов и причина их выделения в свободном виде – неясны. Мы знали до 1934 г. только один несомненный процесс такого выделения – радиоактивный распад рядов U, Th, AcU, K, Rb, Sm... Открытие новой формы радиоактивности Ф. Жолио и И. Жолио-Кюри – действие интенсивных α -излучений на сторонние легкие

атомы с выделением позитронов – заставляет думать, что перед нами открывается другой, более мощный процесс, который приводит к образованию рассеянных атомов. Они образуются не из распадающегося атома, а путем разрушения отдельных сторонних ему атомов во время обычного радиоактивного распада. Это как бы вторичная радиоактивность с выделением позитронов. Так могут выделяться легкие атомы Si, Al, P, и т.д. См. *M. et M-me Joliot*. «Revue génér. des sciences», 45, P., 1934, p. 229 (лит.).

Совсем недавно после открытия супругой Жолио сделано новое – римским профессором Ферми. Возможно, что это явление еще большего масштаба и значения. Ферми нашел, что под влиянием нейтронов, по-видимому, все атомы распадаются, давая β -излучения, α -излучения и т.п. Пока это распад обратимый, но явление только что выявляется. Открытие Ферми может оказаться основным в нашем мировоззрении и заставит изменить представление о радиоактивности. Как бы то ни было, становится ясным, что рассеянное состояние химических элементов, проникновенно всей земной материи одиночным и атомами есть, вероятнее всего, *проявление той или иной формы радиоактивности*. Ср. E. Fermi. «Nature», 134, L., 1934, (лит.). Группа рассеянных элементов

Li Se Ga Br Rb Y Nb In B Ta

при действии α -частиц (открытие Жолио), если признать за ее рассеянием радиоактивное происхождение указанного характера, соответственно образуется (по порядку) из следующих элементов:

He Ca Se Kr Sr Cd Zr Te Xe Hf.

Ближайшие годы выяснят эту проблему.

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

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

Уже в 1907 г. Кемпбел открыл два радиоактивных элемента: калий (из группы циклических элементов) и рубидий (из группы рассеянных элементов) с β -излучениями. Для рубидия должны образоваться атомы стронция (попадающие в другую геохимическую группу), для калия – атомы кальция той же группы.

Через 25 лет началась вновь полоса открытий – фон Гевеши и Паль открыли радиоактивность самария из группы редких земель (который должен переходить в неодим – α -излучение). По-видимому, мы в начале больших открытий¹⁰⁷.

Не исключена возможность и того, что брэнность есть свойство всех элементов. Даже если эти возможности станут научно установленными фактами, это не отразится на особом положении в классификации группы радио-

активных элементов; в ней распад элементов количественно несравним с его возможным проявлением во всех других элементах. Эти слаборадиоактивные элементы в своем геохимическом проявлении так же мало могут быть соединены в одну группы с сильнорадиоактивными, как для магнитных свойств не могут быть объединены ферромагнитные элементы с обычными парамагнитными.

Последняя группа, группа *элементов редких земель*, должна здесь, как и в периодической системе химических элементов, быть выделена в особое место. Я считаю, что в нее входят 15 химических элементов, – они соответствуют атомным числам от 57 до 71 без перерыва¹⁰⁸. Скандий и иттрий, иногда относимые к этой группе, в нее не входят и относятся, как мы видели выше, к группе рассеянных элементов. С химической точки зрения это мне кажется несомненным для скандия. Что касается иттрия, то некоторые химики, например Р. Фогель¹⁰⁹, пришли к необходимости отделения его от редких земель, исходя из чисто химических соображений.

С геохимической точки зрения для этих элементов наиболее характерно полное отсутствие их вадозных соединений (соединений, образовавшихся в биосфере). Однако история их в биосфере до сих пор не вполне ясна. Очевидно, что некоторые из них, например гадолиний, самарий, европий, неодимий, дают в ней рассеяния. Они входят, так же как, например, церий и лантан, в живое вещество, где история их неизвестна. Но вместе с тем их главные минералы – монациты, ксенотимы, ортиты¹¹⁰, образовавшиеся в магмах или пегматитовых жилах в условиях высокой температуры и высокого давления, очень устойчивы, очень мало изменчивы в совершенно отличном от этих условий термодинамическом поле биосферы. Возможно, что большая часть их атомов остается здесь инертной, не мигрирует.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Массы геохимических групп химических элементов в земной коре

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

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

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

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

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

2. Формы нахождения химических элементов

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

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

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

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

Мы можем отличить в истории химических элементов земной коры несколько разных групп систем равновесия, могущих их удерживать неопределенное время, – вечно, в масштабе геологического времени¹¹¹. Эти группы систем равновесия более или менее независимы, и химический элемент, включенный в них, подчинен в каждой группе весьма различным физико-химическим закономерностям.

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

Я буду называть эти разные группы систем равновесия разными *формами нахождения*¹¹² химических элементов. Я не могу здесь останавливаться более подробно на формах нахождения химических элементов. Замечу только, что таких форм должно быть очень много, но на Земле, не говоря уже о земной коре, наблюдаются немногие. Если мы выйдем за пределы земной коры и еще более – за пределы нашей планеты, мы встретимся с чуждыми формами нахождения элементов, нам здесь неведомыми; таковы, например, «газы» из электронов солнечной короны, состояния вещества комет или туманностей, тяжелые газы таких звезд, как звезда В Сириуса¹¹³.

Формы нахождения были выделены чисто эмпирически, причем оказалось, что каждая из них отличается особым состоянием в ней атомов. По существу это *области разного состояния атомных систем*.

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

Но есть еще одна, *четвертая*, форма нахождения, обычно не отличаемая и не принимаемая во внимание, – состояние *рассеяния химических элементов*. В миграциях элементов эта форма играет очень видную роль. Она, как мы видели, характерна для определенной геохимической группы элементов¹¹⁴.

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

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

3. Геохимия йода и брома

Мы знаем из ежедневного опыта наших лабораторий, что эти элементы в условиях нашей жизни могут давать тысячи соединений с другими простыми телами. Многие из этих соединений очень устойчивы в термодинамических условиях земной коры. Однако они в ней не образуются. Мы находим только 13 минералов, содержащих йод, и 3–4 минерала, содержащих бром¹¹⁵. Коли-

чество брома в земной коре не меньше 10^{16} т, количество йода – порядка 10^{15} т. Йод и бром гораздо более распространены, в несколько тысяч раз более, чем сурьма, селен или серебро, но между тем как число минералов этих последних элементов заходит за пределы ста для каждого из них, для брома и йода оно не больше 17.

Минералы йода и брома

Минералы йода

1. Йодистый водород?	HJ
2. Йодирит	AgJ
3. Майрсит	CuJ · 4AgJ?
4. Йодобромит (иодэмболит)	Ag(Br · J · Cl)
5. Купроиодаргирит	(Ag, Cu)J
6. Токорналит	(Ag, Hg)J?
7. Маршит	CuJ
8. Кокцинит	HgJ ₂ ¹¹⁶
9. Йодистый аммоний	NH ₄ J?
10. Лаутарит	CaJ ₂ O ₆
11. Йодат натрия	NaJ ₂ O ₆ ? ¹¹⁷
12. Шварцембергиг	Pb · J ₂ O ₆ · 3Pb ₃ O ₂ Cl ₂ ¹¹⁸
13. Датцеит	CaJ ₂ O ₆ · CaCrO ₄

Бром

1. Бромаргирит	AgBr
2. Йодобромит (иодэмболит)	Ag(Br · J · Cl)
3. Эмболит	Ag(Cl · Br)
4. Бромистый аммоний	NH ₄ Br

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

Огромные массы, сотни тысяч тонн йода сосредоточены в *йодноватокислом кальции*, может быть, в *йодноватокислом натрии*, очень мало изученных минералах, из которых лутарит¹¹⁹ наиболее исследован. Эти йодноватокислые минералы рассеяны в селитряных и гипсовых отложениях Южной Америки¹²⁰.

Йодистые и бромистые соединения серебра находятся в меньших количествах и кажутся более устойчивыми в нижних областях биосферы, ниже кислородной поверхности¹²¹. Все другие минералы йода и брома представляют минералогические редкости; их иногда находят килограммами или даже в меньших количествах. Нет сомнения, что количество йода и брома в этой форме нахождения в минералах не превышает в лучшем случае нескольких миллионов тонн. Количества йода в изоморфных подмесяцах, по-видимому, еще более незначительны. В общем количестве йода в минералах представляет лишь ничтожную долю по сравнению с существующей в земной коре его массой. Все минералы йода и брома вадозны, т.е. они образуются и существуют только в поверхностном слое коры, в биосфере. Вадозными должны считаться и вулканические их возгоны, так как они в твердом виде не могут существовать в более глубоких слоях земной коры. Не существует ни одного минерала йода или брома, образовавшегося в слоях коры более глубоких – в областях метаморфических или магматических.

Йод и бром находятся в больших количествах в живом веществе, во всех организмах¹²². Там йод открыт Б. Куртуа¹²³. Многие организмы жадно его захватывают. Так, по мнению А. Готье¹²⁴, весь йод биосферы, поверхностных слоев океана до 800 м глубины, почвы, атмосферы существует лишь в этом состоянии – собран в живом веществе. Не менее значительное количество йода (и брома) сосредоточено в водных земных растворах, где они существуют в состоянии ионов J' и JO'_3 и свободного йода. Организмы черпают – концентрируют – из них свой йод (и бром). Это более глубокие слои моря, озера и солонцеватые болота, соляные источники, верховодки, вся пресная вода.

Йод и бром проникают все воды земной коры, а не только воды биосферы. Они временами концентрируются в минеральных источниках, в пластовых водах. Источником йода водных растворов в значительной части является его биогенная миграция. Возможно, что это общее явление¹²⁵. Йод может достигать порядка $10^{-20}\%$. Он находится в этих водах в форме ионов J' и свободного йода [8].

Миллионы миллионов тонн земного йода не входят ни в организмы, ни в минералы, ни в природные воды. Они рассеяны в горных породах. Все изверженные и метаморфические горные породы и составляющие их минералы, не говоря об осадочных породах, содержат йод в виде следов – в количествах $1,7 \cdot 10^{-5}$ – $1,25 \cdot 10^{-40}\%$ по А. Готье, в несколько меньшем – по новым анализам Г. Фелленберга и его сотрудников (от $1,9 \cdot 10^5$ до $8,1 \cdot 10^{-50}\%$). Рассеяние йода – полное, напоминает в этом отношении сделавшееся нам привычным нахождение радиоактивных элементов¹²⁶. Йод является – по характеру своего нахождения – как бы моделью радия. Его можно найти во всех без исключения минералах, в которых он иногда собирается в различных, иногда относительно больших количествах. Многочисленные измерения Фелленберга дают пределы от $3,8 \cdot 10^{-3}$ (бронит) до $5 \cdot 10^{-60}\%$ (кальцит).

Рассеяние в виде таких «следов» является наиболее характерной и обычной формой нахождения йода в земной коре. Мы не можем установить никакого отношения между его количеством и другими элементами горных пород и минералов, где он найден, как будто атомы или, может быть, ионы йода рассеяны во всем земном веществе под влиянием сил не химических, а скорее физических, быть может, межуатомных. Очень возможно, однако, что йод и бром находятся, может быть отчасти, в волосной воде, пропитывающей земное твердое вещество, в слабом растворе¹²⁷.

В тесной связи с нахождением его в организмах, в водах, в твердом веществе находится и содержание йода в земной атмосфере, откуда он может через атмосферные осадки опять попадать и в воды, и в организмы¹²⁸.

Наши знания о *распространении брома* менее полны, но ясно, что его история в общем подобна истории йода¹²⁹.

Здесь мы видим замкнутый круг нового рода. Йод и бром проникают в состоянии рассеяния вещество земной поверхности. Их атомы или свободные ионы захватываются из него живыми организмами и сосредоточиваются в создаваемых ими соединениях, содержащих иногда, как, например, тела морских губок, до 8,5% и, вероятно, больше йода¹³⁰. По-видимому, часть рассеянных атомов йода захватывается также поверхностными химическими реакциями и дает вадозные минералы. Очень возможно, однако, что эти химические реакции могут протекать лишь в зависимости, прямой или косвенной,

от живого вещества, ибо они наблюдаются только в условиях, благоприятных накоплению органического вещества, продукта жизни. С течением времени йодистые и бромистые продукты организмов, так же как и газообразные органические минералы, как мы видели, всегда с жизнью связанные, разрушаются, йод и бром возвращаются в состояние атомов и йонов с тем, чтобы вновь начать тот же круговой процесс.

В этом круговом процессе характерны два явления – влияние жизни и в общем слабая концентрация йода. Долгое время проходит, прежде чем круговой процесс заканчивается. Новый фактор выступил в последнее время – человек. Так, в течение геологического времени нетронутым сохранялся йод, собранный жизнью в каменных углях со слабой концентрацией, близкой к $6 \cdot 10^{-40}\%$, – сейчас человек, сжигая уголь, ежегодно вводит в атмосферу многие тысячи тонн йода, возвращающегося из атмосферы – после остановки в сотни миллионов лет – вновь в живое вещество¹³¹. Другим таким же процессом являются всегда богатые йодом железные руды, образующиеся в биосфере органогенным путем или при участии жизни¹³².

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

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

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

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

Без них история химических элементов не может быть понята.

4. Живые организмы в земной коре

Живые организмы с геохимической точки зрения не являются случайным фактом в химической организованности земной коры; они образуют ее наиболее существенную и неотделимую часть. Они неразрывно связаны с косной материей земной коры, с минералами и с горными породами. Изучая живые организмы, биологи в большинстве своих работ оставляют без внимания неразрывную связь, теснейшую функциональную зависимость, существующую между окружающей средой и живым организмом. Ясно сознавая организованность организма, они совершенно не учитывают организованность среды, в которой живет организм, т.е. биосферы¹³³. Эта среда представляется им инертной, от организма не зависимой, – как хорошо и ярко выразил Клод Бернар¹³⁴ – *космический*. Так, изучая организм, они изучают не природное тело, а идеальный продукт своей мысли. Это – часто удобный, даже необходимый прием научной работы, очень распространенный в естествознании. Следуя ему, сложные явления природы заменяют упрощенными моделями, идеализируют эмпирические выводы или факты, от них отходят. Материальный треугольник не есть треугольник геометрии, «атмосфера» физики не есть окружающая нас тропосфера, животное или растение биолога не есть живое, реальное тело, не есть живой природный организм. Это всегда надо

сознавать, и рано ли, поздно ли наступает момент, когда становится необходимым коренным образом изменить основные представления.

Это сейчас наступает в биологических науках.

Великие биологи прошлого сознавали неразрывную связь, соединяющую организм с окружающей его природой. В конце XVIII в. Ф. Вик'Азир¹³⁵ ярко выразил эти идеи в блестящих лекциях, читанных в Париже, в которых он старался дать научное и логическое определение жизни. Это было одно из многих определений жизни, одна из попыток разрешить проблему, больше логическую, чем научную, в течение многих поколений привлекавшую к себе внимание ученых и философов. Кювье в оказавшем большое влияние докладе, представленном им в 1808 г. Наполеону, о состоянии наук во Франции после революции, выразил те же мысли, что и Вик д'Азир, с непревзойденными ясностью и точностью. Он углубил эти мысли в других своих работах¹³⁶. Он говорил: «Жизнь представляет, таким образом, более или менее быстрый, более или менее сложный вихрь, направление которого постоянно и который всегда захватывает молекулы, обладающие определенными свойствами; но в него постоянно проникают и из него постоянно выбывают индивидуальные молекулы, так что *форма* живого тела для него существеннее, чем его *вещество*. Пока это движение существует, тело, в котором оно имеет место, *живо, оно живет*. Когда движение окончательно останавливается, тело *умирает*». Одна из основных мыслей, здесь выраженных, – большая важность формы живого тела, чем его вещества, была в течение всего XIX в. главной идеей биологии. Восприняв ее, отбрасывали все остальное, значение чего было ясно Кювье. В XIX в. в общем оставляли в стороне не только вещество – молекулы, но также действие организма на окружающую среду, т.е. *движения* молекул среды, существенно необходимые, по мнению Кювье, для жизни.

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

Геологически они привели к выявлению организованности биосферы приспособленной к жизни и жизнью воссоздаваемой. Частным ее проявлением являются биогеохимические процессы, в этой книге изучаемые. Вихрь атомов, входящих и выходящих из живого организма, устанавливается определенной организованностью среды жизни, геологически определенным механизмом планеты – биосферы.

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

Крупный и оригинальный французский зоолог Ф. Гуссе¹³⁷ очень хорошо отметил схематизацию, полное несоответствие «живого организма» биолога с настоящим живым организмом, с природным телом. Реальный организм неразрывно связан с окружающей средой, и можно отделить его от нее только мысленно.

Нельзя изучать и понять организм, нельзя познать его форму и жизнедеятельность, не изучая и не зная среды жизни. Младший современник Гуссе, английский физиолог Д. Хальдан¹³⁸ еще глубже связал среду жизни с функ-

циями организма. Другой, американский, физиолог Л. Гендерсон наконец дал этим представлениям форму еще более яркую и глубокую – он связал ее с геологическими процессами в единое целое.

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

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

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

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

В архиве науки мы находим глубокие идеи этого рода, которые должны останавливать внимание и нашей эпохи. Эти идеи живы, сейчас оживают. Старинные ученые конца XVIII в. взирали на природу с умом, менее ограниченным схемами и привычками мысли, чем их потомки. Раньше окончательного образования новой химии господствовала идея *единого космоса* и связанное с нею искание *единой силы*, правящей миром. Эту силу думали видеть во всемирном ньютоновском *тяготении*. Во всех явлениях нашей повседневной жизни – в падении яблока с дерева – и в величайших проявлениях космоса – в движении небесных светил – во всей единой системе природы сознавалась одна и та же единая сила. И. Ньютон, открывший законы всемирного тяготения и паривший над научным пониманием космоса во второй половине XVIII и в XIX в., не был автором идеи всемирного притяжения¹³⁹, но и он пытался перенести свои законы в новые области, где, как мы теперь видим, господствуют не они – в химию¹⁴⁰.

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

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

В XVIII в., идя по этому пути, Ш. Кулон¹⁴¹ доказал, что сходны с тяготением законы притяжения и отталкивания наэлектризованных тел; однако эти законы одинаковы только по форме. Лаплас, исходя из притяжения, пришел к теории особых, отличных от тяготения капиллярных сил. Попытки найти проявления всемирного тяготения в явлениях химии¹⁴², в химическом средстве, привели к открытию новых законов и плодотворных обобщений, не связанных с ньютоновским притяжением¹⁴³. В области биологии в 1782 г. С.-Петербургская Академия наук предложила на конкурс вопрос, вытекающий из того же течения мысли. Спрашивалось, не существует ли отношений между ньютоновским притяжением и силой, действующей в явлениях питания и дыхания живых существ. Какая сила дает возможность живым организмам извлекать из окружающей среды все вещество, нужное им для жизни и роста? Один из наиболее выдающихся членов нашей академии, великий исследователь жизни, один из создателей эмбриологии, Каспар Вольф, которому

принадлежит инициатива постановки этого вопроса¹⁴⁴, сам напечатал после конкурса мемуар¹⁴⁵, в котором доказал то, что нам кажется очевидным, – что силы питания и дыхания совершенно иные, чем ньютоновское тяготение. Однако то, что нас может интересовать в этом забытом эпизоде прошлого, – это сам вопрос по себе. Этот вопрос представляет по существу попытку научно обнять отражение в окружающей среде, в биосфере, совокупности бесчисленных мельчайших явлений дыхания и питания живых существ. Питание и дыхание рассматриваются здесь не только как явления организма, но также как планетные явления.

К концу XVIII в. и в начале XIX другой ученый, известный польский врач Е. Снядецкий¹⁴⁶, вернулся к тем же идеям. Он сравнивал ньютоновское тяготение с «притяжением» вещества, с питанием и дыханием живых существ; он выставил положение, что сила, вызывающая эти процессы организма, растет в своей интенсивности обратно пропорционально массе организма, между тем как ньютоновское притяжение вещества действует пропорционально массе. Мелкие живые существа, невидимые глазу, производят самые значительные эффекты. Это течение в *биологических* изысканиях вскоре совершенно замерло¹⁴⁷, но совокупность *идей*, его вызвавших, вновь теперь возникла в *геохимии*, ибо влияние живых существ в истории химических элементов земной коры вызвано главным образом их питанием и дыханием¹⁴⁸. В геохимии организмы проявляются и могут быть изучаемы только с точки зрения общего эффекта, производимого этими физиологическими явлениями, совокупность которых образует, таким образом, планетное явление.

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

5. История свободного кислорода

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

Свободный кислород в молекулах O_2 , как мы знаем, в форме газа и еще больше в водных растворах играет совершенно исключительную роль во всех химических реакциях земной поверхности. Можно сказать, что он своим присутствием меняет весь их ход. Количество непрерывно существующих в земной коре молекул O_2 огромно. Можно определить его с достаточной точностью. В атмосфере – в тропосфере и в нижней стратосфере – вес свободного кислорода, молекул O_2 , по С. Аррениусу¹⁴⁹, соответствует минимально $1,2 \cdot 10^{15}$ т, максимально $2,1 \cdot 10^{15}$ т. Эта масса в сотни тысяч раз превышает общие массы в земной коре целого ряда многочисленных химических элементов земной коры.

Атмосфера далеко не содержит всего свободного кислорода. Очень значительная часть его находится в растворе в водах и прежде всего в той массе соленой воды, которая образует мировой океан. Все же эта часть мень-

ше, чем вся масса свободного кислорода атмосферы и немногим превышает $1,5 \cdot 10^{13} \text{ т}^{150}$.

Свободный кислород также растворен в пресной воде суши, растворен или окклюдирован в снегах и во льдах. Но это количество меньше растворенного кислорода гидросферы, так как весь объем пресной воды, по В. Гальбфассу¹⁵¹, составляет лишь $3,6 \cdot 10^{-100\%}$ объема соленой воды океана, даже включая сюда льды и снега, представляющие по весу своему господствующую часть воды суши. Так, по Гальбфассу, объем льдов соответствует $3,5\text{--}4 \cdot 10^6 \text{ км}^3$, объем воды океана $1,3 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ (О. Крюммель), объем воды озер, болот, рек и надземных вод $7,5 \cdot 10^5 \text{ км}^3$ максимально. Таким образом, все количество свободного кислорода, даже считая свободный кислород, включенный в осадочные породы, немного превышает $1,5 \cdot 10^{15} \text{ т}$, приблизительно составляя одну десятитысячную часть всего кислорода земной коры¹⁵².

Мы знаем, что свободный кислород существует лишь на поверхности Земли. Вода глубоких источников, как это доказал уже в конце XVIII в. врач Д. Пирсон (1751–1828) в Англии, его не содержит¹⁵³. Газы вулканических и метаморфических пород почти свободны от него.

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

Свободный кислород – самый могущественный деятель из всех нам известных химических тел земной коры. Он изменяет – окисляет – огромное количество химических соединений, он всегда находится в движении, все время вступает в соединения. Мы знаем тысячи химических реакций, которыми он захватывается, во время которых он входит в соединения. Среди них наиболее важны окисленные соединения металлоидов, таких, как сера и углерод (в том числе и соединения организмов), и соединения металлов – железа или марганца. История всех циклических элементов земной коры определяется их отношением к свободному кислороду.

Недавние исследования указывают даже на его первостепенное влияние в вулканических явлениях. Кислород атмосферы, захваченный горячей лавой, дает окисленные продукты (например воды, окислы серы и пр.), и тепло, освобожденное этими реакциями окисления, играет огромную роль в термических эффектах лав¹⁵⁴. Высокая температура лав достигается на поверхности под влиянием этих реакций окисления; лава, поднимающаяся из недр коры и еще не соприкасающаяся с кислородом воздуха, имеет температуру, часто на сотни градусов более низкую¹⁵⁵.

Несмотря на все значение, представляемое этими реакциями окисления для множества таких земных процессов, количество свободного кислорода планеты представляется неизменным или почти неизменным. Очевидно, должны существовать обратные процессы, должны идти освобождение свободного кислорода в окружающую среду взамен кислорода, постоянно удерживаемого в новых прочных соединениях. *Мы знаем в биосфере одну единственную реакцию такого рода*, если будем принимать во внимание только реакции большого масштаба. Это – *реакция биохимическая*, выделение свободного кислорода хлорофильными пластидами земных организмов¹⁵⁶. Эта реакция открыта в конце XVIII в. Д. Пристлеем, углублена трудами выдаю-

щихся ученых, его современников, освещена во всем ее значении, в ее всеобщности, в ее главных чертах женевским ученым Т. де Соссюром¹⁵⁷ в начале прошлого века.

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

Выделение свободного кислорода вне влияния жизни доказано или же является в высшей степени вероятным в связи с процессами радиоактивного распада, разложения газов ультрафиолетовыми излучениями и процессами метаморфизма. Все эти процессы идут в значительной мере вне биосферы, может быть за исключением радиоактивного распада, и в ее явлениях – в создании тропосферы – едва ли участвуют.

В глубинах земной коры кислород должен выделяться, так как соединения, богатые кислородом, например сульфаты или тела, содержащие окись железа, образуемые на поверхности, превращаются в глубоких слоях коры в соединения, более бедные кислородом или его не содержащие¹⁵⁸.

Однако этот свободный кислород должен немедленно вступать в соединения; нигде мы не находим его проявления¹⁵⁹.

Если даже кислород подымается временами и местами из глубин земной коры, совершенно ясно, что эти возможные его выделения, указания на которые встречаются, ничтожны по массе – в биосфере – по сравнению с тем количеством кислорода, которое в ней выделяется биогенным путем¹⁶⁰.

Гораздо важнее могло бы быть выделение свободного кислорода в стратосфере и выше под влиянием ультрафиолетовых излучений в связи с разложением паров воды, может быть углекислоты. Эта область явлений еще менее изучена и учтена по сравнению даже с выделением кислорода в метаморфической оболочке. Однако два обстоятельства должны быть приняты во внимание, сильно уменьшающие геологические значения этого явления:

- 1) малая масса разреженных газов в стратосфере и выше и
- 2) чрезвычайно заторможенный их обмен с тропосферой.

Наконец, третий фактор может быть учитываем: распад молекул воды под влиянием α -, отчасти β -излучений всюду находящихся атомов радиоактивных элементов. Существование этих явлений несомненно, но нигде концентрации таких атомов в природных водах не представляются столь большими, чтобы с ними пришлось считаться в пределах биосферы¹⁶¹. К сожалению, это явление и экспериментально и наблюдением в природе изучено недостаточно.

Учитывая все это, можно сейчас утверждать, что свободный кислород тропосферы и поверхностной водной атмосферы (газов, растворенных в по-



Енджей Снядецкий

верхностных природных водах)¹⁶², т.е. больше чем пятая часть массы тропосферы, есть создание жизни.

Но больше того, совершенно аналогичное явление наблюдается для свободного азота тропосферы¹⁶³, и будет правильным заключить – и это в дальнейшем учитывать, – что *земная газовая оболочка, наш воздух, есть создание жизни*.

В истории свободного кислорода¹⁶⁴ мы получаем, таким образом, яркое мерило геологического и геохимического значения жизни.

6. Живое вещество

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Но ясно, что порядок необходимых явлений один и тот же в живом веществе и в горных породах. Я вернусь позже к сравнению их элементарного химического состава, но и без специальных изысканий очевидно, что с хи-

мической точки зрения разные живые вещества не менее отличаются друг от друга, чем горные породы, что, например, различие между средним составом планктона, богатого диатомовыми водорослями, составом живых коралловых построек или составом подводных зарослей известковых водорослей не менее велико, чем между мрамором и кварцитом.

То же самое относится и к массам, образованным из живого вещества; их можно сравнивать с массами горных пород поверхностных слоев земной коры. Мы часто забываем эти реальные факты, так как мы не привыкли смотреть на организмы как на неотъемлемую и неотделимую часть механизма земной коры. Поясню примером мою мысль. В конце прошлого века, в 1889 г., английский натуралист доктор Карутерс¹⁶⁵ наблюдал над Красным морем довольно обычное явление, повторяющееся в грандиозном размере каждый год, – переселение саранчи с берегов Северной Африки в Аравию. Он определил количество этих прямокрылых в одной из туч, пронесившихся над ним в течение целого дня 25 ноября. Пространство, занятое такой тучей, равнялось $5967,3 \text{ км}^3$ (2304 кв. миль), между тем это не была даже одна из самых больших туч, Карутерс наблюдал гораздо большие. Вес этой тучи отвечал $4,40 \cdot 10^7 \text{ т}^{166}$. Чтобы иметь представление об этом числе, можно его выразить иначе. Оно того же порядка, как все количество меди, цинка и свинца, изготовленных человечеством в течение целого столетия ($4,47 \cdot 10^7 \text{ т}^{167}$). А между тем известные энтомологи, как Д. Шарп и Н.И. Кузнецов, обсуждавшие результаты наблюдений Карутерса, не нашли в них ничего необыкновенного, даже принимая цифру ошибочно даваемого Карутерсом¹⁶⁸ веса тучи в $4,35 \cdot 10^{10} \text{ т}$, в тысячу раз превышающую ту величину, которая вытекает из его наблюдений.

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

Также в биосфере с горными породами, строящими ее твердую часть, с массой жидких вод и с тропосферой могут быть сравниваемы скопления живой природы не по их массе, а по характеру занятого этой массой объема. Хотя объем и масса живых организмов во всемирном океане – в гидросфере – очень незначительны по сравнению с объемом составляющей ее косной материи, все же при непрерывном движении, свойственном живым организ-

мам, значение живых концентраций и отдельных их рассеяний увеличивается до чрезвычайности. Разница между живым веществом и косной материей здесь становится еще более значительной, чем в твердой коре выветривания. В меньшей степени это имеет место для тропосферы, где только прилегающая к уровню геоида часть ее населена жизнью.

Пространство, охваченное жизнью, т.е. объемы живой природы, живые тела, обладает резкой особенностью по сравнению со всей окружающей жизнью косной материей. Эта особенность была названа Л. Пастером, с гениальной прозорливостью впервые в 1838–1848 гг. ее открывшим, *диссимметрией* пространства жизни. Она проявляется в нашей обыденной жизни на каждом шагу, в левизне и правизне – в ярком преобладании, в определенных случаях, правых или левых проявлений, строений, движений внутри живых тел и в явлениях живых организмов в окружающей их среде жизни. Я не могу здесь останавливаться на этом глубоком отличии в проявлении живого и неживого на нашей планете, так мало до сих пор, к сожалению, обращавшем на себя внимание натуралистов и мыслителей. Недавно мне несколько раз приходилось выдвигать значение этого явления¹⁶⁹. Мне важно лишь здесь отметить, что в полном соответствии с характером масс живой природы в биосфере, области диссимметрии в ней – живая природа – и области, ее лишенные, – косная природа – *соизмеримы*. Биосфера – область жизни – с точки зрения характера ее пространства является мозаичной: она составлена из участков разного пространства. Долгое время, геологически длительно, после прекращения жизни ее остатки – некоторые органогенные минералы и горные породы – сохраняют проявления диссимметрии. Только они одни. Диссимметрия вне влияния живого на нашей планете неизвестна¹⁷⁰.

С первых шагов геохимического изучения живой природы два явления огромной важности сразу привлекают наше внимание; они отличают ее, не менее чем диссимметрия, от инертной природы. Прежде всего это ее необыкновенное разнообразие. Каждый вид животных и растений отвечает особому однородному живому веществу. В общем, число описанных видов организмов превышает 1 000 000. В 1929 г. Р. Гессе насчитывал для животных 1 013 773 описанных вида¹⁷¹, в 1918 г. М. Константен, исправляя указания П. Ван-Тигема¹⁷², исчислял их 175 300 для растений. Эти числа каждый год увеличиваются на несколько тысяч; они далеки еще до окончательного подсчета. Одни насекомые дадут миллионы различных видов. Надо допустить, что в *природе* в настоящий момент существует несколько миллионов различных однородных живых веществ, из которых нам научно известна только меньшая часть. В этих веществах содержатся миллионы особых различных молекулярных структур, различных химических соединений, еще менее нам известных. От этой живой материи земной коры с ее поразительным разнообразием резко отличается косная материя. Нам неизвестно в ней и 2500 видов минералов, и это количество увеличивается ежегодно лишь на какие-нибудь десятки видов¹⁷³.

Мы стоим перед явлением огромного значения, бросающимся в глаза и чрезвычайно ярко выраженным. Оно доказывает огромное химическое отличие живого от косного вещества в их проявлении в химической организованности земной коры. В косном веществе лишь исключительные явления, как, например, лавы или газы вулканов, могут по своей изменчивости быть

сравниваемы с разнородным живым веществом. Горные породы, химически инертные, с ним несравнимы.

Эта химическая сложность и изменчивость являются ярким выражением *химической активности* живого вещества. Всякое живое вещество, даже однородное, представляет совокупность интенсивных «молекулярных вихрей», по счастливому выражению Ж. Кювье. Всякий организм совокупности (т.е. живого вещества) постоянно, неудерживо захватывает прямо или косвенно лучистую энергию Солнца и превращает ее в свободную, т.е. способную производить работу, химическую энергию. Значительная часть лучистой энергии Солнца, достигающей земной поверхности, таким образом захватывается и превращается в новую форму. Особенно геохимически важен такой захват зелеными растениями. Геохимические последствия такого строения земной поверхности грандиозны¹⁷⁴.

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

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

7. Вещество в состоянии рассеяния

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

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

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

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

В 1932 году перед нами открылся в этих геосферах, с их рассеянным веществом, в проявлениях излучений материальных, еще меньших, чем атомы,

частицы, в большей, по крайней мере, части неземного происхождения, – такой источник энергии, овладение которой человеком мыслимо, но о котором нельзя было даже мечтать немного лет назад.

Немногие отдельные мыслители XIX в., в том числе Д.И. Менделеев¹⁷⁶, прозревали значение этих высоких областей планеты, заполненных рассеянной материей, физического вакуума, занимающего эти просторы¹²⁷. Эти мыслители, Менделеев в частности, ожидали от изучения высоких слоев свободной атмосферы – «лаборатории погоды» – объяснения многих загадок в явлениях нашей планеты, нас окружающих. Действительность многократно и неожиданно-негаданно превысила самые смелые их научные мечтания.

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

Как глубоко внутрь земной коры идут эти проявления?

В каком состоянии находятся все эти элементы? – больше 50 элементов, обнаруживаемых нами в каждой капле соленой воды океана? 30 химических элементов, по меньшей мере, находящихся в каждой частице белого каррарского мрамора, который нам кажется химически чистым?¹⁷⁸ 43 химических элемента, открываемых в куске мансфельдского медистого сланца¹⁷⁹ в Германии? 50 химических элементов, содержащихся в каждой капле минеральной воды источника Виши во Франции?¹⁸⁰

В каком виде находятся «следы» – атомы – Bi, Mn, Cu, Zn, которые могут быть констатированы посредством явлений люминесценции, как это доказали П. Ленард и В. Клатт¹⁸⁸, в каждом сернистом кальции, приготовленном из кальция любых минералов и всех горных пород, содержащих известь, даже если бы эта известь, химически исследованная, представлялась чистой? И газы атмосферы, когда, например, каждый кубический сантиметр воздуха, нас окружающего, содержит атом (немного более) тяжелого газа радона, неуклонно превращающийся в еще более мелкие частицы, в более легкие атомы? Каково их состояние?¹⁸²

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

В конце XVIII в. в Париже Г. Руэлль и Ж. Д'Арсэ старший¹⁸³ доказали рассеяние золота, предвиденное более старинными химиками, как, например, шведом У. Йерне¹⁸⁴, «последним скальдом», в конце XVII и начале XVIII в. Эта идея¹⁸⁵ зародилась под влиянием упорной экспериментальной работы алхимиков. Г. Дэви¹⁸⁶ в начале XIX в. указал на общее рассеяние натрия. Замеченное, но непонятое Г. Тальботом¹⁸⁷, оно было окончательно установлено, так же как рассеяние лития и кальция (в 1859) в результате основных опытов Г. Кирхгофа и Р. Бунзена¹⁸⁸. Я указывал уже, что к этому времени было доказано, но не признано рассеяние йода Шатеном. Ряд аналогичных данных может быть сейчас отыскан в архиве науки, например для платины¹⁸⁹.

Во многих случаях такое рассеяние, несомненно, могло бы быть объяснено присутствием примесей чисто механических. Но масштаб явления заставляет признать существование незаметного перехода между механической пылью, содержащей, например, натрий, и его атомным рассеянием. И. Форхгаммер¹⁹⁰ в середине прошлого века отметил те же явления для химических элементов морской воды.

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

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

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

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

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

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

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

В газах и жидкостях их атомы редко сталкиваются, и химическая молекула их не может проявляться в той форме, которая для нас обычна. Их эффект главным образом связан с вызываемыми ими электрическими полями (в газах) и влиянием на частичные, волосные и коллоидальные силы в природных жидких массах. Рассеянные атомы радона создают мощные электрические поля тропосферы над сушей¹⁹¹.

В твердых телах, кристаллах и аморфных, они не принимают участия в строении кристаллической решетки (для аморфных – в строении мицелл).

По нашим современным представлениям, они, оставшись вне решетки при кристаллизации¹⁹², находятся в беспорядочном движении и не могут давать нам впечатления химических соединений, проявлять химические свойства, так как не дают ни тех столкновений, которые дают газовые и жидкие тела, ни тех статических систем, которые отвечают твердым соединениям.

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

Дело в том, что твердые земные тела – несомненно в биосфере и в стратосфере и с большой вероятностью и глубже – охвачены сплошь незримой губчатой сетью проникающих все твердое вещество волосных пространств, заполненных водными растворами¹⁹³. Очень вероятно, что в этой волосной водной губчатой массе, охватывающей все твердое земное вещество, сосредоточиваются атомы рассеяния, не входя в пространство, занятое кристаллической решеткой. Мы встретимся еще ниже с этим явлением, когда я буду излагать рассеяние радиоактивных элементов.

Будущее должно будет точно выяснить состояние и движение атомов, находящихся в таком состоянии рассеяния¹⁹⁴. По-видимому, мы имеем здесь дело с проявлениями свободных движущихся атомов, не соединенных в молекулы, заряды которых меняются и которые иногда (или всегда?) находятся в стадиях изменения (в некоторых случаях явного распада). Энергия элементов в состоянии рассеяния есть энергия атомная.

Очерк третий

ГЕОСФЕРЫ. ИСТОРИЯ МАРГАНЦА. ЭНЕРГИЯ ГЕОСФЕР

1. Геосферы и земные оболочки

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

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

Надо иметь все время в виду, что положение геосфер в вертикальном разрезе определенное, но поверхности, их отделяющие, не шаровые, а неровные и исторически сложившиеся в геологическом времени; отдельные точки некоторых геосфер могут далеко заходить вверх и вниз от среднего уровня. Горы коры выветривания в тропосфере нам представляют ясно и образно то явление, о котором я сейчас говорю: орография суши является той математи-

чески сложной поверхностью, которая отделяет литосферу, ее верхнюю геосферу – кору выветривания – от атмосферы, нижней геосферы последней – тропосферы. В огромном большинстве случаев поверхности ограничения всех геосфер столь же «неправильны», геометрически «сложны».

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

Изучение геосфер имеет очень важное значение в геохимии, ибо этим путем можно свести историю всех химических элементов в земной коре к их передвижению, к их миграции из одной геосферы в другую и обратно, к миграции закономерной, непрерывной возобновляемой.

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

В той же второй половине XVIII в., к концу его, после кругосветных путешествий, вскрывших окончательно основные черты южного полушария и Тихого океана, французский гидрограф Т. Кларэ де Флерье¹⁹⁶ смог точно установить существование единого «Всемирного океана», непрерывное единство всех океанов и морей. Это сущность нашего представления о *гидросфере*.

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

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

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

В 1875 г. Э. Зюсс¹⁹⁷ развил содержащееся в понятии о Всемирном океане Кларэ де Флерье представление о нем как о жидкой земной оболочке и назвал ее *гидросферой*.

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

О том, что жизнь как бы охватывает весь земной шар, знали давно, и в конце XVIII в. В д'Азир (1786) выразил это очень ясно¹⁹⁸.

Но значение биосферы выявилось только в XX в., долго спустя после обобщения Зюсса (и раньше его Ратцеля)¹⁹⁹, только после того, как появилась геохимия²⁰⁰.

Это понятие принадлежит к другому классу, чем понятие гидросферы, чего не подчеркнул Зюсс, ибо в биосфере можно различить несколько геосфер: она состоит из совокупности трех геосфер – тропосферы (нижней воздушной геосферы), гидросферы и части стратисферы. Биосфера – одна из *земных оболочек*. Такой же является литосфера Зюсса²⁰¹.

Лишь в XX в. выявились концентрические оболочки в пределах литосферы и атмосферы Зюсса. Трудно сейчас выявить здесь долю участия отдельных лиц, и нет того единодушия в делении литосферы, какое существует для атмосферы²⁰².

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

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

В первом приближении можно основываться на учении о термодинамических равновесиях – гениальном создании американского математика и мыслителя В. Гиббса²⁰³.

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

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

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

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

На самых высоких, доступных измерению областях, в самой верхней геосфере – в *ионосфере* – выявляется сейчас высокая температура (много выше 0°). Она в следующей книзу геосфере – в *стратосфере* – достигает минимума (до – 100°). В области *биосферы* ее вертикальное смещение довольно

сложно и не может быть определено так просто, как это возможно для давления. Но в целом ясно, что температура вновь повышается в биосфере. Этот процесс начался в нижней части стратосферы. В тропосфере (части биосферы) наблюдается повышение температуры. Ход температуры в биосфере неравномерен, с ясным местами (на огромных ее участках, например в гидросфере) охлаждением или остановками (постоянно более низкая температура в тропосфере).

Более правильное и простое изменение температуры идет в стратисфере – нижней ее части особенно. Здесь температура повышается неуклонно, но в разных местах неравномерно, в направлении к центру планеты.

По нашим современным представлениям, в пределах земной коры где-то достигается температура максимума, должно быть, в гранитной геосфере. Ход температуры за пределами земной коры неизвестен²⁰⁴.

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

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

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

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

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

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

Однако во все геосферы входят как основные структурные элементы температура и давление. Они же характерны для всего земного шара, чего нельзя сказать для других переменных термодинамических равновесий Гиббса – ни для фаз (жидкой, газообразной, твердой), ни для химического состава. Фазы – по крайней мере те, которые приняты Гиббсом, – сходят на нет за пределами земной коры; химический состав, несомненно, по крайней мере в верхней над стратосферой геосфере, принимает такие формы, которые несравнимы с теми, какие охвачены теорией Гиббса²⁰⁵.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Мы пока оставляем в стороне явления электромагнитных земных полей, изучаемых геофизикой. Их геохимическое значение, вероятно большое, до сих пор в геохимии эмпирически не улавливается. Однако едва ли можно

Геофера земной коры

I. Термодинамические геоферы	II. Фазовые геоферы	III. Химические геоферы	IV. Парагенетические геоферы	V. Лучистые геоферы
1. Физический вакуум (ионосфера) Материал отходит на второе место – рассеяние. Гравитационные силы не ведут к материальным скоплениям. Вакуум физиков. Газ в крайнем разрежении. Электромагнитные поля господствуют. Выше 80 км до 600–1000 км	1. Ионосфера Чрезвычайно разреженные газы. Твердая пыль. Ионы. Электроны. Выше 75–80 км. Для нижней части ионосферы выясняются <i>максимумы ионизации</i>: 1) <i>слой Appletona (F)</i>. 180 км 2) <i>слой Kennelly Хивесайда (E)</i>. Около 100 км Между слоями E и F различают промежуточный. В E ионов в см³ $1,8 \cdot 10^5 - 1,0 \cdot 10^4$, в F – 3–5 раз больше	Состав неизвестен	1. Ионосфера Ионы Электроны Рассеянные атомы и молекулы. Внизу (около 80 км) светящиеся облака	1. Ионосфера Вся солнечная радиация Солнца и <i>ультрафиолетовая</i> (и из областей гроз стратосферы и тропосферы ?) Электроны Солнца Космическая радиация
2. Верхняя термодинамическая геофера Ничтожное давление. 15–18 км. Температура достигает максимума в <i>ононосфере</i>, минимума в <i>стратосфере</i>. Амплитуда колебаний между максимумом и минимумом превышает 135° (–100 до +35° и выше?)	2. Стратосфера Разреженные газы (молекулы). Книзу незаметный переход в тропосферу, вверх более резкий в ионосферу. От 10–15 до 80 км	1. Озоносфера Азотно-кислородная, содержащая <i>озон</i>, резко меняющая тепловой режим планеты, 30–80 км	2. Озоносфера На границе около 30–50 км <i>перламутровые облака</i> (воды?). Разреженные газы	2. Озоносфера Ультрафиолетовые излучения поглощаются

3. Тропосфера Газовая. Игрют видную роль конвекционные токи и явления турбулентции	2. Стратосфера Азотно-кислородная (H_2O и CO_2 – неизвестно)	3. Стратосфера Разреженные газы (молекулы). Разреженные атомы	3. Стратосфера Солнечная радиация без ультрафиолетовой части. Проникающие излучения
3. Обычный воздух Азотно-кислородная (с углекислотой и аргонном). Радон и торон, вызывающие электрическое поле	4. Обычный воздух Молекулы. Быстро разлагающиеся радиоактивные газы (Rn , Tn)	4. Тропосфера Солнечная и проникающая радиация α -, β -излучения радиоактивного распада, вызывающие электрическое поле Земли	

Диссиметрия в строении земной коры

Разный ход явлений для геосфер над двумя параллельно существующими в разных частях планеты одновременно фазовыми оболочками – жидкой и твердой:

A – гидросферой (жидкой), B – твердой (корой выветривания)

Над гидросферой (A) Rn и Tn тропосферы резко уменьшаются

3. А. Область охлаждения С низкой неувеличивающейся температурой (средняя ок. 4°) и медленно растущим давлением вниз от уровня геоида до 10 км? Температура начинает повышаться ниже 3,8 км от уровня	4. А. Гидросфера (Всемирный океан) Жидкая	5. А-В. Биосфера Характерно <i>живое вещество</i> . Водное равновесие. Коллоиды. Газовое равновесие	5. Гидросфера, кора выветривания А. Световые и тепловые излучения Солнца до 400–1000 м глубины. Проникающие излучения более 700 м глубины
	В. Характерны: пресная вода, сверху обильность O_2 (<i>кислородная поверхность</i> от 20 до 500 м)	Жизнь анаэробная ниже 1200 м, охватывает значительную часть стратисферы	Химических излучений ниже нет В. Световые, тепловые и проникающие излучения загашаются выше кислородной поверхности. Космических излучений же нет

Таблица 8 (окончание)

I. Термодинамические геосферы	II. Фазовые геосферы	III. Химические геосферы	IV. Парагенетические геосферы	V. Лучистые геосферы
3. В. Область охлаждения постоянного и меняющегося На небольшой глубине (метры и десятки метров) начинается повышение температуры. Давление увеличивается в 2,5–3,0 раза быстрее, чем в А				
4. Стратисфера А – отсутствует Б – температура и давление медленно повышаются	5. Литосфера А – отсутствует Б – твердая с водным равновесием	5. Стратисфера А – отсутствует Б – характерны водные растворы Гидраты. Карбонаты. Углистые тела. Сульфаты. O₂ – нет. Концентрация гелия и воды, богатых Ra и MsThI. Осадочные породы	6. Стратисфера А – отсутствует Б – <i>стратисфера</i> Характерны водные растворы. Коллоиды, богатые H₂O кристаллохимические структуры. Биогенные образования	6. Стратисфера А – отсутствует Б – начинают проявляться тепловое излучение и конвекция тепла снизу?
5. Верхняя метаморфическая геосфера А – отсутствует Б – температура не достигает критической для H₂O. Книзу повышается	6. Верхняя метаморфическая геосфера А – отсутствует Б – твердая (<i>область цементации</i>)	6. Верхняя метаморфическая геосфера А – отсутствует Б – выкристаллизация SiO₂ Алюмосиликаты и силикаты. Карбонаты, графиты	7. Верхняя метаморфическая геосфера А – отсутствует Б – кристаллохимические системы, частью с элементами воды	7. Верхняя метаморфическая геосфера А – отсутствует Б – лучеиспускания и конвекция тепла <i>снизу</i>

6. Нижняя метаморфическая геосфера
 А – отсутствует
 В – температура и давление повышаются. Горячие пары – местами выше критической для H_2O

7. Нижняя метаморфическая геосфера
 А – отсутствует
 В – твердая (*область анатексиса*)

8. Нижняя метаморфическая геосфера
 А – отсутствует
 В – лучеиспускания и конвекции тепла снизу

7. Гранитная геосфера
 А – местами и маломощная, преобладающая проявления диссимметрии
 В – температура и давление повышаются к низу
 Мощност 9–13 км?

8. Гранитная геосфера
 Твердая, водная местами магма, богатая парами воды. К низу стекловатая

9. Гранитная геосфера
 Кристаллохимическая система. Магмы местами. Стекловатые массы к низу?

9. Гранитная геосфера
 Лучеиспускание и конвекция тепла снизу

Диссимметрия преграждается

8. Геосфера основных пород
 Давление пород быстро возрастает благодаря увеличению удельного веса их кинизу. Температура достигает максимума к низу? 16–20 км

9. Геосфера основных пород
 Стекловатая?
 Магматические очаги увеличиваются к низу.
 Вязкая к низу?

10. Магмосфера
 Вязкая или стекловатая?
 Магмы в значительной части?

9. Геосфера основных пород
 Обеднение Si, увеличение Mg, Fe
 Ортосиликаты увеличиваются? Ниже перидотитовая?

10. Магмосфера
 Магмы и стекловатые массы? Кристаллохимические структуры неустойчивы?

10. Геосфера основных пород
 Тепловое лучеиспускание к низу?

11. Магмосфера
 Пройдя максимум, температура уменьшается? Лучеиспускание тепловое вниз и вверх

сомневаться в том, что можно выделить геосферы на основании электромагнитных явлений. Здесь необходимо, например, выделить ту или те геосферы, в электромагнитном поле которых появляется северное сияние.

Состояние наших современных знаний может быть представлено табл. 8.

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

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

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

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

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

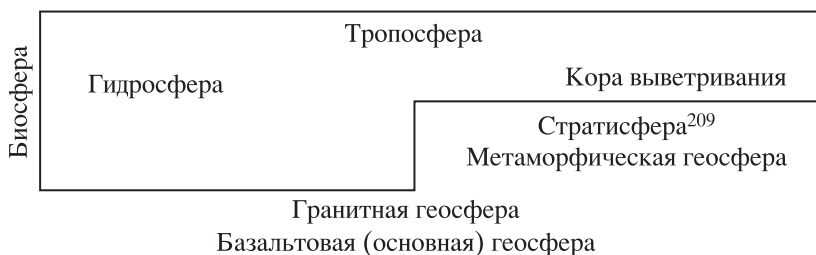
Это ярко выступает уже при рассмотрении географической карты Земли и распределения суши и моря. Мы сразу видим две геосферы, содержащие многочисленные разрывы в сплошности. Такой характер распределения некоторых геосфер является одной из древнейших черт строения верхних геосфер.

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

Я не могу здесь останавливаться на этом явлении и касался его в другом месте²⁰⁸. Диссимметрия в строении океанов и отсутствие под их главной, глубокой частью ряда геосфер вплоть до гранитной геосферы есть основной факт в строении той части земной коры, которая непосредственно доступна нашему научному изучению. Все указывает, что это очень древняя черта строения планеты.

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

Общая картина относящихся сюда явлений может быть выражена следующей схемой.



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

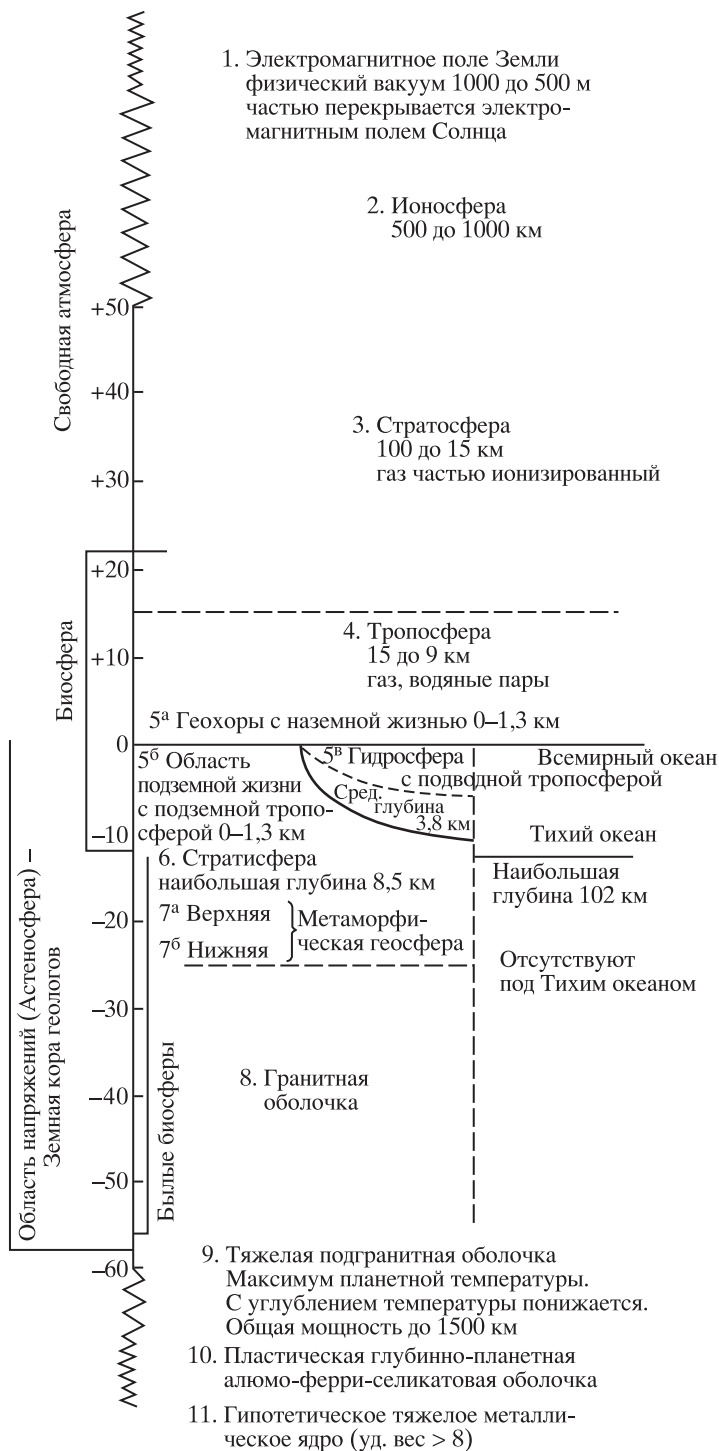
В кору выветривания – в биосферу – выходят породы, непосредственно связанные со стратисферой и с метаморфической оболочкой и непрерывно переходящие в вещество этих низших геосфер. Это менее ясно для гранитной оболочки, однако вполне допустимо, что большие батолиты, непосредственно корнями своими переходя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

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

Ниже коры выветривания лежит *стратисфера*²⁰⁹ – область осадочных пород. Это создание биосферы – тех сил энергии Солнца и радиоактивных распадов, которые на ней господствовали в течение геологического времени, больше двух миллиардов лет²¹⁰. Вода, организмы, ветер – главные деятели ее создания; химические, частичные и гравитационные силы вещества, ее составляющего, в конце концов определяют ее свойства и характер.

Силы эти действуют непрерывно и неустанно. Если бы не было никаких других, им противодействующих, то можно вычислить, что биосфера должна была бы создать в течение хода времени, проявление которого нам доступно в геологической истории Земли, мощную оболочку осадочных отложений толщиной – по исчислениям К. Шухерта²¹¹, в 129,6 км (т.е. немного более 2% среднего земного радиуса – 0,203 его длины).

Но эта осадочная оболочка – стратисфера – неустанно образовывалась среди непрерывного разрушения и перемещения земных слоев. Эти перемещения, связанные с геологическими силами планеты, с седиментацией, денудацией, а главным образом – с тектоническими орогеническими явлениями,



Геологические оболочки и геосферы Земли

чрезвычайно уменьшают реальную мощность этих слоев. Она уменьшается еще силой тяжести, сдавливается под влиянием сверху накладываемых новых масс твердого вещества, и метаморфизмом – одновременным действием химических процессов (связанным с потерей летучих соединений, т.е. уменьшением массы) и давлением. Повышение температуры увеличивает объем ее (более глубоких частей), но это явление сказывается в метаморфической геосфере, но не в стратисфере.

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

Стратисфера к тому же не лежит сплошным покровом под биосферой. Так, в Северной Америке она едва занимает треть поверхности; остальная покрыта вулканическими, массивными и слоисто-кристаллическими метаморфическими породами. Толщина осадочных пород не превышает 1 км на половине этого континента, но самые толстые слои покрывают лишь одну восьмую его поверхности²¹².

Ту же картину эта осадочная оболочка (стратисфера) дает для других континентов. Взгляд на геологическую картину Союза – на всем протяжении Евразии – ясно указывает, что в этой части планеты стратисфера должна занимать много меньше трех четвертей земной поверхности.

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

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

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

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

Легко убедиться, что земная кора нигде не проявляет признаков существования первичной, гипотетической коры. *Она имеет с ней общим одно только имя.*

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

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

I	{	1. Ионосфера
		2. Стратосфера
		3. Биосфера
II	{	4. Стратисфера
		5. Метаморфическая оболочка
III	{	6. Гранитная оболочка
		7. Основная (базальтовая) оболочка

Эти оболочки (частью целиком совпадающие с определенными геосферами²¹³) определяют ту область земного шара, в пределах которой только идут геохимические процессы. Ниже лежит область земного вещества, о которой мы имеем очень неточные и неполные представления.

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

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

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

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

Итак, область геосфер – земная кора – является областью, где идут геохимические процессы, поскольку они доступны нашему эмпирическому изуче-

нию. Чем дальше и глубже мы идем в эту область, тем менее точными, более бледными и бедными фактами становятся наши знания.

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

Основной чертой строения земной коры является, мне кажется, то, что это единственная область планеты, где существуют и могут проявляться всем нам известные – и определяющие жизнь и окружающую ее среду – *физические состояния материи*: твердое, жидкое и газообразное. Земная кора есть единственная область планеты, где они все могут существовать²¹⁴. Может быть, именно этот признак правильно принять за исходный для выделения области геосфер, так как возможно, что нет того совпадения области земной коры с границей изостатической поверхности, которая часто берется как нижняя граница земной коры, и само понятие изостазиса требует внимательного эмпирического обоснования.

Уже на 60 км вниз от уровня геоида под сушей давление достигает примерно 30 тыс. ат/см², при котором исчезает различие между жидким, твердым (кристаллическим) и газообразным состояниями. Вещество, пластическое и упругое, обладает новыми, совершенно нам чуждыми проявлениями. Мы реально его даже представить себе не можем, так как не умеем образно выразить мир под такими давлениями²¹⁵.

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

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

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

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

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

Мы видели, что история большинства химических элементов в земной коре – всех циклических, значительной (по массе) части рассеянных и сильнорадиоактивных элементов, по-видимому элементов редких земель, – характеризуется замкнутыми *круговыми процессами*. Эти круговые процессы соответствуют изменениям равновесий химических элементов в различных земных оболочках в течение достаточно продолжительного геологического

времени. Лишь небольшие доли весовых процентов атомов не охвачены круговыми циклами, но эти небольшие доли играют совершенно исключительную по значению роль в механизме земной коры.

Эти круговые процессы можно проследить из биосферы до основной (базальтовой) оболочки и обратно. В крайнем случае можно допустить как нижний предел круговых процессов 60 км (эклогитовая или дунитовая геосфера?). В верхней части планеты материальный обмен, участие химических элементов в круговой миграции элементов, по-видимому, заканчивается в стратосфере. Таким образом, область круговых процессов – земная кора – в вертикальном разрезе не превышает 130–140 км.

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

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

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

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

Я буду пользоваться для их различения понятиями, введенными в геологию Э. Зюссом, который следовал по пути, проложенному чешским ученым Ф. Пошепным, несколько его уточнив²¹⁶.

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

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

Одновременно удобно различать:

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

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

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

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

2. Геохимическая история марганца

Эти совсем простые понятия позволяют уже приступить к изучению множества геохимических проблем. В моем изложении я остановлюсь на истории лишь немногих типичных элементов: одного обычного металла – марганца, двух важнейших элементов – кремния и углерода и на историю сильнорадиоактивных тел – U и Th, роль которых в геохимии совсем исключительная.

Марганец образует несколько больше 0,1% земной коры и, вероятно, его количество более значительно, так как все новые самостоятельные определения его дают все бóльшие и бóльшие для него числа. Марганец дает минералы, он находится в состоянии рассеяния, он входит во все живые организмы и в природные воды. Соединения, наиболее богатые марганцем, содержат до 77% металла (например, минерал манганазит MnO). Вместе с тем он находится в состоянии чрезвычайного рассеяния, например всегда в наиболее чистых соединениях кальция²¹⁷. В этих телах он выявляется иногда только самыми чувствительными нашими приемами исследования – светящимися «фосфорами». Содержание его немного превышает $10^{-5}\%$ веса кальция. Марганец присутствует в каждом организме, в каждом микробе, в количестве, совершенно для нас неуловимом, и вместе с тем он на земной поверхности дает скопления в миллионы тонн. Его история в каждой из земных оболочек совершенно разная.

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

В массивных породах эти марганцевые минералы находятся в очень определенных условиях: в пегматитах кислых пород, в некоторых жильных породах или в магматических сегрегациях. В таких случаях породы содержат процентное содержание марганца, достигающее до нескольких единиц²¹⁸. Этим путем могут даже образовываться скопления *руд марганца* в форме марганцевых солей ниобовой, танталовой, вольфрамовой кислот. Относящиеся сюда минералы, как вольфрамит, гюбнерит, колумбит, танталит, играют большую роль в истории вольфрама, ниоба и, может быть, тантала. Большая часть атомов вольфрама и, может быть, ниоба этим путем связана с марганцем. Встречаются иногда соли марганца почти чистые, как некоторые гюбнериты, $MnWO_4$ ²¹⁹.

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

Аналогичны концентрации некоторых других марганцевых минералов того же происхождения – фосфатов, титанатов, алюмо- и феррисиликатов и силикатов марганца (например, марганцевые гранаты), шпинелей, титаносиликатов (астрофиллиты) и даже манганитов²²⁰.

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

Марганец дает ювенильные минералы в эманациях вулканов (например, скаккит – $MnCl_2$). Однако массы, ими образуемые, ничтожны²²¹.

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

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

Большая часть марганца массивных пород, как то давно указал Ш. Сент-Клер Девиль²²², связана с кремнием, а не с алюминием, встречается в мета- и в ортосиликатах. Однако в меньшем количестве он встречается в шпинелях и в некоторых алюмосиликатах: в слюдах, в турмалинах и в полевых шпатах. В породах марганец связан с железом. Отношение Mn:Fe изменчиво в кислых и в основных породах:

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

Есть кислые породы, гораздо более богатые марганцем, в которых отношение Fe:Mn колеблется между 5 и 20²²³.

Марганец в массивных породах является спутником железа и собирается в железистых минералах. По И. Фогту²²⁴, отношение Mn:Fe в пределе для них достигает 3:100.

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

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

Марганец находится в каждой изверженной породе в количествах, обычно не превышающих, по мнению Г. Вашингтона и Ф. Кларка²²⁵, 0,3%. Его среднее количество для таких пород – 0,124% Mn; оно колеблется в различных областях земного шара; для Европы оно будет 0,061%, для США – 0,076%²²⁶.

Существуют породы с большей его концентрацией. Согласно Г. Вашингтону и Ф. Кларку, самая большая концентрация наблюдалась в измененных изверженных породах Багии: они содержат до 1,90% Mn²²⁷. Очевидно, однако, что эта цифра может быть лишь временной, предварительной. Едва ли она значительно изменится и много превысит 2%²²⁸. Очевидно, что минералы изверженных пород (изоморфные смеси, богатые марганцем) должны давать большие концентрации его атомов, чем сама содержащая его порода. К сожалению, анализы их очень малочисленны. По-видимому, существуют два резко отличных случая: 1) изоморфные смеси, бедные марганцем – несколько десятых процента по весу (это общий случай) и 2) изоморфные смеси, богатые марганцем, содержащие больше 1% металла²²⁹. Следовало бы рассматривать эти последние минералы как определенные марганцевые подвиды или разновидности. Таковы, например, марганцевая роговая обманка, бланфордит (пироксен) и т.д.²³⁰ Такие разновидности породообразующих марганцевых минералов, вероятно, гораздо более обычны, чем думают.

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

Вадозные минералы марганца представляют совершенно иную картину. Соединения, богатые марганцем, не только существуют, но они представляют самые стойкие формы его нахождения в биосфере и стратисфере. Нам известно много десятков таких минералов. Наиболее распространенным и самым стойким является двуокись марганца – MnO_2 . Она выделяется в двух формах – $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ (пирролюзит – наиболее обычный) и полианит – MnO_2^{231} .

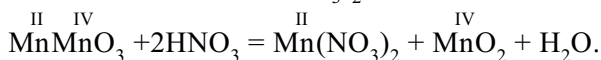
Все вадозные или другие соединения, содержащие марганец, превращаются в коре выветривания в пирролюзит, в почти чистый MnO_2 , всегда вне водной среды или среды, богатой живыми организмами и продуктами их разрушения. В обратных случаях пирролюзит нестойкий, он заменяется гидратными телами, богатыми марганцем,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

Марганец – химический элемент, окислы которого имеют очень различные химические свойства. В земной коре господствуют соединения двух-, трех- и четырехвалентного марганца. Однако они охватывают только большинство марганцевых минералов: вероятно, есть комплексные соединения марганца с иной валентностью²³².

Соединения обычных окислов – MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 – характеризуются в чистом состоянии очень разнообразными окрасками. Соли MnO – розовые сложные комплексы²³³, заключающие Mn_2O_3 – желтые, быть может, коричнево-красноватые, соли, MnO_2 – коричнево-черные. MnO при условиях земных оболочек всегда представляют основание, подобное FeO , ZnO , MgO ; соли этих оснований изоморфны, имеют аналогичные химические формулы и очень близкие кристаллические решетки. Они дают твердые кристаллические растворы, изоморфные смеси. Окислы Mn_2O_3 и MnO_2 , наоборот, ангидриды; они дают с другими окислами иные типы соединений: 1) соли или 2) сложные ангидриды, способные образовывать сложные соли. Так, MnO_2 может давать соли, заключающие Fe, Mn, Cu, Pb, Ba, например BaMnO_3 , соль кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Он может давать сложные ангидриды, например $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$, т.е. Fe_2MnO_5 , марганцевые соли которого неопределенной формулы находятся в вадах и в псиломеланах.

В силу этого история марганца в земной коре кажется запутанной; в одном и том же минерале атомы марганца отличаются разной валентностью и очень различными химическими свойствами. Так, очень распространенный фреатический минерал, дающий иногда большие скопления руды марганца – *браунит*, имеет формулу, соответствующую Mn_2O_3 . Однако это не окисел Mn_2O_3 , о котором мы говорили. Это марганцевая соль кислоты H_2MnO_3 , ангидрид которой MnO_2 . Его формула $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$. Действие на нее азотной кис-

лоты ярко обнаруживает такое ее химическое строение: образуется черный осадок MnO_2 и розовый раствор $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.



Другой фреатический минерал – гауссманнит Mn_3O_4 – отвечает марганцевой соли другой кислоты, ортомарганцевой кислоты MnO_4 ; его формула $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}_2\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}\text{O}_4$. Эти содержащие марганец кислоты аналогичны кремневым кислотам, и в браунитах мы всегда имеем изоморфные подмеси $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}\text{O}_3$, $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}\text{SiO}_3$, а также FeSiO_3 .

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

Вады – очень сложные смеси гидратов различных кислот, марганцевых, марганцево-марганцовистых и железо-марганцовистых. Многие вады содержат гидраты кислых солей тех же кислот – железные, марганцевые, кальциевые, бариевые и т.д. Они поглощают различные посторонние тела, соединения P, Si, Cu, Ba, Co, K, Li и т.д. Их состав очень изменчив в зависимости от физико-географических и биологических условий среды их образования и нахождения. Марганец в форме вадов очень часто находится в связи с железом. Железо входит в состав вадов и вместе с тем оно химически выделяется в форме гидратов окиси железа (лимониты, гетиты и т.д.). Эти гидраты часто встречаются в механической смеси с вадами. Очень характерно, что изоморфные смеси железных и марганцевых тел как в вадах, так и в гидратах окиси железа (часто содержащих марганец) не дают непрерывных рядов. Известны лишь вады, бедные железом, и водные окиси железа, бедные марганцем²³⁴. Промежуточные члены ряда, по-видимому, всегда отсутствуют. Даже в механических смесях вадов, содержащих железо, и лимонитов, содержащих марганец, часто наблюдаются приближения к тем же соотношениям.

Вады, богатые марганцем, и лимониты, бедные им, образуются в различных условиях, например в различных озерах²³⁵. Когда условия их нахождения меняются, лимониты и вады переходят друг в друга. Таким образом, наблюдается следующее равновесие:

Лимониты, содержащие марганец $\rightleftharpoons$ вады, содержащие железо.

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

В настоящую эпоху вады образуются большими массами в различных местах на дне Всемирного океана и соседних морей. Конкреции вада, неизменно содержащего железо и марганец, в количестве миллионов тонн отлагаются на дне Индийского, Атлантического, Тихого, Антарктического океанов²³⁶. Они собираются местами здесь на дне с большими перерывами на пространствах в десятки тысяч км²: часто, но не всегда, например в Тихом океане, они встречаются в наиболее глубоких местах, в отложениях, богатых вулканическими

продуктами. Вады образуют большие конкреции, мелкие желваки, часто на теки и тонкие слои на раковинах, костях, трубках червей, кусках пород. Эти конкреции содержат до 40% марганца. Глубокие океанические осадки «Red clay» – красный ил экспедиции Челленджера – также богаты марганцем; в среднем для Тихого океана они содержат до $7,6 \cdot 10^{-10}\%$ Mn²³⁷.

Вады образуются не только в глубоких частях океана, но их также находят в неглубоких водовместилищах, на дне приконтинентальных морей. Они здесь, по-видимому, содержат больше железа, иногда даже железо преобладает. Их размеры как будто меньше. Их находят в Черном море, в больших количествах в северных морях – в море Баренцевом, Карском, в Балтийском, в море братьев Лаптевых²³⁸. Очень возможно, что это мало изученное явление более обыкновенно, чем это указывают отмеченные находки.

Оно свойственно не одним соленым водовместилищам²³⁹. Подобные образования, иногда другой формы, отлагаются в тысячах пресноводных озер и болот, связанных с историей древних ледников ледниковой эпохи северных стран, – в Шотландии²⁴⁰, в Скандинавии²⁴¹, в Финляндии²⁴², в северо-восточной части СССР²⁴³, в штатах Канады²⁴⁴ и Северной Америки, – встречаются здесь и в реках, где, впрочем, их значительные скопления более редки²⁴⁵.

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

То же явление имеет место в осадках и в отложениях озер и рек наших широт, в детрите дна болот, в стоячих водах долин больших рек. Иногда, как в бассейне Амазонки, в областях, ежегодно затопляемых ее разливами, постоянно образуются отложения вадов и псиломеланов. Они скопляются с течением времени, образуя новые месторождения марганца²⁴⁶.

Марганец выделяется всюду в связи с источниками и метеорными водами. В почвах и подпочвах местностей, богатых водой, в почвах северных тундр, в почвах песчаных, в черноземных Украины, России, Румынии и Северной Америки²⁴⁷, в болотных почвах наших стран, в латеритовых почвах подтропических стран постоянно находятся миллионы миллионов конкреций вадов, псиломеланов, пиролюзита в состоянии непрерывного создания²⁴⁸. Обычно эти невидные, мелкие землистые выделения; ими, по-видимому, надо объяснять концентрацию марганца в некоторых почвах. В то время как в массивных горных породах, как мы видели, количество марганца едва ли когда-либо значительно превышает 2%, – есть почвы, где концентрация достигает 7,0%; таковы черные «вулканические» почвы Гавай, среднее содержание марганца в которых достигает 4,0%²⁴⁹. Почвы, содержащие больше 1% Мп, по-видимому, не являются редкостью во влажных областях тропических и подтропических стран.

Итак, конкреции вадов образуются повсюду в биосфере. Их размеры колеблются от больших лепешек некоторых океанических конкреций, имеющих 15 см в диаметре²⁵⁰, до почти невидимых невооруженному глазу форм морских илов и черноземов²⁵¹.

Вадозные минералы – вады, псиломеланы и пиролюзиты – образуют самые большие скопления марганца, которые мы знаем. Этим путем могут образовываться скопления, заключающие до $2,0 \cdot 10^8$ т металла на небольших участках земной коры²⁵². Тот же процесс их образования, который мы наблюдаем в настоящее время, непрерывно шел в течение всех прошлых геологических эпох. Отложения марганца на дне морей или озер, где выделялись вады и псиломеланы, с течением времени дали сперва морские или озерные осадки, потом осадочные породы. Мало-помалу при замирании бассейнов или вначале, при погребении под новым слоем ила, эти соединения изменяются тем больше, чем больше прерывается их связь с водными бассейнами. В конце концов в отложениях суши (в биосфере и главным образом в стратиффере) вады переходят в пиролюзиты. Еще глубже, в областях более высоких давлений и температуры, в верхней термодинамической геосфере, они образуют новые тела, все менее богатые кислородом и водой – кристаллические псиломеланы, карбонаты, манганиты, силикаты, содержащие двухвалентный марганец. Вместе с тем трехвалентное железо превращается в закисное, а такие основания, как CaO, BaO, ZnO, CuO, входят в новые минералы, образующиеся в этой новой среде. Они отделяются от марганца. Эта среда принадлежит к чуждому биосфере термодинамическому полю, она обладает по мере углубления все более высокой температурой, бедна водой и не содержит свободного кислорода или содержит его следы, в конце концов сходящие на нет.

Во всех больших скоплениях вадозных минералов марганца видно, что нижние их части находятся в состоянии подобного метаморфизма, более или менее интенсивного. Эти скопления иногда содержат несколько миллионов тонн чистого элемента. Они всегда находятся в морских (реже озерных) осадочных породах различного геологического возраста. Геологически более молодые образования этого рода сохранили очень ясную аналогию со слоями современных конкреций дна океанических, морских и озерных бассейнов. Таковы находения олигоценового возраста²⁵³, частью метаморфизованные, богатые пиролюзитом, – Чиатури в Грузии²⁵⁴ или Никополя на Украине²⁵⁵. На пространствах, превышающих сотню квадратных километров, здесь концентрированы количества марганца, приближающиеся к 10^8 т (Никополь – $7,6 \cdot 10^7$ т, Чиатури – $6,5 \cdot 10^7$ т – по Ф. Саваренскому).

Аналогичны многочисленные месторождения более древних геологических эпох; они обычно так сильно изменены, что их иногда трудно отождествить с современными процессами. Среди них есть образования очень древние, кембрийские, как, например, находения в Ньюфаундленде²⁵⁶. В них вады перешли почти нацело в родохрозиты ($MnCO_3$); аналогия их с существующими образованиями вада кажется несомненной. Эти выделения соединений марганца происходили в свое время в водовместилищах небольшой глубины. Под влиянием дальнейшего более глубокого изменения они дают кремнистые руды, иногда яшмовидные; таковы, например, юрские труды Олимпийских гор в Вашингтоне; здесь марганец (двухвалентный) выделился в виде

особого силиката – бементита²⁵⁷. Путем другого очень глубокого изменения эти отложения дают сланцы, богатые железной слюдкой, как, например, гематитовые сланцы Норвегии или Бразилии, содержащие до 7,8% Mn. В конце концов дальнейшей метаморфизацией такие содержащие марганец железные руды дают отложения марганцевых руд, бедных железом²⁵⁸. Во всех этих месторождениях марганец сопровождается железом. По-видимому, даже самые большие скопления марганца находятся в виде его примесей к железным рудам (например, в оолитовых рудах – в лимонитах и в феррисиликатах), а не в чистых марганцевых минералах.

Месторождения оолитовых лимонитов (частью хлоритов и сидеритов), например в Лотарингии и около Керчи, являются самыми большими концентрациями железа и марганца, какие мы знаем. Керченские отложения образовались в киммерийский век плиоцена – немного миллионов лет назад; они отлагались в море, в прибрежных его частях, в суженной его части, наподобие современного Керченского пролива, в многочисленных заливах и бухтах. Условия отложения конкреций более подходят к современным пресноводным озерным их выделениям в Карелии²⁵⁹, чем к морским или океаническим образованиям. Здесь сконцентрировались в железной руде (40% Fe в среднем) ванадий, мышьяк и особенно марганец, распределенные, по-видимому, неравномерно и независимо. Количество марганца в керченских рудах обычно 1–2%, в богатых марганцем частях часто 6–7% в среднем, местами до 25%. Эти проценты, принимая во внимание массы керченской железной руды, превращаются в десятки миллионов тонн (больше $7 \cdot 10^7$ т марганца, по данным В.И. Лучицкого и С. Константова²⁶⁰).

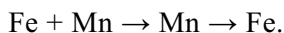
Конкреции вадов и пиролюзитов не являются единственной формой вадозных минералов марганца. Везде на земной поверхности, в биосфере, мы видим образование корок, пятен, натеков, очень часто мелких и крупных пленок, в виде дендритов, вадов или псиломеланов, бедных водой, и пиролюзитов. Можно их встретить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

К тем же проявлениям миграции атомов марганца должен быть отнесен еще и другой процесс – так называемого *загара* горных пород, черных и бурых тонких плотных пленок, покрывающих сплошь целые скалы, огромные площади земной коры. Они образуются в результате действия воды, ветра, организмов (главным образом лишайников?). В пустынных сухих областях в результате многовековой – иногда в течение десятков и сотен тысяч лет – работы ветра, пыли, дожди, росы, лишайников все породы очень часто покрываются тонкой, блестящей коркой, коричневой или черной, богатой марганцем. Это знаменитый загар пустыни, в котором марганец, находящийся в атмосферной пыли или организмах, собран росой²⁶¹. И точно так же в сырых местностях тропических стран породы в ложах рек в Америке, в Индии или в Австралии покрыты свежей пленкой, связанной в своем образовании марганцем, растворенным в текучей воде²⁶².

В горных местах тот же процесс наблюдается в их ледниковых ландшафтах (Альпы)²⁶³. В иной форме, в жарком климате, земная поверхность покрыв-

та иногда корками, богатыми гидратами окисей железа и соединений марганца – пиролюзита, псиломеланов²⁶⁴.

В иных местах земной коры процесс наземного образования окисленных соединений марганца принимает другие формы и более могущественен; он приводит к образованию больших скоплений руд марганца, в сотни тысяч тонн. Наибольшая часть таких месторождений связана с выветриванием известняков, карбонаты которых содержат примеси $MnCO_3$ или которые обтекаются водами, заключающими в растворе ионы марганца и ионы CO_3^{2-} . Тот же процесс можно допустить и для осадочных пород, которые только содержат примесь карбонатов, но не являются известняками или доломитами. Но так как наблюдаются такие же продукты той же концентрации марганца в бедных карбонатами породах (например, глинистых или кремнистых), приходится допустить, что участие карбонатов и их нахождение в породе являются лишь наиболее благоприятным фактором. В действительности создаются условия, благоприятные выпадению из водных растворов *при процессах выветривания* марганцевых соединений. На первом месте здесь стоят условия климата: подтропический теплый, влажный климат. Выветривание происходит в кислородной среде, т.е. в подпочвенных, поверхностных водах и в верхних верховодках²⁶⁵. Другим основным условием является независимость марганца от железа при выпадении из растворов; должно происходить разделение:

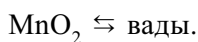


Это, как указывалось, зависит от устойчивости в этих условиях четырехвалентного марганца. Явление это выражается или определяется характером природных вод; там, где идет этот процесс, pH резко отличен по своей величине для растворов, содержащих ионы железа и марганца²⁶⁶.

Руды этого рода очень распространены²⁶⁷. Для США они являются наиболее обычными²⁶⁸ и не только среди образовавшихся из известняков или доломитов. Так, например, марганцевые руды Арканзаса образовались из но-вакулитов²⁶⁹.

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

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



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

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

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

Во многих случаях с уверенностью, в других – на основании вполне законной гипотезы можно считать образование видов результатом биохимических процессов, например образование конкреций на дне водных бассейнов и в сырых местностях земной поверхности. Наблюдения и опыты биологов и химиков – Г. Молиша²⁷⁰, Шорлера²⁷¹, Д. Джаксона²⁷², М. Бейеринка²⁷³, Б. Перфильева, В. Буткевича и др.²⁷⁴, минералогов и океанографов – Д. Буканана²⁷⁵, Н. Соколова²⁷⁶, Д. Меррея и Е. Филиппи²⁷⁷, Я. Самойлова и А. Титова²⁷⁸ – доказывают это с полной несомненностью. Никакое другое объяснение не соответствует наблюдаемым фактам. То, что верно в отдельных частных случаях, более или менее хорошо изученных, должно быть верно по отношению к грандиозному процессу целого во всей его совокупности.

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

Значение и необходимость марганца для живого вещества были признаны лишь после долгой и трудной работы. Уже в конце XVIII в. шведский химик К. Шееле²⁷⁹ доказал существование марганца в растениях, и в конце века это было признано как факт²⁸⁰. В самом начале следующего века марганец был найден Л. Вокеленом в теле человека, Ф. Вурцером и другими в животных²⁸¹. Однако лишь в XX в. результат более чем вековой работы окончательно стал достоянием науки; предвзятые идеи о химическом составе организмов, о существовании небольшого числа специально органогенных элементов имели большую силу, чем постоянно наблюдаемые факты. В XIX в. систематические наблюдения и опыты, ясные, точные, не говоря о множестве отдельных случайных наблюдений – Т. де Соссюра²⁸², Г. Каррадори²⁸³, Ф. Вурцера²⁸⁴, Сарз²⁸⁵, князя Зальмс-Горстмара²⁸⁶, И. Форхгаммера²⁸⁷, Е. Горуп Безанека²⁸⁸, Д. Леклерка²⁸⁹, Ф. Денингтона²⁹⁰, Е. Момен²⁹¹, А. Грифита²⁹², Р. Пишара²⁹³, в XX в. проф. Г. Бертрана и его сотрудников²⁹⁴, Ф. Жодена и Астриюка²⁹⁵, Г. Брадлея²⁹⁶, Е. Успенского²⁹⁷, А. Филлипса²⁹⁸, Д. Вестера²⁹⁹, М. Фокса и Г. Рамаджа³⁰⁰, А.П. Виноградова и М.В. Неуструевой³⁰¹ – были необходимы, чтобы побороть инерцию общих предвзятых, глубоко укоренившихся идей. Особенно труды Г. Бертрана открыли в последнее время совершенно новые горизонты в изучении роли марганца в живом веществе. Мы теперь

можем сказать, что в биосфере миллионы тонн атомов марганца находятся в непрестанном биогеохимическом движении, входят и выходят из живого вещества.

Наименьшие средние количества марганца, найденные в живом веществе, равны $n \cdot 10^{-30}\%$, может быть, $n \cdot 10^{-20}\%$ ³⁰². Марганец всегда находится в растениях в среднем в количестве нескольких десятых или сотых процента ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-10}\%$ Mn) и в живом животном веществе в пределах нескольких сотых и до десяти тысячных процента ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-40}\%$ Mn). Но среднее количество не дает правильного понятия о его значении. Существует большое количество организмов, гораздо более богатых марганцем, организмов, довольно распространенных в природе, ролью которых в его земной истории нельзя пренебрегать. Эти мало изученные, к сожалению, организмы могут содержать до 1% Mn. Это, например, несколько водных растений, как *Zostera maritima*³⁰³, роль которой в экономике и в метаболизме морей бывает иногда совершенно исключительной, лишайники, некоторые грибы, всюду очень распространенные в небольших количествах, как урединыи, разные наземные растения³⁰⁴. Для некоторых из этих организмов, как, например, для грибов разных видов, обитающих в наших почвах, соединения марганца служат пищей³⁰⁵.

Но существуют живые вещества, еще более богатые марганцем, – *марганцевые организмы*. Таковы бактерии, колонии различных *Crenotrix*, *Leptotrix*, содержащие до 6–7% Mn и, вероятно, больше³⁰⁶. Это – организмы, к сожалению, мало изученные, играющие большую роль в образовании вадов и вообще в выделении марганцевых отложений в пресных водах. Лишь недавно удалось доказать ту же роль бактерий в водах соленых – морских и озерных – и опытом подтвердить выводы наблюдателей – океанографов и геологов³⁰⁷.

Все эти организмы аналогичны ферробактериям, которые, как доказал С.Н. Виноградский, автотрофы. Надо думать, что они ищут и находят необходимую для жизни их энергию в окислении соединений двухвалентного марганца в марганец трехвалентный³⁰⁸. Существуют другие марганцевые организмы, еще менее изученные. Таков *Bacterium manganicum* М. Бейеринка³⁰⁹, обладающий способностью окислять карбонат марганца (MnCO_3). Это не автотрофный организм. Он находится в почвах и должен играть большую роль в изменении соединений марганца.

Среди таких организмов обращают на себя внимание лишайники, роль которых в создании «пустынного» «лакового» загара (стр. 90) начинает выясняться как основная. Уже давно есть указания на богатство лишайников марганцем³¹⁰, Френсис³¹¹ высказал в 1920 г. гипотезу, что они играют видную роль и в создании дендритов и загара пород. Это представление было доказано для пустынь Южной Калифорнии – и опытами – И. Лаудермильком³¹². По-видимому, это представляет общее явление, и участвующие в создании загара лишайники должны быть марганцевыми организмами. Но анализ, достаточно точных, еще нет.

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

Наиболее затронута научной мыслью роль марганцевых бактерий. По-видимому, различие в составе первичных вадозных водных минералов мар-

ганца, образование содержащих железо вадов или содержащих марганец лимонитов объясняются различием организмов, их выделяющих. Железные бактерии могут использовать марганец вместо железа и обратно.

Эти биохимические реакции, связанные с бактериями, имеют глубокое значение в геохимической истории марганца. Они превращают закисные соединения марганца в более окисленные соединения окиси и двуокиси марганца. То же глубокое окисление соединений марганца совершается в природе и другим путем, всегда, однако, в большей или меньшей связи с живым веществом. Сомнительно и во всяком случае не доказано, чтобы атмосферный свободный кислород, даже в водном растворе, мог при обыкновенной температуре окислять соединения марганца (ион Mn^{++}). Но несомненно, что активный кислород – озон или перекись водорода – это делает энергично³¹⁴.

Эти два тела образуются в земной коре за счет свободного кислорода, всегда являющегося продуктом жизни³¹⁵. Озон и перекись водорода всегда *вадозные* минералы³¹⁶, они постоянно образуются при совершенно особых условиях – под влиянием ультрафиолетовых лучей, радиоактивных процессов, электрических разрядов, вероятно биохимических процессов: для перекиси это факт, кажется, очень вероятный³¹⁷.

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

Г. Бертран давно уже доказал, что марганец играет в организмах важную роль в образовании оксидаз, в процессах окисления, в переносе кислорода. Разнообразные процессы жизни – явления метаболизма, образование хлорофилла, рост организмов – изменяются под влиянием Mn в благоприятную для жизни сторону³¹⁸.

Подобно процессу жизни в земной коре, указанному Бертраном, происходит вне ее поглощение кислорода во время образования вадозных минералов, содержащих марганец. В течение неизменного круговорота, характерного для их истории, эти минералы постоянно геологическими процессами смещаются из биосферы в более глубокие слои земной коры. Там они теряют кислород, и марганец возвращается в форму двухвалентную. То же самое явление доказано для железа; оно тоже играет роль передатчика кислорода не только в живом веществе, но и в механизме земной коры³¹⁹.

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

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

Часто пытаются объяснить геохимическую историю марганца в биосфере только химической различной растворимостью его соединений в воде.

Но анализ этих взглядов легко доказывает их несостоятельность. Несомненно, впрочем, что вода играет огромную роль в истории марганца. Мы не можем ею пренебрегать в нашем изложении. Но не она или, вернее, она, но в биогенной среде, является основным фактором этой истории.

Важно отметить, что марганцевые соли с ионом Mn^{++} растворимы в воде, между тем как марганцевые соединения, более богатые кислородом, почти нерастворимы. Так всякое окисление соединений, содержащих марганец, уменьшает его миграцию в биосфере, по существу в водной оболочке³²⁰, всякое восстановление ее усиливает.

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

Марганец в ионах Mn^{++} находится в растворе во всех природных водах. Однако его содержание в морской воде кажется ничтожным – количественно его не удалось определить. Опыты Д. Меррея и Р. Ирвина³²¹ указывают, что марганец, по-видимому, сосредоточен в ней в веществе, удерживаемом фильтрами, во взвешенной мути (и в организмах, не принятых ими во внимание). Но он существует в растворе в океанической придонной воде.

В воде рек он встречается постоянно. Д. Меррей³²² рассчитал, что реки ежегодно приносят в океаны $7,8 \cdot 10^6$ т марганца в виде ионов Mn^{++} . Если мы даже уменьшим это число наполовину, согласно новым вычислениям Ф. Кларка³²³, все же количество марганца, вносимое этим путем в океаны, останется огромным: порядок явления не изменится. Это обогащение морской воды марганцем, совершаемое в течение веков, должно было быть ощутимо, однако не существует никаких признаков какой-нибудь концентрации марганца в океане. Часть вносимых ионов постоянно вновь захватывается живым веществом, другая часть постоянно отлагается в виде вадов на дне моря. Тот же процесс повторяется в бассейнах с пресной водой, в болотах, почвах, подпочвах.

Механизм этого явления не очень ясен. Существуют указания, что в реках и в озерах марганец находится в растворе в виде органических соединений, очень сложных «гуминовых соединений». В таком случае это были бы коллоидальные растворы, и выпадение соединений, содержащих марганец, соответствовало бы образованию нерастворимых гелей. Некоторые финляндские ученые, например Б. Аарнио³²⁴, опираясь на исследования О. Аскана³²⁵ о растворенных гуминовых соединениях, считают, что вады, содержащие железо, и лимониты, в состав которых входит марганец озер и болот, образуются как коллоидальные сгустки из таких зольей. Процесс их образования, по его мнению, не биохимический, и связь марганца с жизнью заключается в подготовке нужных органических тел, гуминовых соединений, живым веществом. Однако даже в этом случае жизнь неизбежно участвует в образовании марганецсодержащих гелей. Выпадающие гели сосредоточиваются вокруг органических тел – живых и мертвых. Подобное же явление наблюдается, может быть, в образовании пленок, содержащих марганец, в марганцевых корках, на выходах горных пород, в руслах тропических рек; в Квинслэнде это лишайники и водоросли *Hildebrandtia*, сосредоточивающие марганец, растворенный

в воде³²⁶. Мне кажется, что эта теория не может иметь общего значения. Существование марганцевых организмов и их влияние на образование вадов и лимонитов, как мы видели, несомненно. К тому же «гуминовые соединения», почти неизвестные по своему химическому строению, связаны с процессами биохимическими, причем эта связь не изучена.

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

Один из минеральных источников, наиболее богатых марганцем, Эксельсиор в Миссури. Он содержит $4,5 \cdot 10^{-40}\%$ марганца, согласно анализу В. Массона³²⁷. Вода рек в общем гораздо менее им богата, однако некоторые пресные поверхностные источники в Канзасе дают, по анализу С. Юнга³²⁸, до $4 \cdot 10^{-40}\%$ марганца. Воды болот и озер, в которых отлагаются гидроокиси железа, содержащие марганец и вады, содержат больше марганца; например в Ederveen в Голландии найдено до $1,14 \cdot 10^{-30}\%$ марганца³²⁹. Но обыкновенно природные воды содержат гораздо менее значительное количество марганца: $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-50}\%$ и еще меньше.

Живое существо, по-видимому, концентрирует марганец по сравнению с природными водами, откуда оно его извлекает; растения содержат $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-10}\%$ Mn . Животные содержат его меньше, но все же обычно дают его количества, близкие к максимальным для природных вод, а в некоторых случаях больше, например муравьи (Formica) содержат в теле марганец в количестве порядка $10^{-20}\%$ ³³⁰.

Весьма часто – для пресных вод биосферы и стратисферы – говорят о его переносе в форме бикарбонатов; то же самое иногда переносят и на акротермы³³¹. Мне кажется, такие представления при современном состоянии наших знаний надо рассматривать как гипотезы. По-видимому, они не противоречат фактам для вод биосферы и стратисферы, так как марганец обычен в водах, богатых ионами HCO_3' .

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

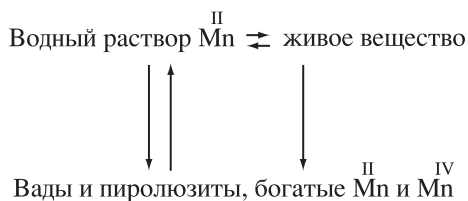
Отношение $Mn : Fe$ в водах – в пресных водах, соленых озерах и минеральных источниках – совершенно иное, чем их среднее взаимоотношение в земной коре. В этих водах нередко количество марганца увеличено по сравнению с железом, а иногда даже его больше, чем железа, например в некоторых минеральных источниках Забайкалья или Северной Америки³³².

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

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

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

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



В конце концов значительная часть атомов марганца собирается в биосфере и в осадочных породах в скоплениях, в виде руд марганца. Сами породы обедняются марганцем. В известняках его количество (по Ф. Кларку) равняется $5 \cdot 10^{-20}\%$ ³³³; еще меньшие его количества находятся в песчаниках и глинистых сланцах, считая в том числе глины и мергели³³⁴. Это факт, совершенно обратный его распределению в ювенильных породах, где его скопления редки и где общее количество его в природе сравнительно высоко.

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

Эти фреатические минералы собираются в глубоких частях вадозных нахождений марганца, как это мы видели для марганцевых отложений морского происхождения. Это – общее явление. И. Фогт справедливо объясняет гсматитовые сланцы, богатые железной слюдой, часто образующие большие скопления в метаморфических слоях, как измененные остатки поверхностных руд железа и марганца – образований озер, болот и морей³³⁵.

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

Эти условия только что начинают выясняться, но уже ясно, что среди фреатических минералов марганца выделятся определенные виды, которые будут характеризовать совершенно определенные области в термодинамичес-

ких геосферах. Задача эта сейчас стоит перед нами. С этой точки зрения необходимо подчеркнуть здесь выясняющееся значение *спессартина*, граната, в котором более 50% его массы состоит из соединений $MnAl_2Si_2O_8Mn_2SiO_4$. В метаморфической геосфере, где условия метаморфизма благоприятны проявлению пневматолитических процессов (например, контактные месторождения), даже в породах, бедных марганцем, марганец собирается в формах спессартина, количество чистого марганцевого соединения в котором доходит до 70% и больше³³⁶. Марганецсодержащие гранаты являются характерными и наиболее обычными собирателями марганца в метаморфической оболочке: в этом направлении, по-видимому, идет главный процесс миграции марганца в метаморфической области. Пневматолиз, т.е. водная газовая его фаза, и волосные и пластовые воды, т.е. его водная жидкая фаза, вероятно, являются той средой, где мигрируют его атомы.

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

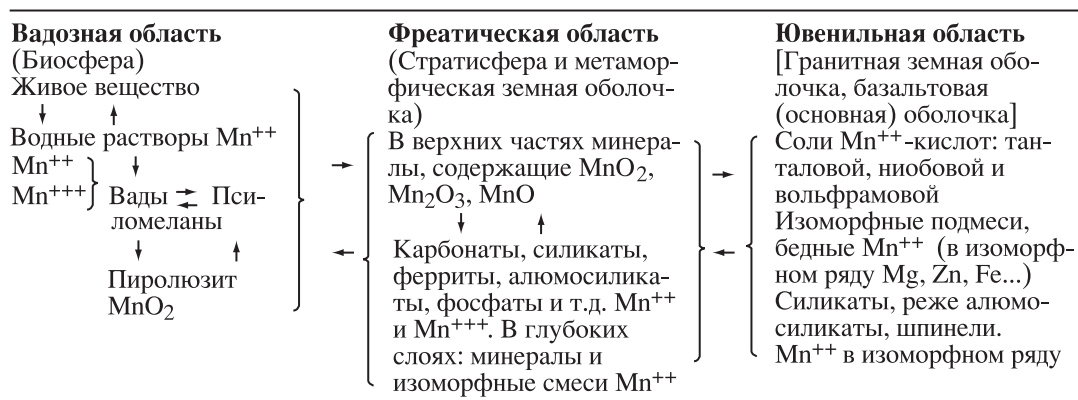
Если вследствие орогенических и тектонических движений эти же самые минералы проникают в глубь магматической геосферы, они не могут в ней оставаться без новых молекулярных перегруппировок. Здесь атомы марганца устойчивы лишь растворенные в кристаллической решетке другого твердого тела, причем они распределяются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

Этот факт подтверждает старинное наблюдение рудокопов, что все рудники марганца становятся более бедными по мере большего углубления³³⁷. Общая геохимическая история марганца может быть изображена следующей схемой его первичного геохимического кругового процесса (табл. 9).

Безостановочно в течение миллионов лет атомы марганца переходят из глубоких слоев – ювенильных – в промежуточные земные оболочки, во фре-

Таблица 9

Первичный геохимический цикл марганца



атические – достигают биосферы, оболочки вадозной. Эта миграция атомов совершается путем геологических процессов. В каждой термодинамической геосфере атомы марганца вступают в новые, определенные, ей свойственные молекулярные группировки.

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

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

П. Ленард и В. Клатт³³⁸ показали путем изучения «фосфоров» и их спектров, что известь, выделенная из какого-нибудь минерала³³⁹, всегда содержит среди других металлов марганец в количествах, могущих достигать $n \cdot 10^{-20}\%$ массы Ca и, может быть, больше. Если новые наблюдения, которые необходимо поставить, подтвердят такое рассеяние марганца, его нахождение во всяком природном кальциевом минерале, из этого будет следовать, что масса марганца, таким образом, рассеянная, достигает $n \cdot 10^{14} - n \cdot 10^{15}$ т – количество, которым нельзя пренебрегать, изучая его геохимию³⁴⁰. И даже если бы новые наблюдения внесли поправки, факт большого рассеяния марганца в природном *углекислом кальции* остался бы незыблемым. Этот факт не единичен. Марганец встречается рассеянным в первичных минералах железа, в некоторых вадозных соединениях кремнезема, в первичных алюмосиликатах и во многих других случаях.

Так, работы Т. Ватсона, Р. Берда³⁴¹ и Г. Штейгера, например, доказали, что все аметисты, или розовые кварцы, содержат $8,6 \cdot 10^{-5} - 4,1 \cdot \text{Mn}$ – количества, аналогичные содержанию марганца в природных водах.

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

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

3. Энергия геохимических круговых процессов

Самый важный факт в этих первичных циклах – это круговорот, медленный, но постоянный, химических элементов из одной геосферы в другую. Это движение происходит в результате геологических процессов и есть проявление энергии, источник которой различен. Геохимическая история хими-

ческих элементов в значительной мере основана на изучении законов таких миграций атомов.

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

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

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

В начале этого века два метеоролога – француз Л. Тейсеран де Бор³⁴² и немец Р. Ассманн – независимо различили в атмосфере две последовательные газовые оболочки – тропосферу и стратосферу (так названную Тейсеран де Бором). Они доказали, что выше известной высоты над поверхностью геоида почти не происходит обмена газовых масс. Границей служит, как позже выяснилось, слой минимальной температуры, достигающей – 100° (наблюдалось – 98°). Кверху и книзу от этого слоя температура повышается. Слой этот, как всякая газовая масса в сложных явлениях равновесия, пронизываемая излучениями разной меняющейся энергии, колеблется в известных пределах в своем расстоянии от уровня геоида и лежит выше над экватором Земли, чем над полюсом.

Газы стратосферы, находящиеся наверху, очень независимы от движений вещества на земной поверхности, и хотя существует обмен между веществом этих высоких областей, веществом стратосферы и поверхности Земли, но этот обмен совершается крайне медленно. Несомненно, в течение геологического времени он не будет незаметной величиной, но при изучении истории химических элементов в данный момент, когда мы исследуем постоянно идущие быстрые миграции больших масс химических элементов, эти крайне медленные изменения охватывают лишь незначительные их части. Мы можем, следовательно, смотреть в первом приближении на тропосферу как на предельную высшую геосферу, где количественно чувствуются отголоски геохимических обратимых процессов. Согласно недавним определениям, мощность тропосферы, различная у экватора и у полюсов, над континентами и над океанами, несколько изменчива и должна колебаться в пределах от 9 до 13 км. Она более мощна к полюсам.

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

Все указывает, что глубинные части земной коры гораздо более однородны в этом отношении: по-видимому, их удельный вес одинаков на одном и

том же уровне (считая от центра Земли или от поверхности геоида), т.е. мы имеем правильную смену одинаковых по удельному весу оболочек по мере движения к центру Земли.

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

Недавние определения указывают для изометрической поверхности меньшую глубину, чем думали несколько лет назад. Эти числа колеблются между 59 и 96 км³⁴⁴.

Но для явлений, изучаемых нами, эти границы слишком широки. Никакое геологическое явление не приносит вещества не только из областей, лежащих ниже этой поверхности, но и с гораздо меньших глубин³⁴⁵. На суше глубина наших шахт, наших скважин, сведенная к уровню моря, не превышает сколько-нибудь значительно 2, едва ли 3 км. Очаги вулканических явлений на суше находятся на глубине немногих километров. Горячие источники и газовые струи и испарения поднимаются из тех же глубин. Пустые, все уменьшающиеся с глубиной пространства в породах могут существовать лишь до глубины в пределе от 12 до 15 км. Большие числа всегда менее вероятны. Немногие явления, главным образом землетрясения, дают более точное представление о больших глубинах; на суше вызывающие их явления редко превышают десяток-другой километров, и то это явления, связанные с глубинами, характеризующими гидросферу.

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

Другой факт, выясняющийся из изучения землетрясений, тот, что большинство землетрясений начинается на глубинах, близких к 8 км (Р. Ольдгем, 1926)³⁴⁶; это так называемые эписейсм: редко когда глубина их зарождения достигает больших глубин — 34 км в пределе (Т. Огава, 1924). Но есть землетрясения гораздо более глубокого генезиса — батисейсм (по Г. Тернеру); они идут с глубин, главным образом близких 200 км, поднимающихся до 100 и опускающихся до 300 км и больше.

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

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

Базальтовая оболочка (ниже которой предполагают неридотитовую или эклогитовую³⁴⁷) имеет высокую температуру, достигающую порядка 1000° и, может быть, немного выше³⁴⁸.

Все это можно утверждать по отношению к суше, но под гидросферой явления резко меняются в своем проявлении. Диссимметрия строения земной коры выражена чрезвычайно резко³⁴⁹. Она выражается здесь как раз в том, что материальный принос вещества в биосферу идет здесь из более глубоких слоев земной коры – из базальтовой геосферы. Это производится вулканами, например на площади Тихого океана. Из этих глубоких геосфер через гидросферу и тропосферу проявляется их резкое влияние на миграцию атомов в биосфере. В то же самое время здесь, как раз в пределах Тихого океана, надо учитывать, изучая ту же миграцию, явления, происходящие много глубже земной коры, – в сотрясениях и перемещениях, правда сейчас незначительных, масс на земной поверхности при некоторых землетрясениях.

При наличии диссимметрии все же остается, с точки зрения изучаемой нами миграции химических элементов земной коры и образуемых ею круговых процессов, неизменным положение о том, что в этом явлении необходимо принимать во внимание лишь верхнюю часть земной коры, не превышающую в среднем 20 км³⁵⁰. В эти рамки укладывается и то вещество, которое приходит в биосферу из базальтовой геосферы в области океанов, так как эта геосфера подходит к их дну. А так как, как я указывал, океаны в главной своей части не смещаются в течение геологического времени, по крайней мере миллиард лет, – с кембрия и раньше, – то их можно рассматривать как выход в биосферную миграцию атомов глубокой базальтовой геосферы (обогащенной магнием и железом). Эта черта организованности биосферы остается в пределах геологического времени неизменной. На суше и в области приконтинентальных морей миграция атомов, круговых процессов доходит только до гранитной геосферы.

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

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

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

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

В концепциях других крупнейших современных геохимиков – например В.М. Гольдшмидта³⁵¹ или А.Е. Ферсмана³⁵² – и в многочисленной литературе, связанной с ростом значения геохимии в современной научной мысли, эти представления играют большую, иногда в последней слишком большую, роль и сильно влияют на понимание геохимических явлений.

Во всех этих представлениях есть всегда большая доля гипотез и экстраполяций, чем эмпирических фактов и обобщений.

Однако их нельзя оставлять без внимания и не только потому, что они влияют на современную научную мысль.

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

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

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

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

Необходимо поэтому точно уяснить себе положение земной коры по отношению к вне ее лежащим частям планеты, к земному веществу, находящемуся главным образом ниже земной коры.

Автору кажутся важными следующие основные положения:

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

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

3. Вещество ниже земной коры находится в состоянии, о котором мы не имеем сейчас сколько-нибудь конкретного понятия. Здесь нет твердых, жидких, газообразных тел – должно быть физическое состояние единообразное: упругость его должна быть чрезвычайная, а в то же самое время оно должно обладать свойствами твердого тела (твердость) и жидкого (текучесть). Наименьшее давление превышает 30 000 – 35 000 мегабар на 1 см². Пока в наших опытах мы никогда не достигали давления даже в 25 000 мегабар. Вместе с тем химические процессы здесь едва ли могут играть большую роль, так

как при неизбежной однородности такого состояния (в этом отношении это тело должно быть аналогичным газовой смеси) и постоянной, в целом невысокой, температуре *нет места химическим процессам*. Вещество должно находиться в состоянии химической инертности. Это состояние статического *устойчивого однородного равновесия*, от которого резко отличается *динамически неоднородное равновесие* геосфер земной коры.

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

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

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

Вся эта огромная часть массы планеты не отражается в изучаемых нами геохимических миграциях химических элементов и может быть с этой точки зрения оставлена в стороне³⁵³.

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

Можно различить три главные, независимые формы этой энергии.

Это будут, во-первых, *энергия космическая*, для изучаемых явлений почти исключительно *солнечная*, во-вторых *планетная энергия* – земная – связанная со строением и с космической историей нашей планеты, и в-третьих, *внутренняя энергия материи*, создающей земную кору. Наши понятия об относительном значении этих источников энергии в последнее время коренным образом изменяются. *Планетная, земная энергия*, игравшая первенствующую роль в представлениях и в гипотезах науки последних веков, вплоть до XX в., все более утрачивает приписывавшееся ей значение и влияние на ход процессов земной коры.

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

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

Постепенно все эти факты получили или получают совершенно иное объяснение. Идеи, столь распространенные в науке XVIII в., идеи Ж. д'Орту де Мэрана (J. d'Ortous de Mairan или Maran, 1678–1741), Г. де Бюффона, Ж.С. Бальи, выдвигавших для объяснения метеорологических и климатических явлений первенствующее значение внутреннего земного тепла, господствовали до начала XIX в. Думали, что, например, во Франции тепло получаемое от Солнца летом, в 29 раз меньше теплоты, приходящей из глубин Земли; зимой отношение равнялось 1 : 400. Великий физик и математик Ш. Фурье доказал ложность этого распространенного тогда представления, и теоретическое рассуждение было блестящим образом подтверждено впоследствии совокупностью точно установленных эмпирических фактов³⁵⁴.

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

Сомнительной может быть лишь причина разломов земной коры, ее больших движений, их предполагаемая связь с различным сокращением земного ядра и его наружной оболочки при охлаждении планеты и геотермический градиент. Но и это, несомненно, явления земной коры, а не земного шара. Они должны быть названы несомненно существующим очень быстрым повышением температуры, начиная с поверхности биосферы, могущим доходить на глубине 10–20 км от земной поверхности до 1000, если не больше, градусов, достигать температуры плавления кремне-алюминиевых горных пород, образующих земную кору.

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

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

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

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

Остается одно – *тяготение* как несомненный источник земной планетной энергии. В явлениях осаждения, в переносах материальных масс, в движениях газов и воды, в тектонических сдвигах и надвигах мы видим его огромное неустанное проявление. Очень возможно, что роль и геологические формы проявления этой формы энергии в виде свободной механической и тепло-

вой энергии значительно превышают нашу современную оценку ее значения. Возможные перемещения тяжелых огромных масс, которые наблюдаются при трансгрессиях, смещениях и скольжениях колоссальных глыб в миллионы тонн, должны сопровождаться тепловыми эффектами, которые едва начинают учитываться³⁵⁵. Механическая и связанная с ней тепловая энергия этого происхождения – гравитационная в своей основе – не может быть оставлена без внимания в геохимии, но она не может объяснить миграцию атомов в ее непрерывном выявлении, в круговых циклах, так как наряду с ней существует гораздо большая по своей интенсивности форма энергии – энергия атомная. Гравитационная энергия, взятая в своем эффекте – в горной стране, вскрываемом геологическим изучением сдвигов пород на многие километры или перекрытий и надвигов на протяжении десятков или сотен километров, передвижений масс в сотни тысяч или миллионы тонн весом, представляется на первый взгляд огромной и единственной. Но сведенная к годовому эффекту, она, по-видимому (количественно учесть ее трудно, так как многих элементов для этого нет, не можно только сделать далекую от нужной точности наметку), будет являться небольшой прибавкой к годовому эффекту атомной энергии, выражаемой в радиоактивном распаде.

Но геохимическое значение этой энергии другое. Она переносит вещество Земли из одной геосферы в другую и этим нарушает непрерывно в тех или иных участках планеты установившееся было неоднородное равновесие и тем вызывает новые миграции: участок земной коры, ею перенесенный в новые условия, является областью атомных перегруппировок, неудержимо происходящих. Гравитационная энергия как бы открывает свободный выход для основной, изменяющейся ход геохимических атомных миграций атомной энергии, которая, оставленная одна, приводит сложное по химическому составу неоднородное земное вещество к неустойчивому – ложному – статическому равновесию. Гравитационная энергия – в механических проявлениях – резко его нарушает. После произведенного ею действия начинается приспособление к новому ложному статическому равновесию³⁵⁶.

Геохимические циклы связаны в своем существовании с *атомной радиоактивной и космической* энергией. Атомная энергия проявляется во внутреннем тепле земной коры, в существовании и образовании ее кремнеалюминиевой магмы, нагретой до температуры около 1000°. Эта энергия выявляется магмами, глубокими ювенильными и фреатическими минералами. Более глубинные ювенильные и фреатические минералы, разрушаясь, давая более поверхностные фреатические соединения (верхней метаморфической геосферы) и вадозные тела, освобождают тепло, превращающееся в движения, связанные с геохимическим круговым процессом. Эта атомная энергия связана с непрерывно идущим распадением атомов урана, тория, радия, иония, протактиния, актиния, мезотория, радиотория, радона, торона и т.д., калия и рубидия и сейчас перед нами вскрывающихся самария, может быть, бериллия, может быть, всех земных элементов.

Космическая энергия притекает на нашу планету из космических пространств, туманностей, метеоритов и космической пыли, Солнца. Энергия Солнца пока кажется самой важной, и это единственная, которую обыкновенно принимают во внимание. Однако возможно, что энергия других космических тел в течение геологического времени гораздо важнее, чем думают. Сама

энергия Солнца может быть тесно связана с энергией звезд³⁵⁷. Но пока мы вынуждены принимать во внимание только энергию Солнца, так как относительно других небесных тел у нас существуют только гипотезы.

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

Живое вещество может рассматривать как вещество, находящееся в деятельном состоянии, как аккумулятор солнечной энергии. Оно превращает солнечную энергию – лучистую и термическую – в химическую энергию, в молекулярное движение, в механическую энергию огромной силы³⁵⁸.

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

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

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

Выяснение ее роли – геохимическая задача дня.

Очерк четвертый

КРЕМНИЙ И СИЛИКАТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Обилие кремния в земной коре

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

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

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

Под земной корой земное ядро, несомненно, гораздо менее богато кремнием, так как удельный вес Земли, равняющийся 5,6, объясняется проще всего допущением, что вещество ее образовано из тел более тяжелых, чем химические соединения кремния. Плотность земного ядра должна быть при этом допущена близкой к 8–10, может быть, к 11; оно образовано из тяжелого вещества; обычно думают, что из какого-нибудь металла – железа, никеля³⁶⁰. Совершенно очевидно, что кремний (уд. вес которого 2,33) не может в нем содержаться в таком большом количестве, как в земных оболочках.

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

Это, однако, не противоречит факту³⁶¹, который сейчас выявляется в работах Ц. Пайн³⁶², широкого распространения кремния в звездных телах. Кремний вырисовывается в мироздании как элемент, обладающий исключительным значением. Он сосредоточивается, по-видимому, в наружных оболочках небесных светил³⁶³.

Геохимический цикл кремния имеет первенствующее значение в земной коре. Мы уже видели, что область проявления геохимических круговых процессов – земная кора – очень независима от других областей планеты, что ей присущи особые формы энергии (как, например, солнечная радиация и космические излучения), что нет правильного обмена ее вещества с более высокими (свободная атмосфера) и с более глубокими (ниже земной коры) частями планеты.

Преобладание кремния, его исключительное обилие в земной области круговых процессов, представляет факт большого теоретического значения в строении нашей планеты, несмотря на то, что причина этого факта нам еще неизвестна³⁶⁴.

2. Значение кремнезема

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

Очень характерно для кремния, что в земной коре он почти всегда соединен с кислородом, всегда давая в химических и термодинамических условиях коры одну и ту же окись SiO_2 – кремнезем, или кремневый ангидрид. Эта окись в своих соединениях образует более половины земной коры – 55,3% ее массы. Но масса вещества, неразрывно связанного с атомами кремния, еще больше. Свободный кремнезем, большей частью кварц, образует, согласно Ф. Кларку³⁶⁵, лишь 12,8% земной коры по весу, остальная масса кремнезема, 42,5% коры по весу, находится в соединении с другими металлическими окислами и образует силикаты и алюмосиликаты. Согласно Ф. Кларку³⁶⁶, в массивных породах, которые одни образуют не менее 95% всей земной коры, 59,5% их массы состоит из полевых шпатов, 16,8% – из роговых обманок и пироксенов, 3,8% из слюд. Это все силикаты и алюмосиликаты. Очевидно, что почти вся масса земной коры (больше 97%) состоит из кремнезема и силикатов. Атомы кремния определяют ее химические свойства.

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

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

Самая выдающаяся черта химии кремния – это преобладание в ней очень стойких кислородных соединений³⁶⁷. Все другие его соединения не только нестойки, но редки в земных условиях; вообще они образуются и бывают устойчивы лишь при совершенно особых условиях: при отсутствии кислорода и воды. До сих пор получено в наших лабораториях не больше нескольких сотен таких кремневых соединений³⁶⁸, много меньше числа природных силикатов.

Присутствие большого количества неокисленных кремневых соединений в земной коре сомнительно. В научной литературе часто находят указания на земное существование соединений кремния с азотом, бором, водородом, углеродом. Есть указания на существование кремневых сульфосоединений, но это всегда более или менее сомнительные гипотезы. Факты не подтверждают их. Однако нужно сделать исключение для галоидных соединений. Фтористый кремний (SiF_4), свободный и в форме солей, несомненно существует в природе. Некоторые оксифтористые соединения собираются в значительных количествах (например, топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$). Фтористые соединения кремния, несомненно, играют видную роль в процессах вулканических и контактных. Они в конце концов более или менее быстро превращаются в силикаты, иногда содержащие изоморфную подмесь оксифтористых кремневых соединений.

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

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

3. Простые и сложные соединения

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

Другие окислы, искусственно полученные, в природе не существуют. Производные SiO_2 называются *силикатами*. Окисел кремния (SiO_2) обладает

свойствами ангидрида, однако не все силикаты могут рассматриваться как простые его соли. Их химическая функция различна, иногда сложная; строение даже многих распространенных силикатов не соответствует кремнекислым солям³⁷⁰.

Оставляя пока в стороне геохимически чрезвычайно важные отношения между кремнеземом и водой и принимая во внимание лишь металлические окислы, прежде всего замечаем, что кремнезем может давать с ними соединения, обладающие различной химической функцией. С одной стороны, кремнезем дает *соли*, например MgSiO_3 (энстатит) и т.д., с другой стороны – *сложные ангидриды*, таков например, Al_2SiO_5 – минерал силлиманит, резко отличный по своим химическим свойствам от кремневых солей.

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

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

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

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

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

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

Ясными и незыблемыми оставались к 1912 г., когда впервые рентгенограммы доказали реальное существование в узлах кристаллических решеток

атомов, два факта, объяснения которых можно было ожидать от нового метода, ясно долженствующего привести и приведшего к новой науке – к кристаллохимии.

Первым фактом являлось сходство кристаллической формы, т.е. кристаллической решетки, в которой атомы распределены в пространстве, для многих химических элементов в определенных рядах их химических соединений. Это отвечает старому представлению об изоморфном замещении одного элемента другим. Замена в химическом соединении одного элемента другим мало или совсем не меняет кристаллическую решетку, в которой атомы его распределены в пространстве при переходе данного соединения в твердое состояние. Однако было совершенно ясно, что один и тот же элемент может заменять без нарушения кристаллической решетки разные элементы в разных рядах химических соединений, в разном окружении с другими элементами. Явление явно было сложное, но закономерное. Закономерности надо было выявить при новой методике и в новом понимании кристаллической структуры.

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

Изоморфными рядами для кремния и алюминия были:

Si, Ti, Zr, Ce,

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

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

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

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

По отношению к кремнию, к алюминию и к их соединениям решающими являлись 1928–1929 гг., когда В. Бреггу в Манчестере, основывавшемуся на

теоретических работах Махачки, Гольдшмидта, Паулинга и экспериментальной работе своей лаборатории и других многочисленных исследователей, удалось дать первые стехиометрические формулы некоторых силикатов и алюмосиликатов. С тех пор кристаллохимия силикатов быстро развернулась в точный быстро растущий отдел химии твердого вещества. Среди этих работ по их размаху, самостоятельности и уточнению методики имеют особое значение работы лаборатории В. Гольдшмидта в Геттингене и Э. Шибольда в Лейпциге³⁷¹.

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

Я не могу здесь касаться кристаллохимии силиция и алюминия и тех процессов, которые могут идти в пространственных решетках их соединений при их созидании и распадении³⁷².

Главные простые силикаты³⁷³ – соли кремнезема – выявлены в основных своих стехиометрических формулах³⁷⁴.

Среди таких тел преобладающими являются соли кремневых кислот – ортокремневой и метакремневой (M_2SiO_4 и $MSiO_3$).

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

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

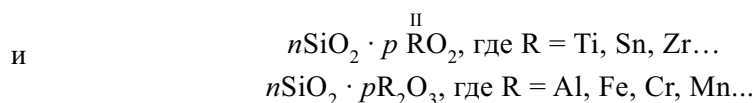
Строение производных сложных ангидридов более разнообразно. Идея сложных ангидридов, введенная в науку еще в прошлом веке швейцарцем И. Галлисар де-Мариньяком и американским химиком Уолькот Гиббсом, проникает в область минералогии и химии силикатов лишь очень медленно³⁷⁵. Однако она все больше подтверждается фактами и лучше их объясняет, чем другие существующие теоретические попытки это сделать.

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

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

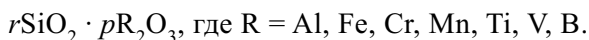
Большую частью эти ангидриды находятся в природе в состоянии более или менее сложных солей или гидратов в соединении с металлическими основаниями.

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



В первой серии наиболее важны окислы, у которых $n = p = 1$, т.е. ангидриды SiTiO_4 , SiZrO_4 , дающие соли или находящиеся в свободном состоянии, как, например, сложный ангидрид кремнециркониевый (SiO_2 с ZrO_2), очень обычный минерал циркон (ZrSiO_4). Такие ангидриды и соли играют видную роль в геохимической истории титана и циркония.

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



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

К изоморфному ряду алюминия очень долго относились такие элементы, как скандий, иттрий и редкие земли. С большим трудом можно было, и то не во всех случаях, ввести их в рамки алюмосиликатов при таком их толковании. Одним из крупных достижений кристаллохимии является выяснение не правильности этого представления³⁷⁶. Однако мне кажется, что в кремниевых соединениях удобнее принять, что они входят в комплексный ангидрид, не дающий кристаллических пространственных решеток, изоморфных с аналогичными алюмосиликатовыми решетками.

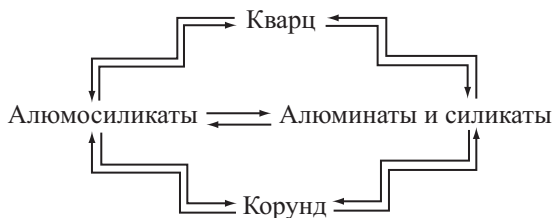
4. Алюминий и железо в земной коре

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

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

Главная масса их входит в состав алюмосиликатов. Незначительные количества их входят в состав ювенильных и фреатических минералов – свободного окисла алюминия – Al_2O_3 – корунда, алюминатов – шпинелей, реже фосфорнокислых соединений. Среди фреатических минералов наблюдаются гидратные окиси алюминия – группа диаспора ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), – сульфаты и фосфаты, химическая природа которых очень сложна, и много более редких тел. Генезис всех вадозных минералов алюминия, их господствующей массы, в конце концов связан с алюмосиликатами. Отношение между корундом и шпинелями, с одной стороны, и алюмосиликатами – с другой, более сложно;

во многих случаях, однако (в магмах), почти несомненно, что они являются частями одной и той же реакции сложного равновесия:



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

Старые опыты и наблюдения С. Морозевича³⁷⁷ доказывают это в частных случаях, но, по-видимому, несомненно, что это явление общего характера.

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

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

Но окисленные соединения железа отчасти независимы от истории кремния. Несомненно, железные соединения – ювенильные или фреатические, – лишенные кислорода, дают окисленные вадозные минералы, не находящиеся в прямой связи с геохимической историей кремния. Но, кроме того, существуют *ювенильные железные окисленные минералы*, имеющие свою собственную историю. Так, окись железа (Fe_2O_3) дает многочисленные минералы. Она в свободном состоянии встречается огромными массами в виде фреатического минерала – *гематита*. Она дает *ферриты* – соли, соответствующие алюминатам, шпинелям. Ферриты часто очень богаты железом. Так, большие массы железа сосредоточены (минералы ювенильные или фреатические) в виде *магнетитов* ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$).

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

силикаты встречаются лишь в изоморфных подмесьях. В метаморфических геосферах феррисиликаты гораздо более распространены.

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

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

5. Алюмо- и феррикремниевые ангидриды

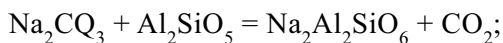
Это явление объясняет громадную массу алюмосиликатов и феррисиликатов, встречаемых нами в земной коре. Алюмосиликаты и феррисиликаты образуют гораздо больше половины этой коры, несомненно более 70% ее общей массы.

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

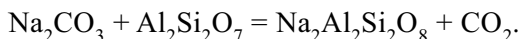
Никто не спорит, что полуторные окислы играют при этом роль ангидридов. А между тем очень часто приписывают им же роль оснований в их соединениях, образующихся одновременно со шпинелями и магнетитами – в алюмосиликатах и феррисиликатах. Так, например, соединение глинозема и кремнезема (Al_2SiO_5) рассматривают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

Очевидно, однако, что химические свойства этих «сложных силикатов» алюминия совершенно иные, чем свойства других простых или кислых кремниевых солей. Они обладают свойствами не солей, а сложных ангидридов. Они соединяются с основаниями, давая с ними соли, и могут заменить в их солях ангидрид многих других кислот.

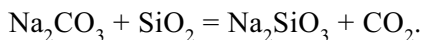
Так, например:



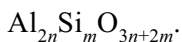
Силлиманит³⁷⁸



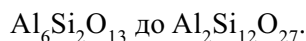
Эти реакции вполне аналогичны действию простых ангидридов кремнезема на соду, например:



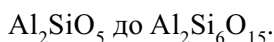
Связь между кремнием и алюминием остается в этих реакциях нетронутой, и их соединения можно считать алюмокремниевыми ангидридами, имеющими следующую формулу:



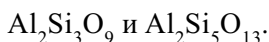
Они обыкновенно существуют лишь в форме солей. Изучение этих солей позволяет установить существование в земной коре ряда сложных ангидридов алюминия и кремния, начиная от



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

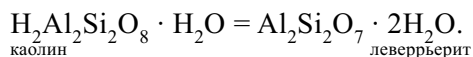


Однако и здесь некоторые ангидриды представлены немногими солями, или формулы этих солей возбуждают сомнения, таковы ангидриды:



Известно несколько свободных сложных ангидридов. Между ними наиболее важны две группы: Al_2SiO_5 – полиморфная группа *силлиманита*³⁷⁹ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – группа *леверрьерита* (каолинового ангидрида), которая содержит в природных условиях более или менее большое количество лабильной воды; эта вода почти не меняет свойств леверрьерита и выделяется уже при температуре ниже 300°³⁸⁰.

Силлиманит – фреатический или ювенильный минерал, очень часто продукт метаморфизма глин³⁸¹, леверрьерит – минерал, который только начинают находить в осадочных породах. Давно открытый П. Термье³⁸², он считался редким минералом. Это, по-видимому, неверно. Есть ряд, к сожалению, мало изученных, минералов, относящихся к той же группе; некоторые из них указаны Э. Уирри и Т. Ларсеном. Я думаю, правы те, которые считают³⁸³, что леверрьерит и близкие ему тела очень многочисленны и обычны в земной коре. Леверрьериты, вероятно, образуются в начальных стадиях метаморфизма глин, сопровождаемого потерей воды³⁸⁴.



Может быть, существует еще несколько сложных ангидридов, редко обращающих на себя внимание минералогов³⁸⁵, но в общем можно сказать, что сложные свободные ангидриды кремния, не связанные с окислами металлов, не могут быть сравниваемы по своему изобилию со свободным ангидридом простых силикатов, с SiO_2 , который один образует 12,8% массы земной коры.

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

Известны *производные* железокремневых ангидридов, рядов от Fe_2SiO_5 до $\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$, но продукты, соответствующие ангидридам, более богатым кремнием, чем $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, очень редки.

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

6. Вода в земной коре

Различие в распространении ангидридов и гидратов сложных кремневых соединений частью в значительной мере связано с огромной ролью воды в химии земной коры и с ее химическими свойствами. Вода – химическое соединение, играющее в земной коре совершенно исключительную роль³⁸⁶, кладет и на геохимическую историю кремния глубокий отпечаток.

Значительная часть всей воды земной коры сосредоточена в гидросфере, но ее количество в других частях земной коры не ничтожно. Следующие числа дают об этом понятие³⁸⁷:

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

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

Эти цифры относятся лишь к большей части земной коры.

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

Вода(растворы) → твердое вещество,

расслаиваясь стихийно и закономерно, как показал А.Ф. Лебедев³⁸⁸, на гигроскопическую, пленчато-волосную и капельножидкую воду.

Самые большие массы воды выделяются, по-видимому, не в этой форме, но проникают в форме волосной воды во все твердое вещество земной коры. В огромном большинстве случаев волосные водные растворы образуют невидную глазу губчатую массу, пронизывающую незаметно для наших органов чувств сплошную твердую массу пород, например кусок какого-нибудь гранита³⁸⁹.

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

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

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

На каждом шагу можно убедиться, что минералы глубин земной коры образуются в присутствии воды, часто захватывая ее в свои молекулярные структуры. Минералы пегматитов, слюды и роговые обманки массивных пород, также и многочисленные фреатические минералы кристаллических сланцев содержат в конечном счете миллионы тонн конституционной воды³⁹⁰.

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

Все количество водорода в земной коре приблизительно соответствует 1%, т.е. весит около $2,0\text{--}2,2 \cdot 10^{17}$ т; часть этого водорода свободна или свя-

зана в водородистых соединениях, как, например, в углеводородах. Но если бы мы даже этот водород не приняли во внимание, а исходили бы из предположения, что весь находящийся в земной коре водород находится только в виде воды, то масса этой воды не превысила бы $1,8\text{--}2,0 \cdot 10^{18}$ т. Эта масса сравнима с массой водного раствора Всемирного океана, равняющейся $1,35\text{--}1,5 \cdot 10^{18}$ т. Отсюда следует, что в верхней части земной коры (16 км толщиной), помимо гидросферы, может заключаться самое большее $4,5\text{--}5 \cdot 10^{17}$ т чистой воды (растворителя).

Застывшие породы, высушенные при 100° , согласно Ф. Кларку и Г. Вашингтону³⁹¹, содержат в среднем 1,15% H_2O , что соответствовало бы массе в $2,0\text{--}2,2 \cdot 10^{17}$ т. Приблизительно такое же количество воды должно содержаться в метаморфических породах (в виде конституционной воды), в магмах (вода, не сохраняющаяся при их застывании в plutonических породах), также и в водородных, свободных от кислорода соединениях, если их водород перечислить на воду, и т.д.

Исключительно важные выводы, отсюда вытекающие, очевидны.

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

Другой факт не менее важен. Почти весь водород области геохимических круговых процессов, связанный с наличием кислорода, находится в виде воды. Мы видим, что вода, освобождающаяся при нагревании силикатов и алюмосиликатов (иногда лишь при ярко-красном калении), существовала как таковая в магмах, одновременно являющихся водным раствором и расплавом, переполненных газами. Многие алюмосиликаты и силикаты образуются только во время кристаллизации при затвердевании таких жидких масс, особенно богатых водой; сюда относятся, например, минералы пегматитов и алюмокремнеземные стекла вулканических пород. Мы так мало знаем условия существования алюмокремневых магм, проникнутых водой, находящихся под большим давлением, что едва ли правильно придавать большое значение одно время распространенным воззрениям о том, что вода в этих магмах диссоциирована на свободные водород и кислород (гремучий газ). Присутствие в газах вулканов H_2 , H_2S , HCl можно было бы считать указанием на такое разложение, но, с другой стороны, все указания на ювенильный свободный кислород вулканических выделений сомнительны³⁹².

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

Нужно принять, что *связанная* вода имеет сейчас второстепенное значение в структуре верхней части планеты. Если бы вся вода биосферы перешла в связанное состояние, то жизнь на земной поверхности уничтожилась бы. Древние построения, постоянно вновь возникающие, предсказывают нашей планете подобный конец. Уже великий ученый и философ Эммануил Кант³⁹³ более 170 лет назад допускал возможность такой судьбы нашей планеты; он полагал, что в результате медленных постоянно идущих процессов сглаживания на нашей планете – денудации – наконец будет достигнуто состояние, когда все неровности земной поверхности исчезнут, а вода вступит в соединения физические или химические.

На современном языке идея Канта соответствует одновременному проявлению двух различных геологических явлений; 1) образованию для всех континентов единой устойчивой поверхности (пенеплены) и 2) химическому или физическому поглощению всей воды, находившейся в свободном состоянии. Та же идея входит в некоторые новые космогонии, как, например, в космогонию П. Лоуэля³⁹⁴; он основывает свои представления на наблюдении поверхности других планет, в частности Марса, которую он (на основании представлений де Лапласа) считает более древней планетой, достигшей уже тех стадий, к которым в свое время придет и наша Земля. По его мнению, с ходом времени количество свободной воды на земной поверхности уменьшается. Земля медленно высыхает и отдает одновременно часть своих газов в небесное пространство.

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

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

Геологическое изучение больших движений, совершаемых океанами на земной поверхности, – трансгрессий морей и эвстатических движений (по Э. Зюссу)³⁹⁵ – в течение геологического времени, начиная от альгонкской эры до наших дней, приводит к обратимым процессам. И этому выводу не про-

тиворечат новейшие представления о перемещении океанов и суши, нередко отличные от идей Зюсса.

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

Ярко выраженные в геологическом времени трансгрессии и регрессии моря на территории Европейской части Союза, впервые выявленные А.П. Карпинским³⁹⁶, и общее учение о трансгрессиях морей, выработанное Э. Зюссом, вполне отвечают представлению о неизменности *массы* воды в земной коре в геологическом времени – ее геологической вечности³⁹⁷.

Моря, вновь образующиеся при трансгрессиях, представляют как бы всплески Всемирного океана, масса которого неизменна и место которого в механизме планеты также неизменно, так как строение всей земной коры под океаном резко отличается от ее состояния под континентами. Земная кора резко диссимметрична³⁹⁸.

Зюсс не исключал возможности *увеличения* массы воды на земной поверхности. Он предполагал существование постоянного притока на земную поверхность новой, ювенильной воды из глубин Земли, всей планеты, через вулканы и минеральные источники³⁹⁹. Но термы и вулканы, так же как кремнеалюминиевые магмы, – поверхностные явления нашей планеты, они никоим образом не переходят за пределы земной коры, даже ее более наружной оболочки – литосферы. Вода, возвращающаяся этим путем на земную поверхность, ювенильна только с точки зрения той термодинамической оболочки, из которой она выходит, в действительности она принимает участие в геохимическом круговом процессе. Она в конце концов в значительной части атмосферного происхождения.

Даже идея Э. Зюсса⁴⁰⁰ о «панталассе» – об единой сплошной гидросфере – в сущности не противоречит постоянству массы воды на поверхности нашей планеты и даже постоянству массы воды в океане.

Таким образом, количество свободной воды неизменно в течение геологического времени, подвергается лишь вековым колебаниям, которые опять компенсируются. Р. Дэли в недавних очень интересных работах указал на подобные колебания поверхности моря и объема Всемирного океана, которые находятся в зависимости от состояния материкового льда со времени последнего ледникового периода, плейстоцена, конец которого мы переживаем. В период оттаивания уровень океана повышается, по мере же увеличения оледенения – опускается. Здесь идет речь, однако, только об изменении весового соотношения жидкой и твердой фаз воды⁴⁰¹.

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

Это значит, что в пределах геологического знания (т.е. в пределах геологического времени) не могут происходить процессы, которые бы шли в направлении, противоположном сохранению природных водных растворов нерушимой, ибо «высыхание» воды старых философов и новых философов

твующих ученых неизбежно предполагает допущение планетной *катастрофы*, т.е. прекращение геологических процессов.

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

Возможно, что катастрофа, т.е. резкое прекращение той планеты, которую мы научно изучаем, может иметь место в планетном бытии, но она не может быть постулируема, исходя из гипотез, основанных на недостаточно глубоком знании фактов: такая гипотеза должна исходить из точно установленных эмпирических фактов и обобщений.

Не так построена идея о высыхании планеты.

Постоянство количества воды, т.е. водных природных растворов в сущности, является основной чертой планетного строения, определяющего ее геохимию.

Оно определяет ее прежде всего потому, что в земной коре масса водных растворов и водных паров – масса воды – является не только постоянной, геологически вечной, но она является *единым связанным целым*. Я буду его называть *водным равновесием земной коры*.

В земной коре *нет уединенных*, материально не связанных с единой земной водной массой, *водных растворов*. Если бы даже такие массы на короткое время и существовали, они в геологическом делении неизбежно, рано ли поздно ли, вошли бы в единую массу, и этот процесс, как все в природе, закономерен, т.е. охватывается научной мыслью.

Все водные растворы планеты от стратосферы наверху и до магмосферы внизу представляют единое равновесие, чрезвычайно сложное, но очевидно закономерное. Механизм связи создается, с одной стороны, упругостью водяных паров, т.е. равновесием:

Природные воды $\rightleftharpoons$ природные газы,

и, с другой стороны, волосными силами равновесия:

Природные воды $\rightleftharpoons$ твердое вещество земной коры, ибо все твердое вещество земной коры проникнуто, как губка, тончайшей сетью волосных водных растворов, образующихся и восстанавливающихся стихийно и неотвратимо^{401б}.

Это единое по массе и структуре геологически вечное водное равновесие земной коры определяет всю миграцию химических элементов в земной коре двояким образом. Во-первых, оно разделяет химические элементы резко на две группы – на *элементы гидrogenические*, которые входят в водное равновесие земной коры, и на *элементы пирогенические*, которые в это равновесие не входят^{401в}. Во-вторых, оно создает среду, необходимую для жизни, основное равновесие жизни:



Чрезвычайно характерно, что большая группа химических элементов не входит в водное равновесие земной коры. Это следующие 30 химических элементов:

I. 21 Sc^x.

II. 39 Y^x, 40 Zr, 41 Nb, 44 Ru, 45 Rh, 46 Pd^x.

III. 57 La, 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 Il, 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tu, 70 Yb, 71 Lu, 72 Hf, 73 Ta, 76 Os, 77 Ir, 78 Pt^x.

IV. 89 Ac^x, 90 Th, 91 Pa.

Из этих 30 элементов элементы, обозначенные (x), участвуют в водных растворах в небольшом (меньшем?) числе своих атомов. Для элементов № 43, Re, № 85 и № 87 нельзя сейчас сделать никаких заключений.

Существование пирогенических элементов является геохимическим эмпирическим обобщением, основанным на наблюдении природных явлений. Эти элементы не дают ни одного минерала или не входят в изоморфную смесь ни одного из минералов, выделяющихся из каких бы то ни было водных растворов. В то же самое время они не определены химическим анализом ни в одном природном водном растворе в количествах, больших состояния их рассеяния. Так как в состоянии рассеяния они должны проникать в водные растворы и мы не знаем точных размеров рассеяния, для каждого элемента различного, то можно взять как признак растворения, а не рассеяния, количественное определение их по крайней мере в двух разных декадах состава раствора^{401д}.

Мы знаем, что все эти элементы легко дают соединения и выделяются в виде изоморфных примесей из водных растворов наших лабораторий чрезвычайно легко и что они ничем не отличимы в этом отношении от других химических элементов. Поэтому можно было бы думать, что это явление геохимическое, а не химическое, что оно связано с земной корой, а не с характером атомов.

Однако это не может еще считаться установленным^{401е}.

Очевидно, для того, чтобы нарушить это основное разделение химических элементов на две группы, гидрогенических и пирогенических, должно иметь место какое-нибудь такое проявление энергии, которое несравнимо более мощно, чем «высыхание» планеты. Высыхание планеты не может вызывать таких огромных следствий, и, очевидно, представление этого рода требует прежде всего углубленного логического анализа: правильно ли оно? Мне кажется, оно основано на недоразумении. Оно всецело основано на ложных посылах: во-первых, на допущении существования в земной коре физически и химически чистой воды, заключенной, во-вторых, в инертную, с ней не связанную и от нее не зависимую среду. Для такого механизма можно допускать такие послышки. Но они нереальны в окружающей природе, ибо в природе нет физически и химически чистой воды, а есть только водные растворы, и эти водные растворы отделимы только в воображении от окружающей их среды.

Те же самые заключения приходится делать о гипотезе высыхания Земли и в аспекте его последствий для жизни – неизбежного при этом прекращения последней.

При этом допущении забывается, что, во-первых, живое вещество необходимо для существования основных первичных геохимических круговых процессов химических элементов, постоянно возобновляющихся и возвра-

щающихся к исходному состоянию, и, во-вторых, что живое вещество собирает в земной коре солнечную энергию и этим путем изменяет геохимические процессы глубоких геосфер земной коры.

Высыхание планеты, разрушая эти функции жизни, не может являться состоянием равновесия планеты. Оно ему противоречит⁴⁰².

В биологии начинает проявляться очень интересное течение мыслей, выраженное с большой яркостью и глубиной американским физиологом Л. Гендерсоном. Он не только доказал неразрывную связь воды с проявлениями жизни, но установил, что среди бесчисленных известных химических соединений положение воды исключительное. Это соединение в силу своих физических и химических свойств наиболее благоприятное существованию жизни. Ни одно из известных химических соединений не может с этой точки зрения даже издавна быть сравниваемо с водой⁴⁰³. Одна вода благодаря своим свойствам возможна для сохранения жизни. Мы здесь в новой форме наблюдаем как бы возрождение старых геологических идей первой половины XIX в., – идей о всеобщей гармонии в природе, идей о порядке, не являющемся результатом случая.

«В мире, – пишет Л. Гендерсон, – как его описывает современная наука, живет организм, определенно приспособленный к приложенной ему среде, главной и первенствующей частью которой является вода»⁴⁰⁴. «Вода сама по себе, какой она создана космической эволюцией, приложена ко всем явлениям жизни, и ее приложенность не менее удивительна и многосторонняя, чем приложенность организма, достигнутая его приспособлением в течение всей органической эволюции»⁴⁰⁵.

Это, однако, не телеология. Это скорее эмпирическое обобщение, факт огромной важности для изучения и понимания жизни, указание на то, что биосфера не есть «зависимое от жизни скопление косной материи, но проявление сложной, закономерной организованности»⁴⁰⁶.

Объяснение организованности, т.е. существования равновесия:

Организм $\rightleftharpoons$ вода в биосфере

отсутствует.

Его надо искать далеко в глуби геологического времени⁴⁰⁷, может быть, корни мыслимо искать в *атомном строении* земной коры.

7. Коллоиды в земной коре

Часто думают, что вода необходима для жизни ввиду ее необходимости для образования коллоидов, потребных для процессов жизни.

Без воды нет коллоидов, без коллоидов нет жизни. В силу преувеличения, столь свойственного человеческой мысли, начинают искать в коллоидном состоянии материи разгадку жизни⁴⁰⁸.

Но коллоидное состояние материи – не исключительная принадлежность жизни. Это скорее характерное состояние верхней термодинамической геосферы, всей ее материи, не только соединений водорода, кислорода, азота, углерода, необходимых для жизни, но и в не меньшей степени соединений кремния. И эти кремневые коллоиды гораздо более распространены и находятся в больших количествах в земной коре, чем коллоиды живого вещества⁴⁰⁹. Указывая на то, что жизнь и жизненные процессы сосредоточены в

коллоидальных системах, мы только констатируем, что жизнь проявляется в верхних областях земной коры, в которых коллоидальные системы устойчивы, – в коре выветривания, в биосфере.

На значение коллоидов в земной коре было указано ранее выявления химиками их природы. Представление о коллоидальном состоянии материи вошло в научную мысль в 1860-х годах после работы итальянца Ф. Сельми⁴¹⁰ и шотландца Т. Грэхам⁴¹¹. Позже нашли, что отдельные ученые, как Бодри-мон⁴¹², имели ясное о нем представление многие годы раньше.

Коллоидальные твердые – аморфные – минералы как особые, отличные от тел кристаллических, тела были отмечены еще раньше, в начале XIX в. Н. Фуксом⁴¹³.

Несколько позже И. Брейтгаупт⁴¹⁴ в Фрейберге (в Саксонии), один из крупнейших минералогов того времени, доказал, что это всегда минералы земной поверхности, теперь скажем – биосферы, вадозные минералы, как мы говорим.

Его старинные работы, содержащие много интересных, не охваченных и по сей час научной мыслью наблюдений, долго оставались незамеченными. Лишь в XX в. молодой австрийский ученый Ф. Корню⁴¹⁵, столь преждевременно утраченный для науки, понял всю их важность и ввел эти минералогические наблюдения в рамки новой науки о коллоидах.

Он первый доказал, что коллоидные минералы характеризуют кору выветривания и не встречаются ни среди фреатических, ни среди ювенильных минералов. Они устойчивы лишь в биосфере.

Наши сведения о коллоидах еще очень шатки, тогда как литература, им посвященная, огромна. С начала XX в. коллоиды обратили на себя усиленное внимание. Но полученные результаты не соответствуют проделанной работе. Даже принципы, положенные в основу объяснений, не являются бесспорными.

Многочисленные попытки отнести их к химическим процессам остались тщетными. Несомненно, что коллоиды можно рассматривать как состояния вещества, промежуточные между механическими мутями в жидкостях и жидкими растворами. В коллоидах мы видим проявление свойств более мелких частиц материи, чем во взмученности видимой глазом пыли, и более крупные, чем ионы и молекулы растворов. Но между ними есть все переходы. Коллоиды – это дисперсные системы, элементы которых (зерна-мицеллы) отвечают размерам, превышающим размеры молекул ($n \cdot 10^{-7}$ см)⁴¹⁶. Чем ближе размеры мицелл к размерам молекул, тем ближе между собою свойства водных коллоидов (водных мутей, содержащих частицы таких размеров) и водных растворов. Чем больше размеры мицелл, тем ближе они к механическому, взмученным водам (10^{-4} см и еще больше).

В природе мы почти всегда встречаем водные коллоидные растворы, также и водные муты и молекулярные растворы. Коллоидные системы всегда неустойчивы, они со временем постепенно теряют свою воду и превращаются в аморфные, иногда совсем безводные гели.

Было показано, что в химически чистых соединениях мельчайшие мицеллы всегда имеют кристаллическое сложение.

Водные коллоиды могут образоваться только в случае полной нерастворимости в воде вещества их мицелл.

8. Вода и кремнезем

Уже со времен Фукса и Брейтгаупта обратили на себя внимание природные водные коллоиды кремнезема; искусственные кремневые коллоиды были выдвинуты позже работами Грэхема. Но их природа нам становится ясной лишь теперь.

Только недавно Р. Шварц⁴¹⁷, В. Бильтц⁴¹⁸ и их сотрудники смогли с уверенностью доказать существование определенных гидратов кремнезема определенной формулы кремневых кислот. Этим суживается общность утверждения Ле Шателье⁴¹⁹ о коллоидальном характере гидратов кремнезема и его утверждение, что в них окись кремния встречается исключительно в виде мицелл кварца (SiO_2). Среди природных тел кристаллические кремневые кислоты, аналогичные синтетически полученным, до сих пор еще не наблюдались⁴²⁰. Для природных, содержащих воду, коллоидов кремнезема нахождение в них кремния в виде мицелл (SiO_2) не опровергнуто этими новыми работами.

Природные коллоидальные тела этого рода очень распространены в природе, они известны под именем *опалов*. Они образуют в верхних частях земной коры иногда огромные слои, целые горы. Их образование прямо или косвенно связано с распадением кремневых солей.

Принимая во внимание такие условия их образования в природе и также образования аналогичных продуктов в наших лабораториях, мы должны были бы ожидать выпадения кислот – гидратов кремнезема. Вместо этого выпадают коллоиды, вода которых не имеет свойств гидратной воды.

В биосфере выпадение опалов или коллоидальных их растворов происходит в огромном масштабе при выветривании силикатов. Главным деятелем является углекислота; она поглощается при этом из воздуха или из водных растворов. Этот процесс имеет первостепенное значение в истории углерода.

Для выпадающих при этом гелей и золь кремнезема характерны два явления: 1) их состав изменчив и 2) он сильно меняется в зависимости от физических условий среды или характера химических реакций их образования.

Существует огромное количество разновидностей опалов – все переходы от бедных водой (1–2% и меньше) твердых опалов до жидких водных коллоидальных «растворов» кремнезема. Всегда образуются тела типа $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых SiO_2 отвечает кварцу. Хотя мицеллы (SiO_2) геля отвечают кварцу⁴²¹, их свойства не будут совпадать с известными нам свойствами кристаллов кварца. Они гораздо ближе к свойствам халцедона, чем кварца, так как у них выступают на первое место не свойства кристаллических решеток, а свойства поверхностных слоев.

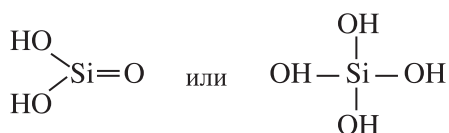
Очевидно, совокупности таких тесно проникнутых водой мицелл дают физико-химические системы, свойства которых резко отличны от тончайших сростаний мельчайших кварцевых кристаллов. Строение опалов из таких систем, по крайней мере для большинства их, представляется несомненным⁴²².

В растворенном состоянии, не в опалах, кремнезем в обычных лабораторных опытах не дает ионов SiO_3^{--} , а образует слабые золи с мицеллами (SiO_2), особенно когда концентрация кремнезема увеличивается.

Но для бедных кремнеземом природных пресных вод, судя по работам Дизнера⁴²³ и других, надо допустить широкое распространение ионов SiO_3^- и даже ионов HSiO_3^- .

По-видимому, в тесной связи с таким химическим характером кремнезема стоит неустойчивость его солей в биосфере в присутствии воды, кислорода и углекислоты.

В биосфере силикаты неустойчивы, постепенно исчезают и заменяются карбонатами, сульфатами, хлоридами и т.д. Кремнезем так или иначе выпадает всегда в свободном состоянии то в форме кристаллов кварца, халцедона, то их гелей или золей. Это не гидролиз, как иногда указывают⁴²⁴. Коллоиды не являются атомными структурами, соответствующими молекулам или ионам. Силы, действующие в этих строениях, – волосные, аналогичные наблюдаемым в явлениях прилипания и поглощения. С химической точки зрения обычная полная нерастворимость кремнезема в воде и легкое образование им коллоидальных состояний с водой доказывают, что группировки, часто указываемые в учебниках химии,



в природе не существует.

Единственная вадозная устойчивая форма для окиси кремния – это кварц – свободный ангидрид. Остальные вадозные минералы кремнезема – халцедон, кварцин и т.д. – принадлежат к одной с ним полиморфной группе, отвечают той же, как и кварц, пространственной кристаллической решетке.

9. Вода и окислы железа и алюминия

Совершенно иначе относятся к воде *комплексные* кислотные ангидриды, алюмо-кремневые и феррикремневые. Это отличие, вероятно, связано с тем значением, какое имеют входящие в их состав окиси железа и окиси алюминия. Их свойства, а не кремнезема, обычно резко сказываются в свойствах алюмо- и феррисиликатов. Эти окиси совершенно иначе относятся к воде, чем кремнезем.

Мы имеем для них в земной коре и коллоидальные системы и настоящие гидраты.

В коллоидальных системах, по-видимому, всегда для железа мицеллы состоят из гидратов. Условия образования чистых гидратов или их коллоидов неизвестны с достаточной точностью. По-видимому, однако, реакция определяется температурой и, быть может, химическим составом среды.

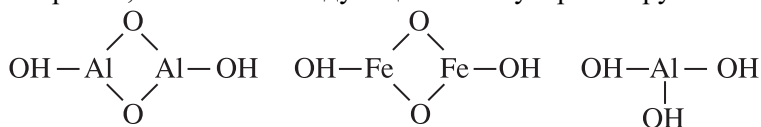
Алюминий дает два кристаллических гидрата: диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ и гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$. При определенных земных условиях в среде, богатой водой, гидраргиллит является самым устойчивым соединением алюминия в биосфере⁴²⁵. Обычно, однако, такими телами являются коллоидальные алюмокремневые гидраты.

Для железа в биосфере устойчивы не кристаллические, а коллоидальные гидраты. Из кристаллических гидратов нам пока и в природе и в лаборатории

известна одна полиморфная группа гетита $\text{FeO}(\text{OH})$. Это было доказано сперва Е. Позняком, а затем подтверждено дальнейшими работами⁴²⁶.

Тот же самый гидрат входит в состав водных коллоидов гидроокиси железа.

Таким образом, возможны следующие молекулярные группы:



Одновременно с кристаллическими гидратами в природе чрезвычайно распространены коллоидальные их выделения, причем для железа устойчивой формой в биосфере является один из таких коллоидальных (аморфных) гидратов – лимонит, или бурый железняк. Он скопляется иногда в огромных массах, дает руды, и почти все соединения железа в среде, богатой водой, в него в конце концов в биосфере переходят. Мы видели значение его образования в истории марганца. Химические анализы дают очень часто ему формулу, отвечающую составу $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которую долго рассматривали как гидрат $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$. Однако приходится считать, лимонит за тело, аналогичное опалам, состава $2\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вполне возможно, что часть лимонитов окажется действительно водным соединением гетита этой формулы, а не коллоидом. Это, по крайней мере, вероятно для кристаллических разновидностей лимонита, физические свойства которых (правда, плохо изученные) отвечают телам группы гетита. Возможно, что вода частью растворяется в кристаллической решетке гетита. Если существуют тела состава $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, то, может быть, они являются и мицеллами коллоидальных разновидностей. Как бы то ни было, характерно отсутствие для железа даже синтетических гидратов другого состава, чем $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ (группа гетита).

Коллоиды гидратов железа образуются легко, – они все переходят неизменно (в биосфере) в гетиты или кристаллические «лимониты».

Для глинозема в его коллоидах характер мицелл еще неясен. Может быть, они не отвечают гидрату $\text{Al}(\text{OH})_3$ (группы гидраргиллита).

Для алюминия существование коллоидальных форм также доказано изучением их физико-химических свойств⁴²⁷.

10. Алюмокремниевые гидраты. Глины

Алюмокремниевые ангидриды по своему отношению к воде ближе к окиси алюминия, чем к кремнезему. Существует несколько рядов алюмокремниевых гидратов, химически отвечающих разным сложным кислотам.

Наиболее простыми будут двусосновные кислоты с двумя гидроксильными группами. Два ряда таких кислот сейчас более известны, но один из них не встречен в ясной форме в чистом виде – он более беден кремнеземом и отвечает ангидриду Al_2SiO_5 . Он часто связан с галоид-ангидридами и бороалюмокремниевыми кислотами, может быть, в изоморфной смеси.

В кристаллическом состоянии он дает прозрачные минералы, твердые, с большим показателем преломления. Сюда, например, относятся топаз, изо-

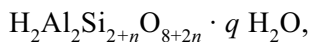
морфная смесь кислоты $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ и оксифтористого ангидрида $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ или *зуниит*, гидрат, более богатый водой, содержащий Cl и F⁴²⁸.

Гораздо большее значение имеет другой ряд гидратов, богатых кремнеземом. Это одна из самых важных групп в истории кремния, алюминия, водорода, кислорода. Эта группа захватывает большую часть или даже все *глины, которые, таким образом, должны быть рассматриваемы как свободные алюмокремниевые кислоты*.

В кристаллическом состоянии – это мягкие минералы, мелкие кристаллы, тоненькие гексагональные пластинки, своими физическими и кристаллографическими свойствами напоминающие белую слюду, например каолин ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

В коллоидальном состоянии такие глины дают часто пластические, иногда землистые массы. Я буду называть *каолиновыми глинами* чистые минералы определенного химического состава, в котором всегда можно химически отличить группу элементов $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Обычная глина почти всегда ее содержит, хотя, к сожалению, геологи называют иногда глиной тела определенной *физической* (а не химической) структуры – мягкие, землистые вещества, пластичные во влажном состоянии, которые состоят не только из каолиновых глин, но из различных других мельчайших минералов, близких по физическим свойствам, трудно отличимых без специального исследования от каолиновых глин⁴²⁹. Возможно, что существуют глины, содержащие алюмокремниевые гидраты иного, не каолинового строения⁴³⁰.

Формула каолиновых глин может быть представлена в общей форме как:



где q иногда равно 0, n обычно равно 0, 2, 4.

Среди кристаллических каолиновых глин нам известны:

$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	каолиниты
$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	пирофиллит
$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	термьерит ⁴³¹

Из указанного раньше отношения к воде окиси алюминия и окиси кремния следует, что гидроксильные группы (ОН) в алюмокремниевых гидратах связаны с атомами алюминия, а не с атомами кремния.

В минералах, отвечающих глинам, должна находиться группировка $\text{Al}-\text{OH}$, а не $\text{Si}-\text{OH}$, так как они образуются при тех же условиях, как и алюминиевые гидраты (содержащие группу $\text{Al}-\text{OH}$), а между тем, опалы, как мы видели, представляют коллоидные системы мицелл кварца в воде, не имеющих группировок $\text{Si}-\text{OH}$.

Каолиновые глины еще до сих пор часто рассматриваются в учебниках химии и минералогии как кислые кремнекислые соли алюминия.

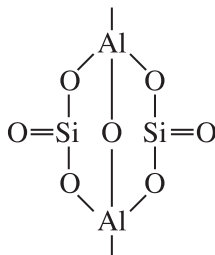
Я оставляю все такие представления в стороне и не буду с ними считаться, так как полагаю, что они противоречат всему нашему знанию химии и минералогии кремневых и алюминиевых соединений и геохимии алюминия и кремния.

Еще недавно мне пришлось коснуться этого вопроса в общей форме⁴³².

Данные химии алюмосиликатов и истории этих тел в земной коре дают основание придавать каолиновым глинам и всем их производным одно и то же

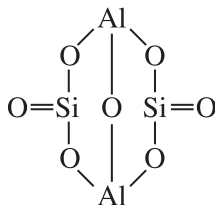
строение, в котором характерно нахождение одного и того же прочного кольцевого ядра *атомов*. Существование этого комплекса выявляется не только путем изучения химических и минералогических данных – оно может сейчас быть выведено и из рентгенограмм, из данных кристаллохимии⁴³³. Эмпирическая формула этого общего всем этим телам комплекса, сохраняющегося в огромном количестве химических реакций, выражается как $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Неизменность и устойчивость этого тела, как увидим, известного и в свободном состоянии и обладающего очень своеобразными физическими свойствами, лучше всего могла быть объяснена гипотезой, что оно обладает в мельчайших своих проявлениях замкнутой, кольцевой формой. Я придал ему формулу⁴³⁴



Эта формула выдвигала три положения: 1) все кислороды ангидрида соединены с атомами Al и Si, 2) Al и Si не связаны непосредственно – связаны через кислород, 3) кислород или отвечающие ему группы гидроксила в каолиновой кислоте соединены с атомами алюминия, а не кремния.

Позже изучение химических свойств сложных гидратов этого комплекса, которому я придал название *каолинового* (раньше – *слюданого*) *ядра*, заставило меня признать, что Al имеет лишнюю, в смысле Вернера, четвертую валентность и формула каолинового ядра может быть выражена⁴³⁵:



Таким образом, для каолинового ядра характерно, что кислотная функция резче выражена для атомов алюминия, чем кремния; с алюминием соединены гидроксильные группы и заменяющие водород гидроксила металлы.

В то же самое время с атомами кремния (через кислород) происходит присоединение к первичному каолиновому ядру лишних атомов кремния, отвечающих *сложным каолиновым ядрам* $\text{Al}_2\text{Si}_{n+2}\text{O}_{7+2n}$.

Каолиновые ядра могут соединяться друг с другом, давая нового рода сложные образования – наподобие кольцевых органических соединений (например, в ароматическом ряду). Соединение идет через кислородные атомы, связанные с кремнием.

Создание кристаллохимии алюмосиликатов и те успехи, которые для их рентгенометрического исследования достигнуты за последние годы с 1929 г., позволяют сейчас более конкретно выявить строение каолинового ядра в

твердых массах – в кристаллах, в каких оно проявляется в окружающей нас природе, в земной коре.

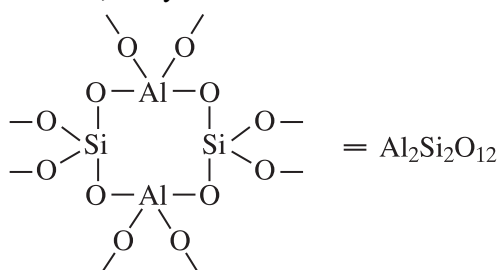
Эти независимым образом полученные, в значительной мере эмпирические данные находятся в полном соответствии с каолиновым ядром и позволяют углубить его понимание.

В кристаллах алюмосиликатов каолинового строения чрезвычайно характерно существование групп (AlO_4) и (SiO_4) одинаковой химической функции, где и для Si и для Al надо принять четыре валентности. Эти группы выявляются при расшифровке рентгенограмм, ибо охватывают *ближайшие* к атомам кремния и алюминия атомы. Такими всегда будут четыре атома кислорода.

Кремний и алюминий соединены только с атомами кислорода: нет других атомов, к ним более близких. Больше того, в алюмосиликатах каолинового строения все или большая часть (в продуктах присоединения) атомов кислорода с ними соединены.

Каолиновое ядро, конечно в тех безграничных структурах, которые представляют собой твердые однородные кристаллические решетки, не может иметь ограниченных контуров – границ, однако оно резко выделяется в их строении тем, что между Al, Si и O нет никаких посторонних атомов. Они образуют сплошную губчатую массу, в трубчатых пустотях которой располагаются атомы других элементов. По объему в этой основной ядерной части кристалла преобладает кислород, объем которого составляет 82,28–84,34% объема каолинового ядра⁴³⁶. Радиусы пространства, занятого атомами кислорода, алюминия и кремния, предположенного для атома шаровым, соответственно равняются в ангстремах: O – 1,32 (1,40 P); Al – 0,57 (0,50 P); Si – 0,39 (0,41 P)⁴³⁷.

При таком строении каолинового ядра, как оно выделяется в пространстве, занятом кристаллом, который получается в результате химических реакций, количество атомов кислорода, непосредственно соединенных с атомом Al и двумя атомами кремния тела $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, равняется 12 и схематически может быть представлено в следующей форме (где радиусы-векторы химических сил, связующих атомы, могут не лежать в одной плоскости):



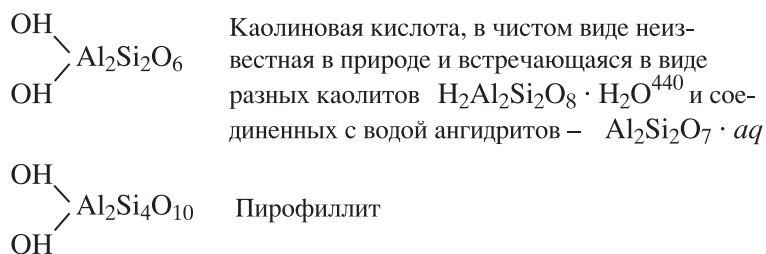
Можно рассматривать эту структуру из 16 атомов как *насыщенное* состояние каолинового ядра. Оно $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12})$ выявляется в кристаллических однородных пространственных решетках, тогда как в форме молекул или мицелл могут существовать осколки этого насыщенного состояния в форме $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + aq$, так как каолиновое ядро способно растворяться в воде или давать в ней тонкие золи. Химически оно очень активно: имеет явно характер ненасыщенного химического соединения⁴³⁸.

Образование и существование каолиновых ядер имеет основное значение в геохимических процессах, в истории кремния и алюминия.

Если мы допустим, что глины являются *сложными кислотами*, что вытекает из соображений, связанных не только с природными процессами, – вся история кремния и алюминия в земной коре может быть представлена в виде единого процесса.

Металлические силикаты и алюмосиликаты, устойчивые в глубинах земной коры, на поверхности ее превращаются в соли других кислот, прежде всего в карбонаты, очень стойкие в среде биосферы. Освободившиеся при этом их кремнеземистые и глиноземистые части, соединяясь с водой, дают гидратные соединения: гидраты и коллоиды окиси алюминия (бокситы, гидраргиллиты, алюминиевые латериты), коллоиды кремнезема (опалы), гидраты сложных алюмокремниевых ангидридов и из коллоиды (каолиновые глины). Таким образом, в результате действия воды, угольной кислоты и жизни все соединения кремнезема и глинозема с ходом времени разлагаются на земной поверхности – в биосфере. Они теряют окислы своих металлов, давая карбонаты и другие соли; они заменяют входившие в их состав окиси водой. Образование при этом карбонатов, *карбонатизация* – обмен SiO_2 на CO_2 в их соединениях – один из самых важных процессов в механизме биосферы и в истории углерода. Он поглощает огромные количества угольной кислоты из атмосферы и определяет геохимические циклы углекислоты. Его значение видно, например, из того факта, что метрический куб ортоклаза ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) или альбита ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) для превращения в каолин ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) поглощает 200 кг CO_2 и что слой каолина в 100 м требует для своего образования массу этого газа, в 4,2 раза превышающую общую массу всей угольной кислоты, существующей в данное время в атмосфере⁴³⁹. Представление о каолиновых глинах как о кислых солях кремнезема, недавно господствовавшее, не дает единого представления о каолинизации, могущего заменить единое химическое объяснение множества разнообразных процессов, сюда относящихся, которое так просто дается теорией каолиновых комплексов.

Согласно этой теории, кристаллические каолиновые глины могут быть в чистом виде выражены следующими формулами:



В этих телах всегда находится каолиновое ядро.

Коллоидальные формы каолиновых глин гораздо более распространены, чем их кристаллические разновидности. Они образуются процессами выветривания в биосфере и являются господствующими в почвах наших климатов, они образуются в областях, богатых «гуминовыми кислотами», в болотах, в подпочвах, в области верховодок – грунтовых вод и т.д. Строение этих коллоидов не во всех случаях известно. Это, несомненно, алюмокремниевые тела и, по-видимому, их мицеллы; в большинстве случаев они образованы из мельчайших кристалликов алюмокремниевых гидратов, например $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

(или $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – каолинит и др.), в галлуазитах ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – приблизительно).

Возможно, однако, что существуют еще коллоиды другого строения, типа $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, где мицеллы образованы из алюмокремнистых *ангидридов*. По-видимому, такие тела могут давать леверрьериты и их аналоги; о них раньше вкратце упоминалось.

Каолиновые глины играют большую роль в строении верхней геосферы земного шара. Мы их всюду встречаем в верхних слоях земной коры: в глинах, в конгломератах, в сланцах, в почвах и в непосредственно над ними лежащих подпочвах, а также и в лёссе. Они всюду находятся в изобилии, часто образуя главную часть осадочных пород. Они собираются в моренах ледников, на дне озер, в болотах, в дельтах рек. Они образуют илы дна океанических глубин и покрывают в еще больших количествах просторы континентов. Из них состоят мощные отложения последних оледенений Евразии, Северной Америки, также и Гренландии. Из состава осадочных пород, по Ф. Кларку, следует, что количество каолиновых глин не может превышать 1% общей массы земной коры.

Однако эти определения, по-видимому, слишком низки⁴⁴¹. Ф. Кларк и другие американские ученые, как, например, Ч.К. Ван-Хайз⁴⁴², занимавшиеся этими же вопросами, несомненно, недооценивали количества глин, принимая во внимание в своих вычислениях лишь физико-географические условия *Северной Америки*.

Осадочные слои Евразии, Русского плато и Сибири дают совершенно иную картину. Можно заключить из определений В.Н. Чирвинского⁴⁴³, основанных на исследованиях и идеях П.Я. Армашевского, что количество каолиновых глин гораздо больше, нежели это предполагали Ф. Кларк и Ч.К. Ван-Хайз.

В.Н. Чирвинский получил для серии пород, слагающих земную кору под Киевом (400 м), около 14,3% каолиновых глин.

Но для наших выводов более общие данные Ф. Кларка и Ч.К. Ван-Хайза достаточны. Они уже показывают порядок рассматриваемых явлений. Общее количество каолиновых глин по весу дает массы того же порядка (и, вероятно, их превосходит), как массы всего земного водорода, входящего в состав воды, или всего живого вещества биосферы. Их массы несравненно больше массы всех руд тяжелых металлов, за исключением, может быть, железа. Значение процесса образования глин, несомненно, велико с точки зрения теплового режима Земли.

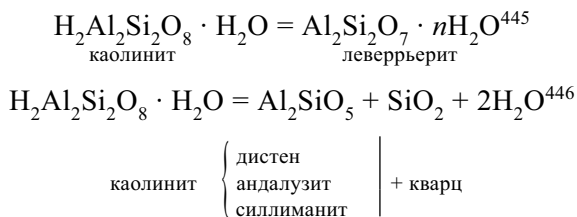
Алюмосиликаты каолинового строения содержат в своей молекуле эндотермическое каолиновое ядро, хотя надо думать, что при их образовании выделяется тепло. При сложных процессах во время их полного распада на земной поверхности происходит освобождение тепла, количество которого не ничтожно.

В среднем превращение (гранитной) породы в глины сопровождается выделением 120 кал на 1 г⁴⁴⁴. Дело идет об огромном количестве тепла, большей частью отвечающем образованию каолиновых глин. Это все реакции, происходящие в биосфере, часто на поверхности. Идущие в обратном направлении сложные химические процессы начинаются уже на небольших глубинах. Каолиновые глины здесь дают новые соединения и поглощают тепло. Вероят-

но, здесь существует равновесие: поглощается и выделяется приблизительно одно и то же количество калорий.

Можно различить две формы превращения глин без распада алюмосиликата: они превращаются в ангидриды или соли.

Первый процесс может быть представлен, например, следующими формулами:

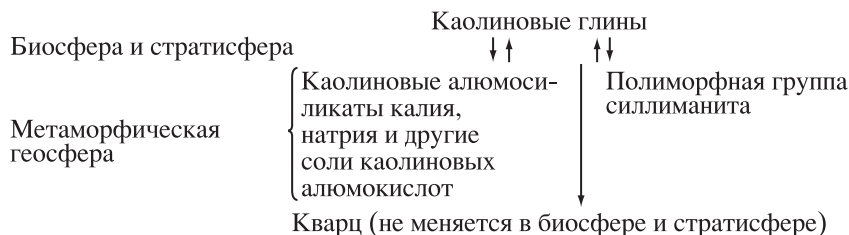


В природе эти превращения вызываются давлением или, может быть: повышением температуры. Однако несомненно, что потеря воды связана с химическими процессами.

Гораздо обычнее более глубокое изменение глин – превращение их в соли каолиновых алюмокислот.

При этом образуются те же алюмосиликаты, которые при их распадении на *поверхности Земли* опять переходят в каолиновые глины.

Мы здесь видим первичный, отчасти замкнутый цикл:



11. Каолиновое ядро и каолиновые алюмосиликаты

Изучая алюмосиликаты, дающие каолиновые глины на земной поверхности, мы ясно видим, что это всегда алюмосиликаты особого строения.

Описаны были тысячи случаев подобного превращения, и все они получают достаточное объяснение с точки зрения представления об алюмосиликатах как производных сложных алюмокремниевых ангидридов, тогда как эти процессы остаются совершенно неясными, если рассматривать глины как кислые соли кремниевых кислот.

Алюмосиликаты, превращающиеся на поверхности Земли в каолиновые глины, имеют то же химическое строение, что и эти глины.

Строение же алюмосиликатов, не дающих каолиновых глин, совершенно иное.

Это эмпирическое обобщение может быть проверено огромным количеством фактов. Оно дает нам удобный и верный способ для исследования химического строения алюмосиликатов.

Изучая отношения между различными каолиновыми глинами, исследуя их в лабораториях или наблюдая их изменения в природе, всегда можно убедиться, что все эти алюмосиликаты превращаются или могут быть превращены в каолин.

Можно, таким образом, каолин во всех его разновидностях



считать представителем всех каолиновых глин.

Это вместе с тем, по-видимому, самая устойчивая в биосфере из кислот, отвечающих каолиновому ядру, в которую переходят алюмосиликаты других кислот (например, ортоклазы, отвечающие кислоте $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$).

Очень характерно, что наиболее важные и распространенные группы ювенильных алюмосиликатов дают глины – каолин – на земной поверхности⁴⁴⁷.

Между всеми первичными алюмосиликатами массивных пород одна лишь группа мелилита и геленита представляет исключение и никогда не дает каолиновых глин. Она должна иметь совершенно иное строение. Возможно, что здесь имеем соединения, являющиеся продуктом присоединения комплексов алюминия к ортосиликатам⁴⁴⁸.

Среди метаморфических минералов многие алюмосиликаты идентичны с теми, какие мы встречаем в изверженных породах; они тоже дают каолиновые глины на земной поверхности. Существуют, однако, в кристаллических сланцах некоторые алюмосиликаты железа, магния, отчасти кальция, никогда не встречающиеся в свежих изверженных породах и не превращающиеся в каолиновые глины на земной поверхности. Таковы, например, различные хлоритоиды и хлориты: оттрелит, хлоритоид, маргарит, пеннины, клинохлоры, так же как ставролит, призматин и т.д. Их химическое строение иное.

Таким образом, по-видимому, самая большая часть алюмосиликатов – почти все алюмосиликаты массивных пород и значительная часть их в кристаллических сланцах – имеет строение, тождественное с каолином. Они одни, несомненно, образуют большую часть земной коры, гораздо больше ее половины.

Эти каолиновые силикаты образуются во время застывания магм при высокой температуре, часто и при высоком давлении. При тех же условиях они образуются во фреатических областях. Здесь же они могут образоваться и при более низкой температуре, выделяясь из водных растворов, во время химических реакций при высоком давлении и в присутствии водных паров⁴⁴⁹. Это так называемые гидротермальные минералы⁴⁵⁰.

По-видимому, температура при их образовании не должна быть очень высокой. Синтетические опыты указывают, что минимальные температуры, при которых образовывались каолиновые алюмосиликаты, отвечают приблизительно 170–200°. Сент-Клер Девиль⁴⁵¹ в 1862 г. первый получил синтетическим путем при таких температурах каолиновый алюмосиликат – один из цеолитов, левин (хабазит). Синтез происходил действием алюминатов на силикаты в водном растворе.

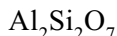
Более поздние работы не понизили эту температуру⁴⁵². Однако ничто не доказывает, что мы достигли границ возможности образования каолиновых алюмосиликатов. Характерно, что точные факты их образования при низкой температуре *биосферы* отсутствуют⁴⁵³.

Все эти каолиновые алюмосиликаты, так же как каолиновые глины, образовавшиеся из них, при их разложении под влиянием атмосферных агентов –

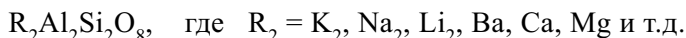
воды, угольной кислоты, кислорода – содержат один и тот же алюмокремниевый комплекс.

Это тот остаток, который я назвал *каолиновым ядром*.

Его простейшим выражением является:



и простейшая, ему отвечающая кислота – $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (каолиновая кислота)⁴⁵⁴. Отвечающие ей соли выражаются формулой:



Это ядро имеет особенное строение, оно остается неизменным во время бесчисленных химических реакций этих алюмосиликатов. При высоких температурах оно очень устойчиво и образуется в результате простого взаимодействия соответствующих окислов (идет синтез каолинового ядра). Самая низкая температура, установленная для его синтеза, равна 170° (при высоком давлении); вероятно, она еще ниже. При температуре земной поверхности каолиновое ядро не образуется.

Чрезвычайно характерен и недостаточно учитывается *термический характер* каолинового ядра. Каолиновое ядро – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – единственное алюмокремневое соединение, пока известное, которое образуется с *поглощением тепла*. Это эндотермическое соединение. Этот факт был открыт С. Вологдиным и Д. Чернобаевым; по новым определениям Э. Клевера и Э. Кордеса, поглощение тепла равно $15,8 \pm 2,5$ кал/мол. Эндотермические соединения могут образовываться только в среде, обладающей большой свободной энергией⁴⁵⁵.

Все вадозные минералы с каолиновым ядром образовались превращением минералов, уже содержавших это каолиновое ядро, созданное раньше в фреатических или ювенильных областях.

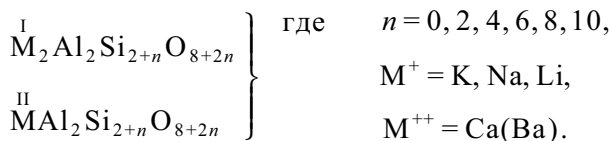
Все алюмосиликаты, превращающиеся в каолиновые глины или, наоборот, происходящие из их обратного превращения, содержат одно и то же каолиновое ядро, очень устойчивое, сохраняющееся миллионы лет и встречаемое частью неизменным в тысячах химических соединений.

Я не могу здесь останавливаться очень подробно на строении каолинового ядра и не связанных с этим вопросах теории алюмосиликатов.

Существование устойчивого комплекса – каолинового ядра – есть факт, установленный теперь огромным количеством химических и минералогических данных и для ряда минералов подтвержденный, мне кажется, рентгенометрическими измерениями. Я не могу здесь ближе входить в историю алюмосиликатов, но буду в дальнейшем касаться ее, поскольку это будет мне нужно для истории кремния⁴⁵⁶.

Помимо ангидридов и гидратов (алюмокремниевых кислот) можно выделить здесь еще *два* ряда каолиновых алюмосиликатов различных химических функций.

I. Простые соли алюмокремниевых кислот, иногда и их гидраты:



II. Продукты присоединения к солям, иногда к гидратам:

$$\left. \begin{array}{l} p[\overset{\text{I}}{\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2+n}\text{O}_{8+2n}}] \cdot q[\text{A}] \\ p[\overset{\text{II}}{\text{MAI}_2\text{Si}_{2+n}\text{O}_{8+2n}}] \cdot q[\text{A}] \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{где } \text{M}^+ = \text{K, Na, H} \\ \text{M}^{++} = \text{Ca, Mg, Fe, Mn} \\ p = 1, 2, 3, 4, 5 \\ q = 1, 2. \end{array}$$

Продукты присоединения являются сложными соединениями, свойства которых определяются каолиновым ядром. Химические элементы, не входящие в ядро и образующие внутри молекулы особую группу А, лишь очень незначительно изменяют основную химическую функцию данного соединения, т.е. соль остается солью, кислота – кислотой и т.д.

Химический состав группы А очень различен; в ней могут встречаться и те же атомы, которые наблюдаются в каолиновом ядре – Al, Si и O, но их положение в пространстве, в кристаллической решетке будет совершенно иное, чем для атомов Al и Si, входящих в каолиновое ядро. Но такие атомы Al и Si в общем редки.

Вероятно, дальнейшее исследование позволит разделить продукты присоединения на ряд больших различных групп по их химической функции, ибо химическая функция группы А не отвечает ни солевой, ни кислотной. Область эта мало исследована.

Характер связи группы А с каолиновым ядром не изучен. Эта связь достаточно глубока, чтобы свойства, которые отвечают этой группе А, в ее свободном состоянии, не проявлялись (например, когда $\text{A} = \text{NaCl}$, то свойства NaCl не могут быть открыты в соединении), но вместе с тем она недостаточна, чтобы изменить реакции каолинового ядра. В природных каолиновых алюмосиликатах⁴⁵⁷ наблюдаются очень различные молекулярные комплексы, например: NaCl , NaHSO_4 , Na_2SO_4 , Na_2S , NaHS , CaSO_4 , CaCO_3 , Mg_2SiO_4 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O , SiO_2 и т.д.

В лабораториях получено большое количество алюмосиликатов, в которых эти группы имели еще другой состав, например соответствующий солям органических кислот, соединениям Se, Te и т.д.

В геохимической истории углерода, хлора и серы такие сложные алюмосиликаты играют важную роль как в магматических, так и в метаморфических минералах. Примером таких соединений могут быть содалиты $(p\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaCl})$, канкриниты $[p(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3]$, ультрамариниты $(p\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaHS})$ и т.д.

Каолиновые алюмосиликаты образуются из магм одновременно с простыми силикатами, с пироксенами и роговыми обманками, с перидотами (оливинитами и т.д.). При этом наблюдается очень характерное распределение металлов, находящихся в магме между каолиновым ядром и простыми силикатами.

Это распределение определяется правилом, впервые установленным в 1854 г. Шарлем Сент-Клер Девилем⁴⁵⁸. *Алюмосиликаты, согласно ему, большей частью бесцветны (лейкократы), простые же силикаты, напротив, окрашены (меланократы).*

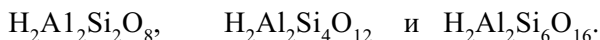
В ряду, установленном Шарлем Сент-Клер Девилем:

K, (Li), Na, Ca, Mg, Mn, Fe,

металлы расположены так, что при рассмотрении слева направо они все меньше и меньше входят в каолиновое ядро, тогда как металлы справа налево один за другим все меньше и меньше входят в простые силикаты. Простых силикатов калия и натрия и, с другой стороны, каолиновых алюмосиликатов железа и магния нет совсем среди минералов массивных пород⁴⁵⁹.

При застывании магмы в горную породу большая часть щелочей охватывается каолиновыми алюмосиликатами; минералы, им соответствующие, господствуют в массивных породах.

В этих минералах можно различить три алюмокремниевые кислоты:



Все три существуют и в свободном состоянии, но каолиновая дает продукт присоединения, где $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$. Полевые шпаты, слюды, нефелины, скаполиты, лейциты, акмиты, гранаты и т.д., как вообще все первичные алюмосиликаты изверженных пород, являются солями или продуктами присоединения к солям этих кислот.

Большая часть метаморфических алюмосиликатов (например, эпидоты, цеолиты, гранаты и т.д.) имеет такое же строение.

Изучение химического строения этих тел, общего им каолинового ядра, имеет несомненно, большое значение. Значение, впрочем, большее для минералога, чем для геохимика.

12. Поле существования каолинового ядра

В геохимии важно возможно точно определить поле существования каолиновых алюмосиликатов. Когда и при каких условиях распадаются до конца эти соединения с каолиновыми ядрами, самые важные ювенильные и фреатические соединения кремния и алюминия? Какие внешние условия здесь это определяют? Когда и при каких условиях разбивается само ядро, а атомы кремния и алюминия разделяются и дают независимые, новые соединения?

Распадение каолинового ядра – предел его существования – достигается различно для разных каолиновых алюмосиликатов.

Наиболее изучено распадение каолина (каолинитов) $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и солей каолиновой кислоты.

Для чистого каолина такое распадение происходит при $800\text{--}1000^\circ$ ⁴⁶⁰, причем раньше получается чистое каолиновое ядро, каолиновый ангидрид ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Надо думать, что каолиновый ангидрид имеет полиморфную формулу $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7)_n$, так как при дальнейшем его нагревании его распадение, связанное с выделением SiO_2 , дает не сразу ангидрид Al_2SiO_5 (силлиманит), а ангидрид, более богатый алюминием, – $p\text{Al}_2\text{O}_3q\text{SiO}_2$, где коэффициент p больше q ⁴⁶¹. Это тела кристаллические; они составляют пасту фарфора. Состав их колеблющийся, и они приближаются к устойчивой форме Al_2SiO_5 – силлиманиту, который при дальнейшем нагревании распадается на Al_2O_3 и SiO_2 . Сюда принадлежат и природные продукты, которые в целом представляют ту же картину, но здесь получаются новые продукты, так как процесс идет в другом термодинамическом поле – играет большую роль давление.

Так, к ряду $p\text{Al}_2\text{O}_3q\text{SiO}_2$ принадлежит муллит ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), близкий по формуле и свойствам к силлиманиту⁴⁶². Но главная масса каолиновых глин превращается в природе – вне биосферы и стратисферы – под влиянием процес-

сов метаморфизма, контактов, в магматических застываниях в полиморфные тела Al_2SiO_5 , прочные и устойчивые.

Из них дистен (кианит) и андалузит при нагревании и давлении переходят в sillimanит, единственный из ангидридов Al_2SiO_5 , выпадающий при застывании магм. Андалузит до сих пор искусственно не получен и до сих пор наблюдался на земле только в метаморфических областях и странным образом найден в тектитах⁴⁶³.

Неустойчивость каолинового ядра в кристаллическом состоянии при высокой температуре (при определенных условиях) выявляется и в других случаях. Так, например, синтетические опыты польского ученого С. Вейберга⁴⁶⁴, столь простые и изящные, показали, что искусственные щелочные алюмосиликаты при очень высоких температурах не содержат каолинового ядра. Вместо $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ образуется при этом соединение $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Когда температура понижается, образуется калиевый алюмосиликат с каолиновым ядром. Однако кальциевая соль той же кислоты – анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ – расплавляется при 1550° , не разлагаясь⁴⁶⁵.

По-видимому, другие каолиновые алюмосиликаты устойчивы при еще более высоких температурах. Наиболее стоек лейцит $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, точка плавления которого 1755° . При отщеплении 2SiO_2 ортоклаз $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$ переходит при 1220° в лейцит⁴⁶⁶, сохраняя свое каолиновое ядро неизменным.

По-видимому, таким образом очевидно, что разрушение каолинового ядра под простым влиянием температуры не только различно для отдельных кислот, но зависит тоже от металлических оснований, с которыми ядро соединено. Вся эта область химии алюмосиликатов мало изучена; в ней существуют важные проблемы, которые я здесь лишь затрону, хотя они имеют большое значение для объяснения генезиса природных алюмосиликатов⁴⁶⁷.

Так, например, есть некоторые каолиновые алюмосиликаты (соли), которых в жидких магмах нашей Земли, при ее температуре застывания, не превышающей, но близкой к $1600\text{--}1700^\circ$, еще не распались⁴⁶⁸.

При этой температуре свободные каолиновые ангидриды уже не существуют. Ангидрид $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, как мы видели, распадается уже между $900\text{--}1000^\circ$.

В магмах образуются при этом распадении не каолиновые, а сложные ангидриды другого химического строения, как, например, sillimanит, соли которого в магмах отсутствуют. Но соли каолиновых ангидридов существуют при самых высоких температурах магм.

Можно, таким образом, считать, что земные магмы при всех условиях их существования являются полем устойчивости каолиновых соединений.

Связь между глиноземом и кремнеземом в каолиновых алюмосиликатах нарушается при более низких температурах под влиянием сильных кислот.

В земной коре – в биосфере – это распадение производят серная кислота и серный ангидрид, разлагая полевые шпаты и каолины.

В вулканических областях образуются нейтральные и кислые калиевые алюмосульфаты⁴⁶⁹, разные основные квасцы, например алунит (квасцовый камень) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; таково издревле известное нахождение алунита в Тольфи, в Италии⁴⁷⁰.

Но тот же процесс совершается при еще более низких температурах, ниже 100° . Условия этих разложений мало исследованы, но очень возможно, что во многих случаях они находятся в связи с накоплением и с разложением жи-

вого вещества. И. Форхгаммер⁴⁷¹ давно доказал большую роль водорослей и морских растений в образовании квасцовых сланцев.

Хотя химический процесс здесь и неясен, но очевидно, что каолиновые глины, сульфаты железа, органические вещества и свободный кислород принимают в нем участие⁴⁷². Разрушение твердых каолиновых алюмокремневых структур еще чаще совершается в биосфере под влиянием живого вещества.

Для его изучения необходимо предварительно установить общие условия стойкости ювенильных и фреатических алюмосиликатов в биосфере. Они в ней неустойчивы, как я уже это указывал. Их превращение в ней совершается медленно, но непрерывно. В общем можно отметить две различные стадии.

В первой стадии при образовании каолиновых глин, свободных алюмокремневых кислот, связь между алюминием и кремнием остается ненарушенной.

Во второй эта связь нарушается и получаются другие, еще более устойчивые в биосфере в присутствии живого вещества соединения, чем каолиновые глины.

Такими устойчивыми соединениями являются для кремния – кремнезем (кварц) и его гели, для алюминия – кристаллические гидраты глинозема $[Al(OH)_3]$ – гидрагиллит?]; для обоих металлов в присутствии магния -- водные силикаты и алюмосиликаты магния.

Прежде чем идти дальше, остановимся еще на истории кремния в земной коре при одновременном нахождении в ней магния.

13. Магний в земной коре в связи с кремнием. Первичные силикаты и алюмосиликаты магния

Присутствие магния вообще совершенно меняет условия устойчивости атомов кремния в присутствии воды. Магний легко дает *водные силикаты*. Он не единственный металл, дающий их в биосфере. Дают их и три других металла того же изоморфного ряда – Ni, Cu и Zn. Но это металлы редкие, и соединения их играют очень подчиненную роль в массе биосферы.

Совершенно иная роль магния⁴⁷³.

Масса его атомов в земной коре может быть сравниваема с массой щелочных металлов и с массой кремния, она отвечает порядку $n \cdot 10^{18}$ т (табл. 2). Магний один образует 2,35% массы земной коры.

Быть может, атомы его еще более многочисленны в глубоких областях земной коры, в базальтовой геосфере или ниже (табл. 8).

Большая часть атомов магния в своей первичной форме в ювенильных минералах связана с кремнеземом. Мы, однако, уже видели, что связь эта совершенно иная, чем связь щелочных металлов. Простые силикаты – мета- и ортосиликаты группы пироксенов, амфиболов и перидотов – содержат наибольшую часть его атомов. По определению Г. Вашингтона и Ф. Кларка⁴⁷⁴, количество магния в изверженных породах в среднем равно 2,09%.

Большая часть этого магния входит в вышеуказанные простые силикаты. Состояние магния в них не всегда ясно. Пироксены и амфиболы очень часто содержат большое количество глинозема, связанного, согласно теории австрийского ученого Г. Чермака⁴⁷⁵, с магнием в виде солей $MgAl_2SiO_6$, не име-

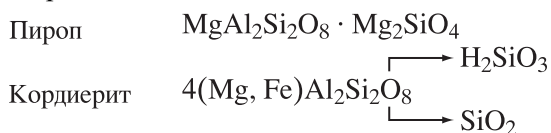
ющих каолинового строения. Теория Чермака встретила в последнее время много противников⁴⁷⁶; однако мне кажется, что она в общем довольно хорошо объясняет известные факты. Количество $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$, содержащееся в амфиболах и в пироксенах, не превышает 25%. Однако польский ученый С. Морозевич получил искусственные пироксены, состоящие до 78% из солей (большей частью кальциевых) кислот $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_6$ и $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$. В этом случае дело идет уже о твердом растворе иного, обратного характера: здесь метасиликат растворен в солях гипотетических алюмо- и феррисиликатов Чермака.

Однако сложному соединению, полученному С. Морозовичем, можно дать и другое объяснение⁴⁷⁷.

Другая часть магния магм, гораздо меньшая, связана с первичными каолиновыми алюмосиликатами. Каолиновые алюмосиликаты магния так же как железо, резко отличаются от других каолиновых алюмосиликатов тем, что они не дают ни в магмах, ни в метаморфических областях чистых солей, аналогичных анортиту $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$, ортоклазу $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и т.д.

Это все продукты присоединения – магний входит всегда в каолиновую часть комплекса, производную каолиновой кислоты, в виде $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и нередко в группу А.

Таковы, например:



Такие тела в изверженных породах образуются при особых условиях⁴⁷⁸.

Но в этих породах еще более распространены каолиновые алюмосиликаты, богатые магнием, иного химического строения. Это очень обычные *черные слюды* (биотиты, гоутоны и др.).

Их строение недостаточно установлено. Они всегда содержат щелочное каолиновое ядро $(\text{K, H})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, лишенное магния. Магний, по-видимому, находится в боковой цепи – приставка А – часто в форме магниевых алюмосиликатов хлоритовой группы, так или иначе связанного с основным каолиновым телом $(\text{K, H})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Ясно во всяком случае, что положение атомов магния в слюдах и в таких каолиновых алюмосиликатах, как гранат, резко различное. Все ювенильные, первичные, содержащие магний силикаты и алюмосиликаты изменяются в метаморфической геосфере и еще более в биосфере. Черные слюда дают иногда хлориты, силикаты переходят в водные магниевые силикаты и, быть может, также в хлориты (метаморфическая геосфера).

При застывании магм и образовании массивных пород некоторая – заметная – часть атомов магния мигрирует независимо от атомов кремния. Магний выделяется при застывании в массивных горных породах в форме алюминатов, – в телах группы шпинелей и близких к ним соединений Fe_2O_3 и Ti_2O_3 . Часть атомов магния выделяется в фумарольных процессах в виде фтористых и хлористых соединений, в пегматитовых жилах в виде сложных боратов и фосфатов.

Это все небольшие отходы от основного первичного процесса в истории магния – его вхождения в твердой литосфере в кристаллохимические системы, определяемые атомами кремния или кремния и алюминия.

14. Магний и кремний в верхних геосферах

В верхних геосферах земной коры – в биосфере, стратисфере, в метаморфической геосфере – связь магния с кремнием, даже когда она сохраняется, резко меняется.

Первичные кремниевые и алюмокремниевые минералы магния, о которых только что шла речь, являются здесь неустойчивыми; они частью переходят в новые формы кремневых тел, частью же атомы магния мигрируют независимо от атомов кремния. В этих частях коры независимые от кремния соединения магния играют первостепенную роль в его геохимической истории.

В биосфере – в наружной холодной оболочке планеты – водная жизнь резко изменяет его миграции, создает равновесия, в которых в твердых системах укладываются его атомы. Часть магния в биохимических и в биогеохимических процессах отделяется от кремния и алюминия и создает новые кристаллохимические формы равновесий – новые, не содержащие кремния и алюминия, минералы магния.

Но и та часть атомов магния, которая мигрирует вместе с атомами кремния и алюминия, дает тела, резко отличные от первичных минералов магния.

Магний играет большую, еще недостаточно выясненную роль в живом веществе. Хлорофилл – зеленый пигмент растений, близких к белкам, роль которого в геохимическом эффекте живого вещества совершенно исключительная, создатель свободного кислорода планеты – содержит до 2% магния. Количество хлорофилла, заключающееся в сухом веществе зеленых частей растений, часто доходит до 1% и даже больше⁴⁷⁹. В биосфере в каждую данную минуту находится количество хлорофилла порядка $n \cdot 10^{13}$ т и в них содержится $n \cdot 10^{11}$ т магния. Эти массы зеленого пигмента, окрашивающие нашу планету в зеленый цвет, непрерывно создаются и разрушаются, в средней массе не меняясь.

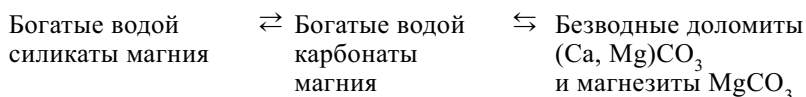
Но хлорофилл не захватывает всего магния живых организмов. Магний входит в состав белков, в состав плазмы, основных коллоидов всякого живого тела⁴⁸⁰.

Магний живого вещества ($n \cdot 10^{-2}$ % его веса) в главной своей части удерживается в органогенных минералах после гибели организмов в углях и битумах в течение эонов геологического времени⁴⁸¹. Только меньшая часть существующего в данный момент органического магния выделяется в конце концов в виде магниевых карбонатов и различных других его растворимых солей, которые сложными процессами земной поверхности переходят в мало растворимые силикаты и алюмосиликаты магния, богатые водой. Часть его атомов всегда остается растворенной в природных водах, из которых он в пределах биосферы непрерывно переходит в живое вещество. В океане заключается по крайней мере $5,5\text{--}6,0 \cdot 10^{16}$ т магния. В планктонной пленке океана – в обычных скоплениях и в цветениях – количество содержащего магний хлорофилла должно достигать порядка 10⁻⁴%, если не больше, по весу⁴⁸². Это небольшое на первый взгляд число определяет грандиозное явление. Миллионные доли процента магния в планктоне, входящего в состав хлорофильного комплекса, в конце концов регулируют главную часть кислородной функции⁴⁸³ живого вещества – создание свободного кислорода планеты, состав ее атмосферы.

Вся история магния в биосфере теснейшим образом определяется геохимией воды. Она резко проявляется в связи с этим в водах поверхностных и в водах подземных.

Живое вещество извлекает атомы магния (в основной их части, в зеленых растениях) из вод поверхностных, почвенных и частью верховодок – из водных растворов, частью, в свою очередь, извлекающих магний из живого вещества, частью генетически связанных с вадозными магниевыми минералами. Вадозные минералы магния очень многочисленны, что указывает на большую подвижность этого элемента в биосфере. Среди сотен таких соединений преобладают частью его водные силикаты, частью карбонаты, иногда также водные. Они связаны между собой своим генезисом. Динамические равновесия часто наблюдаются как между минералами, так и водными растворами магния.

Можно выделить равновесия, идущие к устойчивому состоянию, среди которых в биосфере и в стратифере особенно важен следующий процесс:



Богатые водой силикаты магния в большом количестве находятся в биосфере и во фреатических областях земной коры. В биосфере они часто рассеяны и не привлекают нашего внимания, так как обычно скрытокристаллические, наблюдаются в земляных массах.

Такие земляные магниевые тела совсем нередки в почвах и подпочвах, в глинах, доломитах и в известняках⁴⁸⁴. По-видимому, они всегда находятся в верхних частях биосферы и стратиферы, в которых идет передвижение подземных водных растворов.

Их кристаллы, частью микроскопической величины, часто сплетены в тонкие волокна. Они образуют массы, подобные асбесту или вате. Многие силикаты магния встречаются в коллоидном состоянии. Существуют переходы между кремнеземистыми коллоидами (опалами) и коллоидами кремнемагнезиальными, их тончайшие земляные смеси.

В этих телах содержатся большие или меньшие количества глинозема. Они концентрируют с ходом времени алюминий в биосфере и дают очень своеобразные молекулярные строения, частью водные алюмосиликаты магния, частью водные его силикаты, содержащие алюминий. Образование этих водных алюмосиликатов и силикатов в биосфере – очень характерная черта в геохимической истории магния. Аналогичные силикаты известны и для кальция, но они играют очень второстепенную роль в его геохимической истории. Алюмосиликаты, аналогичные магниевым, имеют некоторое значение в истории железа в виде изоморфной подмеси к феррисиликатам закиси железа того же строения. Наблюдаются местами значительные скопления таких железных руд⁴⁸⁵. Аналогичные этим феррисиликатам алюмосиликаты закиси железа наблюдаются только в виде второстепенной изоморфной подмеси.

Силикаты магния, содержащие воду, играют исключительно важную, основную роль в строении *метаморфической* геосферы. Здесь сосредоточены огромные массы таких силикатов, как тальки, серпентины, стеатиты, анти-

гориты; они образуют горы, собираются в земной коре в почти чистых массах в сотни и тысячи миллионов тонн. Они гораздо менее богаты водой, чем вадозные водные силикаты магния биосферы. Их строение иное, и это резко всего выражается в характере воды. Вода эта глубоко входит в состав этих соединений и, очевидно, потеряла при этом всякую свою индивидуальность. Ее атомы находятся в кристаллической решетке этих соединений в виде гидроксильных групп (НО) или даже, можно думать, в виде атомов Н и О – в силикатах и в алюмосиликатах в виде ионов водорода и кислорода. При нагревании при температуре в многие сотни градусов эти тела отдают молекулы воды в парообразном состоянии, но эти молекулы в них как таковые не существовали. Эти молекулы воды входят в химическое взаимодействие при высоких температурах (пары воды) и при больших давлениях при образовании этих фреатических соединений магния. При разложении их кристаллохимической твердой структуры пары воды выделяются вновь в свободном состоянии⁴⁸⁶.

Невозможно представить, чтобы в этих телах в твердых кристаллических массах, строящих метаморфическую геосферу и местами восходящих в биосферу, не наблюдались группировки Si–ОН и Mg–ОН, как это уже и было указано для серпентина – $\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$, одного из обычных тел этого рода⁴⁸⁷. Его вода (для чисто магнезического серпентина 12,04%) конституционная и выделяется сразу при температуре выше 500°.

И серпентин и силикаты метаморфической оболочки выпадают из водных растворов, резко отличных от тех, с которыми мы имеем дело в биосфере. Для серпентина, для некоторых его месторождений (антигорита), не исключена возможность его образования из чрезвычайно богатых водой расплавленных магм.

Метаморфические минералы образуются в условиях высокой температуры (не превышающей критической температуры природной воды, т.е. 425°, может быть, выше?) и высокого давления. Они связаны с участием в их образовании твердой фазы; водный раствор под большим давлением и при высокой температуре сплошь проникает массивную или осадочную породу и в конце концов при окончательном застывании превращает ее в метаморфическую породу, в которой часто сплошь преобладают силикаты и алюмосиликаты, богатые магнием.

Реакция, которая идет здесь, связана, таким образом, с *водными растворами*, так или иначе тесно проникающими осадочные или плутонические породы или в виде сети волосных растворов⁴⁸⁸, или же в виде глубоких пластовых вод⁴⁸⁹. Эти растворы, о существовании которых можно точно судить только по их продуктам, совершенно не изучены, и даже в огромной литературе о метаморфизме изучение водных растворов не остановило пока на себе серьезного внимания.

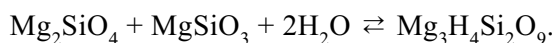
Однако такие растворы, очевидно, существуют, иначе не было бы метаморфических минералов (и горных пород) в области кристаллически слоистых пород.

Вероятнее всего, эти минералы являются конечными продуктами, получающимися при замирании глубоких пластовых вод⁴⁸⁹.

Это будут аналоги осадкам самоосадочных озер в биосфере, продуктам цементации и образованию соляных залежей в стратисфере. Но аналогия не касается состава продуктов. Глубинные пластовые воды, воды силикатовые и

алюмосиликатовые, сильно изменяют те минералы, которые ими проникнуты. Аналогия неполная и потому, что дело идет не о растворах бассейнов, пустот и трещин, а о водах, проникающих породы, являющихся цементом водонепроницаемых пород, перегретых и находящихся под давлением в сотни и тысячи атмосфер. Но аналогия существует в том смысле, что процесс образования этих магниевых тел связан с исчезновением водной фазы. Магниевые твердые соединения, силикаты, алюмосиликаты и др., каково бы ни было их происхождение и состав, если бы они находились в породе, проникнутой таким водным раствором, переходят в совершенно определенные нового типа магниевые силикаты и алюмосиликаты⁴⁹⁰.

Очевидно, что при таком их генезисе магниевые метаморфические силикаты (и алюмосиликаты) должны быть генетически связаны с вадозными (например, ренселярит, энафит⁴⁹¹ и др.). С другой стороны, такая же генетическая связь существует между этими минералами и ювенильными магниевыми силикатами. Часто метасиликаты (энстатиты) и ортосиликаты (оливины) основных изверженных пород в метаморфических областях под влиянием водных растворов нацело превращаются в серпентины⁴⁹²:



Превращение серпентинов и других магниевых метаморфических силикатов в новые магниевые силикаты, очень богатые водой, в силикаты, в общем в те же, которые всюду выпадают в биосфере из водных растворов, доказывает, что эти поверхностные магниевые силикаты неизбежно должны превратиться в серпентины и в аналогичные метаморфические силикаты магния, когда в результате геологических явлений они очутятся в более глубоких земных слоях, в области метаморфизма, где последние устойчивы.

Таким образом, можно утверждать, что образование магниевых вадозных силикатов является подготовкой к образованию метаморфических его силикатов, менее богатых водой или даже безводных, и что между их строениями должна существовать определенная зависимость.

Все магниевые вадозные силикаты почти всегда содержат алюминий, количество которого может достигать 20%⁴⁹³. Тела, богатые алюминием, в метаморфических областях в значительной части превращаются не в силикаты, а в водные магниевые алюмосиликаты – в *хлориты* и в *хлоритоиды*⁴⁹⁴. Эти соединения, число которых исчисляется для хлоритов многими десятками, а для хлоритоидов не доходит и до 15, образуются при тех же условиях, которые указаны для метаморфических магниевых силикатов, – выделяются из водных растворов, проникающих твердые породы, в присутствии твердой фазы в условиях высокой температуры и давления.

По-видимому, есть зависимость образования той или иной из этих больших групп алюмосиликатов от температуры и давления.

В верхних горизонтах метаморфической геосферы, т.е. в областях меньшей температуры и давления, преобладают *хлориты*. Глубже их лежат магниевые алюмосиликаты – *черные слюды*, которые содержат калиевое каолиновое ядро, но, являясь продуктом присоединения – в приставке А, могут содержать хлоритовый комплекс.

По-видимому, глубже всего – в метаморфической области – образуются хлоритоиды. Пока это может быть высказано как гипотеза, основанная на данных, требующих проверки.

К сожалению, ни хлориты, ни хлоритоиды, ни черные слюды до сих пор не охвачены синтезом. Их не умеют получать в лабораториях.

Магниево-кремниевые соединения этого рода – силикаты (тальки, серпентины и т.п.), а также только что указанные метаморфические, богатые магнием алюмосиликаты – господствуют в области метаморфических минералов, строят подавляющую часть вещества метаморфической геосферы. Их массы должны во много раз превышать массу гидросферы. Этого одного достаточно, чтобы дать понять об их значении в строении планеты.

В стратисфере и в биосфере они никогда не дают глин (каолинов), и также их нельзя было получить синтетически из каолинов. Каолиновые глины в метаморфических областях дают начало слюдяным сланцам, а не сланцам хлоритовым. Хлоритоиды более устойчивы на земной поверхности, чем хлориты. Хлориты путем выветривания дают опалы, гидраты окиси железа, водные магниево-силикаты⁴⁹⁵. Они отчасти вновь превращаются этим путем в исходные для них формы соединений кремния.

В этой круговой миграции магниевых атомов, кроме ее тесной связи с атомами Si, характерно участие в ней атомов Al.

Здесь выявляется новое явление – концентрация глинозема в этих кремниевых магниевых телах как на поверхности Земли – в биосфере, – так и в метаморфических областях земной коры. Эта концентрация начинается с поверхности.

Такая концентрация алюминия в вадозных, богатых водой, магниевых силикатах биосферы – важнейшее явление в геохимической истории алюминия.

Алюминий в своих вадозных формах нахождения концентрируется: 1) в живом веществе, в меньших, однако, количествах, чем кремний или магний, 2) в глинах, 3) в гидратах и 4) в водных магниевых силикатах и алюмосиликатах.

В последнем случае образуются кристаллические массы, иногда коллоидные (минералы, на которые минералоги и химики до сих пор не обращали, к сожалению, достаточно внимания), очень распространенные на поверхности земной коры и очень важные в истории калия, магния, алюминия и кремния.

По-видимому, их существует две весьма между собой различающиеся группы. Одна из них, очень мало изученная, представлена алюмосиликатами, входящими в состав мергелей⁴⁹⁶.

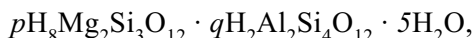
Эти алюмосиликаты очень часто отлагаются в осадках пресных или слабосоленых озер. Они, может быть, соответствуют глауконитам морских илов; химическое строение их, по-видимому, тождественно. Оба содержат магний и калий. Это соли многоосновных хлоритовых кислот. Они родственны обычным хлоритам, но являются производными других алюмокремневых кислот⁴⁹⁷.

Вторая группа, еще более богатая магнием, бедная или лишенная калия, содержит вадозные и, может быть, минералы стратисферы. Роль в ней алюминия совершенно иная и впервые была указана А. Ферсманом⁴⁹⁸.

Алюминий играет в свойствах этой группы только второстепенную роль. Можно представить эти соединения как продукты присоединения к *силикатам*, где весь алюминий и часть кремния не входят в ядро, свойства которого определяет сложный комплекс:

$$pM \cdot qA,$$

где М (ядро) – гидратный магниевый силикат, а А – комплекс из атомов Al, Si и воды. Коэффициенты p и q – простые числа и $q = 0, 1$ или 2 . Комплексы, не содержащие А, своими физическими свойствами не отличаются от комплексов, содержащих А. Они дают, по-видимому, непрерывные ряды изоморфных смесей. Так, например, для *палыгорскитов* – горных кож, горного дерева и др. можно дать следующие формулы:



где $p = 1, 2 \dots 12$, $q = 0, 1, 2$.

Факты соответствуют этим теоретическим представлениям. Комплекс А никогда не имеет каолинового строения и приближается по своим свойствам к аллофанам⁴⁹⁹. Атомы кремния и алюминия не находятся в нем в каолиновой связи.

К этой группе, изученной А. Ферсманом, примыкает, может быть, другая группа аналогичного строения. Это простые соединения, где группа А соответствует маргаритовой кислоте С. Вейберга – $H_2Al_2SiO_6$.

Эти алюминиевые силикаты часто собираются большими массами. Они дают землистые тела, и их зачастую не отличают от глин. Таким образом образуются большие отложения «сукновальных глин»⁵⁰⁰. Они вероятно, входят в состав мергелей⁵⁰¹.

Можно предполагать, что подобно тому, как водные магниевые силикаты, *бедные алюминием*, дают начало метаморфическим силикатам, таким, как серпентины или тальк, точно так же вадозные магниевые *алюмосиликаты* или *алюмосиликатовые продукты присоединения к силикатам* дают начало хлоритам и хлоритоидам.

В более глубоких слоях, в нижней метаморфической геосфере, в области магматических очагов и гранита, первые дают магниевые метасиликаты и ортосиликаты, тогда как последние частью разрушаются, частью входят в состав черных слюд.

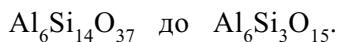
Из магмы при затвердевании ее или при перекристаллизации они не выделяются. Вместо них при этих условиях образуются алюмосиликаты каолинового строения.

Хлориты и хлоритоиды всегда содержат воду (в первых – 10,3–15,2% H_2O), они теряют эту последнюю при довольно низкой температуре (между 440–750°)⁵⁰² и, по-видимому, не устойчивы уже в нижней метаморфической геосфере (табл. 8).

Их химическое строение совершенно отлично от производных каолинового ядра.

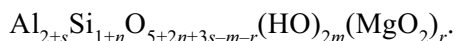
Можно представить хлоритоиды в виде солей и продуктов присоединения маргаритовой кислоты $H_2Al_2SiO_6$ ⁵⁰³, а хлориты – в виде рядов производных многоосновных кислот, отвечающих разнообразным ангидридам, из которых

наиболее точно установлены некоторые из лежащих между



Каждому из этих ангидридов, богатых алюминием и бедных им, отвечает много возможных кислот, так как хлориты являются производными многоосновных кислот. Так, очень часто кислота $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}(\text{HO})_{26}$, производная ангидрида $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (т.е. $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$, в котором 13 атомов кислорода замещены гидроксильными группами). Для ангидрида $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (каолиновое ядро) известен ряд хлоритовых кислот от $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_{14}$ до $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{HO})_8$.

Для производных всех этих многочисленных кислот может быть дана одна эмпирическая формула, которая для господствующего магниевого компонента будет отвечать:



Часть Mg часто замещается Fe (закисным), часть Al тоже Fe (окисным).

По-видимому, хлориты не являются кислыми магниевыми солями этих кислот, а функция гидроксильных групп иная: они связаны не с атомами Al или Si, а с атомами Mg.

Я не буду входить в дальнейшее толкование этой формулы. Группа хлоритов, столь обычная, изучена еще очень слабо: ни один хлорит не мог быть получен пока в наших лабораториях. Окончательное толкование ее состава – дело будущего⁵⁰⁴.

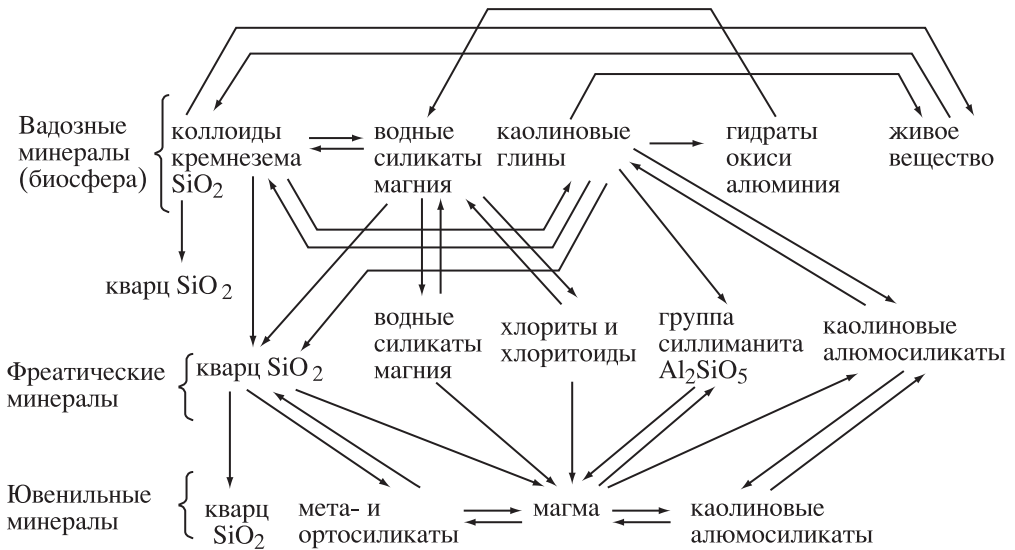
Важно только одно: формула эта чисто эмпирическая, следовательно, с ней должна считаться каждая теория. С ней несовместимы теории, связанные с представлением о хлоритах как об изоморфных смесях разных по формуле соединений, – теория, которая господствовала очень долгое время.

С точки зрения истории магния важно обратить внимание на одно явление. Как уже указывалось, приходится метаморфические минералы магния считать телами, выделившимися из горячих сдавленных водных растворов в областях высоких давлений (сотни атмосфер) в присутствии твердого магниевого минерала или в присутствии силикатов и алюмосиликатов.

Откуда попадает сюда магний? Из водного раствора? Или из твердой фазы – из той породы, которая метаморфизуется?

Сейчас ответить на этот вопрос нельзя. Но, может быть, следует отметить, что тальки, хлориты, хлоритоиды являются для метаморфической геосферы устойчивыми формами магневых тел, каковы бы ни были исходные тела, и что, как мы видели, в твердой фазе всегда должны туда попадать из биосферы, стратисферы и из массивных пород магневые силикаты и алюмосиликаты, которые будут в метаморфической оболочке, богатой водой, неустойчивыми. Они должны дать хлориты среди прочих своих превращений. Любопытно, что огромные массы хлоритовых сланцев обычно составлены одним и тем же хлоритом – создаются как бы выкристаллизацией *одного* раствора.

Если бы магний был в растворе, входившем во взаимодействие с твердой фазой, он тоже не мог бы дать никаких других магневых тел, кроме хлоритов.



Таким образом, возможны оба случая, но, может быть, не следует забывать два явления, которые могут оказаться связанными с данным, хотя одно отделено от области кристаллизации хлоритов большим пространством, нам пока недоступным.

Эти два явления следующие. Во-первых, самые глубокие, нам известные, часто горячие воды стратисферы, чрезвычайно обогащены кальцием: магний накапливается в них значительно меньше. Это воды хлоркальциевые⁵⁰⁵. Конечно, от этих вод еще далеко до гораздо более глубоких вод, давших хлориты. Это все еще простые пластовые воды, в капельножидкой части которых резко выступает кальций. Но все же бедность кальция в хлоритах и резкое преобладание магния требуют какого-то объяснения, раз глубже кальциевых вод необходимо допустить для образования хлоритов существование богатых магнием растворов. Во-вторых, в области метаморфических минералов чрезвычайно характерно преобладание доломитов [т.е. $(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{CO}_3$] и нахождение в них метаморфических минералов, богатых магнием [как $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO и т.д.]. Это явление указывало бы на существование подвижности магния глубже кальциевых вод, его нахождение в растворах метаморфической геосферы. Отложение кальциевых карбонатов в этих же областях ниже хлоркальциевых вод должно учитываться.

Пока что эмпирическое наблюдение образования хлоритов (и других магниевых алюмосиликатов и силикатов) указывает на существование магниевых бедных кальцием вод много ниже хлоркальциевых вод стратисферы в метаморфической геосфере.

Табл. 10 сводит все вышесказанное о первичном круговороте атомов магния и кремния в верхних частях земной коры.

Эта схема указывает на важность разложения каолинового ядра, происходящего в биосфере и ведущего к новым превращениям глинозема и кремнезема.

15. Кремний в живом веществе

При всем вышесказанном становится все более и более очевидным, что разложение каолинового ядра, кроме исключительных случаев действия сильных кислот, не может происходить в биосфере вне действия источников особой в ней энергии, без участия живого вещества, что это в биосфере должен быть *процесс биохимический*.

Разложение каолинового ядра происходит под влиянием живого вещества, обладающего необходимой для разрушения этого ядра концентрацией энергии, которую оно черпает в солнечных лучах.

Разложение каолинового ядра в каолиновых глинах, например $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, всегда сопровождается большим выделением тепла, имеющего, быть может, значение в жизненных процессах, связанных с этим разрушением.

Кремний всегда входит в состав живого вещества. Он был обнаружен в нем на рубеже XVIII столетия в растениях Маси (1791)⁵⁰⁶, в животных организмах немного раньше К. Абильтгаардом⁵⁰⁷. Уже Дэви, а особенно Т. де-Соссюр⁵⁰⁸ ясно сознавали значение кремния для зеленых растений. И однако же потребовалось более 100 лет упорной работы для того, чтобы окончательно побороть сомнения и предвзятые идеи. Эта победа была одержана лишь за последние годы, когда опыты П. Мазэ⁵⁰⁹ с несомненностью доказали необходимость кремния для жизни растений и выяснили ошибки прежних опытов.

Не подлежит сомнению, что никакой живой организм не может существовать без кремния. Роль этого химического элемента, однако, не вполне выяснена. По-видимому, ясно, что он частью необходим для образования более твердых скелетных частей, тканей и клеток растений и животных.

Кремнезем сосредоточивается в оболочках клеток, в соединительной ткани, в эпителии. Однако кремнезем, кроме того, находится в полужидком содержимом клеток – в плазме, например у диатомей⁵¹⁰. Высказывались даже гипотезы, основывавшиеся на аналогиях, объяснявшие само коллоидальное строение протоплазмы присутствием в ней коллоидального кремнезема⁵¹¹.

Ничто не доказывает, однако, чтобы кремний был необходим организму лишь в связи с физическими свойствами его соединений. Наоборот, в течение жизни организма – животного или растительного – миграции атомов кремния бывают очень сложны; они сосредоточиваются и исчезают в определенной связи с идущими в организме химическими и физиологическими процессами⁵¹².

Весь кремний, сосредоточенный в каждый данный момент в живом веществе, находится в непрерывном движении. Организмы все время извлекают его атомы для своего питания и опять выбрасывают их в своих экскрементах. В общем количество кремния, находящегося неизменно в организмах, равно десятым долям процента их веса, что отвечает 10^9 – 10^{10} т⁵¹³.

Несомненно, это ничтожная доля всего кремния, находящегося в земной коре. Но в действительности доля эта отвечает огромным массам вещества, много большим 10^{10} т, принимая во внимание, что атомы кремния находятся в непрестанном движении, входят и выходят из организма. Количество кремнезема, находящегося в известный момент в живом веществе, представляет лишь ничтожную долю всех атомов кремния и связанного с ним кислорода, прошедших через него в течение, например, одного года. В год проходит че-

рез живое вещество во много раз – в тысячи или в десятки тысяч раз – больше атомов кремния, чем сколько их содержится в каждый данный момент во всех живых организмах.

Масса их, несомненно, больше, чем вся масса многих металлов, существующих в земной коре, как, например, олова, серебра, свинца, золота, не говоря о других еще более редких элементах.

Уже в силу одного этого факта живое вещество имеет большое значение в геохимической истории кремния.

Но это значение живого вещества еще больше, благодаря особенностям нахождения кремния. Есть *организмы кремниевые*, содержащие более 10% его по весу⁵¹⁴, и также организмы, богатые кремнием, – от 1 до 10% кремния⁵¹⁵.

Многие из этих организмов очень распространены и образуют огромные массы живого вещества на земной поверхности.

Такие организмы определяют всю геохимическую историю кремния. Миллиарды их отлагают неустанно миллионы тонн опалов, коллоидального кремнезема на дне водных бассейнов и на земной поверхности. Сотни тысяч квадратных километров дна современных океанов покрыты кремнистыми остатками диатомей, радиолярий, губок. Остатки диатомей господствуют в илах полярных морей Антарктики, в северных частях Тихого океана, тогда как остатки радиолярий – в Атлантическом океане, так же как в глубоких частях Индийского и Тихого океанов⁵¹⁶. Менее значительные осадки образованы иглами кремнистых губок или остатками других кремневых или богатых кремнием организмов. Подобные же процессы, несомненно, совершались в предшествовавшие геологические эпохи. Многочисленные современные осадочные и метаморфические породы – кварциты, яшмы и т.п. – являются их измененными остатками. Опалы в них превратились, однако, с ходом времени в кварц⁵¹⁷.

Нам в земной коре неизвестны иные процессы миграций атомов кремния, приводящие к созданию больших масс его твердых чистых соединений – к кремневым породам, чем эти биогеохимические процессы.

Самые большие концентрации чистого кремнезема (кварца) получаются именно этим биохимическим путем, являются биогеохимическим процессом⁵¹⁸.

По составу к ним приближаются метаморфические измененные песчаники и кварциты, образовавшиеся из продуктов механического разрушения песков, зерна которых имеют в конце концов разный генезис: они частью происходят из биогенных пород, частью из изверженных пород.

Кварцы, выделившиеся из водных растворов, по-видимому всегда коллоидальных, связанных с химическим разрушением алюмосиликатов и силикатов, или выпавшие из водных магм, как в некоторых кварцевых жилах, никогда не дают сплошных твердых масс, сравнимых по массе с кварцитами или с окварцованными песчаниками.

Несомненно, что этот процесс существовал всегда, от начала самых древних, нам известных, следов жизни⁵¹⁹. Остатки радиолярий были найдены в докембрийских слоях, кремневые губки – в раннем кембрии⁵²⁰, диатомовые – с несомненностью с карбона или пермской системы⁵²¹, но едва ли можно сомневаться, что они идут далеко глубже в геологическую историю жизни⁵²².

Биогеохимические функции жизни⁵²³, в том числе и кремневая функция, связанная с концентрацией атомов кремния, принадлежат к геологически вечным, т.е. существующим в течение всего геологического времени, чертам строения биосферы.

Роль живого вещества в истории кремния не ограничивается такой концентрацией кварцевых масс, свободного кремневого ангидрида.

Надо обратить внимание на его роль в выпадении коллоидальных гелей кремнезема из его водных псевдорастворов. Это, по-видимому, большое явление.

Во всех природных водах всегда имеется кремнезем⁵²⁴. Его количество ничтожно, но оно находится в непрестанном движении. В морской воде, в гидросфере, содержится максимально $n \cdot 10^{-4} \% \text{ Si}$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$ до $9,4 \cdot 10^{-6} \%$), в пресных водах количества эти того же порядка, иногда и больше. Бывают случаи, когда в реках тропических стран, богатых органическими веществами, и в пресных озерах эти количества доходят до $n \cdot 10^{-3} \%$. Колебания содержания кремния в пресных реках выражаются числами от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{-5} \% \text{ Si}$, в источниках и в верховодках между $1,8 \cdot 10^{-3}$ и $3,1 \cdot 10^{-5} \% \text{ Si}$, в пресных озерах между $5,2 \cdot 10^{-3}$ и $3,6 \cdot 10^{-6} \% \text{ Si}$. В пресных минеральных источниках его количество от $1,4 \cdot 10^{-2}$ до $4,7 \cdot 10^{-5} \%$.

Процент кремнезема в природных водах всегда ниже, чем его процент в организмах, обитающих в этих водах и черпающих из них кремнезем. *Организмы всегда являются собирателями кремния, по сравнению с его водными растворами.* Это очень ясно выражено для водной жизни.

Организмы содержат от $n \cdot 10^{-1} \% \text{ Si}$ (у растений) до $n \cdot 10^{-3} \% \text{ Si}$ (у животных), а среднее для морской воды $n \cdot 10^{-4} \% \text{ Si}$, причем $n < 5$.

Существует некоторого рода равновесие: если природные воды становятся богатыми кремнеземом, это дает толчок энергичному развитию кремневых организмов или организмов, богатых кремнием, диатомей, силикофлагеллят и других, сосредоточивающих больше 1% кремния по весу в своей живой массе. Процесс идет так интенсивно, что концентрация кремния в природных растворах уменьшается, благодаря чему, в свою очередь, снижается возможность существования вышеназванных организмов.

Живое вещество еще другим способом ограничивает сосредоточение кремнезема в природных водах. В присутствии органических веществ, выделяемых организмами при их жизни или образующих вследствие их разложения после смерти, кремнезем выпадает в виде гелей из своих золь и водных растворов⁵²⁵.

Очень часто кремнезем концентрируется в живых организмах, еще чаще он окремняет мертвые тела. Процесс окремнения, по-видимому, биохимический⁵²⁶.

16. Живое вещество и каолиновые алюмосиликаты

Живое вещество играет первенствующую роль в разрушении ювенильных и фреатических силикатов. Мы знаем, что основным фактором этого разрушения является вода. Оказывается, однако, что действие чистой воды очень слабо. Природная вода всегда содержит в растворе кислород, угольную кислоту – продукты жизни; в ней находятся, кроме того, органические вещества биохимического происхождения и, наконец, организмы. В этих сложных

условиях силикаты и алюмосиликаты разлагаются; богатые закисью железа выделяют гидраты окиси железа, образуются щелочные и щелочноземельные карбонаты, большей частью растворяющиеся в воде, образуются гели (или золи) кремнезема и выпадают каолиновые глины и другие алюмокремневые кислоты. Связь кремнезема и глинозема с металлами прерывается, и так или иначе они входят в соединения с водой. Но механизм этих процессов еще неясен. Это не простое химическое воздействие на твердые соединения кремния в водных растворах кислорода и других тел, созданных жизнью. Процесс идет в присутствии живых организмов, существуют указания на влияние лишайников, особенно бактерий⁵²⁷. Он обычно объясняется концентрацией в воде уголекислоты, которая выделяется жизнедеятельностью организмов и разрушает силикаты. Несомненно, каолинизация – разрушение каолиновых алюмосиликатов и выделение их свободной кислоты – всегда идет в среде, богатой уголекислотой и богатой жизнью; она наблюдается в почвах, болотах, растительных скоплениях тропических стран и т.д. Однако и тут не всегда происходит эта реакция. В данное время нам еще неизвестно, каких условий для этого не хватает. При таком состоянии наших знаний можно говорить лишь о биохимическом ходе этого процесса не определяя пока его механизма.

Я остановлюсь здесь только на основном для геохимии кремния и алюминия случае – на отношении жизни к каолиновому ядру, к изменению жизнью каолиновых алюмосиликатов.

К сожалению, наши знания в этой области чрезвычайно незначительны. Они прежде всего совершенно случайны, и этим сказано все.

Но они указывают, куда должно быть направлено исследование. Они позволяют (пока в виде гипотезы, но гипотезы очень вероятной, опирающейся на факты, хотя и в недостаточном количестве, и не противоречащей ни одному точно установленному явлению) понять основные черты явления – взаимоотношения в биосфере между жизнью и алюмосиликатами каолинового строения.

Влияние жизни сказывается в двух направлениях: 1) есть ряд указаний на *биогенную каолинизацию*, т.е. на создание жизнью глин в биосфере, и 2) на разрушение жизнью глин, связанное с полным разрывом связи между алюминием и кремнием, с разрушением *каолинового ядра*.

Все указывает, что это большие явления в биосфере, и точное их установление есть насущная задача для биогеохимии. Сюда должна быть направлена систематическая работа.

Прямое участие жизни в процессах каолинизации не принимается во внимание. Считается лишь установленным, что при мощном развитии жизни (см. «дыхание почв») резко увеличивается масса уголекислоты, способной *in statu nascendi* разлагать алюмосиликаты. С другой стороны, в почвах, в болотах и т.п. биохимическим процессом, частью при гибели организмов, создаются кислые органические гуминовые вещества, также разлагающие алюмосиликаты и дающие глины. Влияние жизни, таким образом, обычно представляется косвенным.

Однако это едва ли правильное представление. Сейчас бросается в глаза, что, несмотря на огромную накопившуюся массу наблюдений, процесс каолинизации – образование каолина (и его аналогов) из алюмосиликатов (поле-

вых шпатов и т.п.), идущий в биосфере, остается до сих пор загадочным⁵²⁸. Ясно для всякого, знакомившегося по первоисточникам с состоянием наших знаний в этой области, что есть какой-то *упущенный фактор* каолинизации. Это приводило даже к отрицанию наличия в биосфере процесса каолинизации вопреки несомненному наблюдению: пытались свести всю каолинизацию к действию сильных неорганических кислот (например, серной) и горячих водяных паров – реальных явлений, мощность которых в биосфере, однако, отнюдь не может объяснить огромное и широко распространенное явление каолинизации. Кажется, сейчас сторонники этих взглядов отошли в прошлое.

Но упущенный фактор остается скрытым. Таким, пока гипотетически, должна быть признана *бактериальная жизнь*. Среди разбросанных указаний на ее участие⁵²⁹ должны обратить на себя внимание наблюдения и опыты в Индиане В. Логана⁵³⁰, которые, мне кажется, доказывают бактериальное разложение алюмосиликатов, идущее в природе действием бактериальной флоры, окисляющей пирит и выделяющей каолин. Логан установил это для мощных отложений каолина (индианита) в пенсильванской и честерской осадочной свите в ряде графств Индианы. Опыты и наблюдения Логана должны сейчас быть проверены, расширены и углублены. Бактериальный процесс, здесь идущий, в подземных водах приобретает особое значение ввиду нахождения как раз серных бактерий в глубоких пластовых водах, чем, как указано ниже, углубляется граница биосферы.

В таком же неразработанном виде представляется сейчас и состояние наших знаний о *биогенном разрушении каолинового ядра*, конечной стадии процесса, начальную стадию которого указывает В. Логан.

Нам в настоящее время известны три биохимических процесса разрушения каолинового ядра, но не исключена возможность, что существуют еще и другие⁵³¹.

Первый процесс – это образование глауконита⁵³² на океаническом и морском дне на глубинах, не превышающих 2 км. На этой глубине проходит иловая линия, окружающая континентальные массивы, ограничивающая область, где осаждаются мельчайшие взвешенные в воде частицы (Д. Меррей и Ренар, 1891). Глауконит образуется при температуре не ниже 15°. При более низкой образуется другой, близкий к нему феррисиликат – гриналит (К. Гуммель, 1922).

Глауконит – феррисиликат калия, железа и магния, образуется из каолиновых алюмосиликатов – «глин» (каолиновых) и калиевых их солей (полевые шпаты, слюды)⁵³³. Он принадлежит к хлоритам особого строения; кислоты, которым отвечают эти хлориты, близки к тем, к которым принадлежат магниевые хлориты пресноводных мергелей.

Глаукониты – богатые водой соли магния, калия и закиси железа, реже натрия, которые отвечают хлоритовым кислотам ангидридов $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (соответственно $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$) и более богатого кремнием $\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$ (соответственно $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$). Сами кислоты не могут считаться устойчивыми. Может быть, есть соли кислоты $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_7(\text{HO})_8$ ⁵³⁴.

Образование глауконита – процесс большого масштаба, совершающийся в настоящее время на протяжении многих сотен тысяч квадратных километров. Этот процесс имел место во все древние геологические эпохи, несомнен-

но, начиная с нижнего кембрия. Глауконит изменяется в коре выветривания на земной поверхности и образует скопление железных руд, лимонитов (водной окиси железа); миллионы тонн этих тел собраны, например, в осадочных породах Европейской части нашего Союза. При разложении глауконит поглощает кислород и воду.

Его образование, по-видимому, несомненно связано с жизнью, но характер влияния последней в точности неясен. Влияние живого вещества в образовании зерен глауконита проявляется не только в факте сосредоточения этих последних вокруг остатков организмов (как, например, раковины фораминифер, иглы губок, экскременты, всегда богатые жизнью, и т.д.) и в образовании этих зерен в местах, богатых жизнью, но также в их строении. В. Каспари⁵³⁵ доказал, что свежие зерна глауконита всегда содержат гуминовое органическое вещество; зерна глауконита дают губчатую массу органического вещества, в ячейках которой включены новообразования феррисиликатов.

Влияние живого вещества в этих процессах, вероятно, очень сложно. Преобразование каолиновых алюмосиликатов (часто, может быть, натровых) в глауконит связано с потерей большей части алюминия, с поглощением атомов железа и калия и с разрушением каолинового ядра. Для этого разрушения потребны особые условия, даваемые жизнью, могущей использовать *выделяющуюся* при этом энергию (тепловую).

Мы не знаем, что делается с алюминием измененных алюмосиликатов. Можно было бы по аналогии с латеритизацией предположить образование гидратов глинозема в глауконитовых осадках, но в данное время указаний на их присутствие нет. Их там не искали; необходимо исследовать илы глауконитовых осадков на присутствие гидратов окиси алюминия.

Давно известно, что в некоторых морских илах находятся, как то доказали М. Кишпатич и Ф. Тучан⁵³⁶, гидраты глинозема. Они показали, что нерастворимый остаток выветривания от морских отложений известняков и доломитов, образующий так называемые «terra rossa» карстовых областей Средиземноморья, большей частью состоит из гидратов глинозема⁵³⁷.

Мы видим, таким образом, что биохимическое распадение каолинового ядра, связанное с образованием глауконита и с реакциями морского дна, не является вполне доказанным, но из всех гипотез это единственная, которая объясняет всю совокупность фактов.

В частности, только при этих условиях понятен процесс распада каолинового алюмосиликата с образованием хлоритового феррисиликата. Живые организмы (бактерии?) могут использовать выделяющуюся при этом тепловую энергию (каолиновое ядро – эндотермическое соединение) в той холодной среде, какую представляет глауконитовый ил.

Наши сведения о разрушении каолинового ядра в биосфере, на континентах и на островах, более определены. Это изменение идет на суше и связано с действием воды. Оно известно более точно для каолиновых глин и таких их солей, как полевые шпаты.

Нам известны два различных процесса: 1) образование алюмофосфатов и 2) образование гидратов глинозема. В обоих случаях кремний тем или иным способом подвергается миграции и отделяется от алюминия, дающего нерастворимые соединения и остающегося на месте. В обоих случаях жи-

вое вещество играет господствующую роль в процессе. Эти процессы наблюдались почти исключительно в теплых странах, но несомненно, что те же явления (быть может, с меньшей интенсивностью) идут при благоприятных условиях и в умеренном климате. Впрочем, значительные скопления продуктов выветривания образуются здесь редко. Изменение полевых шпатов, глин, каолиновых алюмосиликатов (например, полевых шпатов, глиноземистых авгитов) в алюмофосфаты наблюдается в жарких странах, бедных осадками⁵³⁸.

Она наблюдается на многих островах в пределах 17° широты по обеим сторонам экватора; образование алюмофосфатов совершается под влиянием гуано птиц и летучих мышей в самых различных изверженных породах. Часто кристаллы алюмосиликатов, сохраняя свою форму, нацело превращены в алюмофосфаты. По-видимому, тропические дожди играют здесь еще невыясненную роль. Тот же процесс имеет место в пещерах, где образуются скопления экскрементов. Здесь, несомненно, проявляется действие растворимых фосфатов, но и об этих процессах более подробно мы ничего не знаем. Как было отмечено А. Лакруа, это несомненно биохимический процесс, и возможно, что тот же процесс совершается всюду, где при благоприятных климатических условиях разлагаются остатки или отбросы организмов, богатых фосфором. Такой процесс наблюдали в пещерах в южной Европе и северной Африке.

По-видимому, образуются алюмофосфаты с гидратной водой при условиях, когда метеорная вода может растворять металлические соли (калиевые и другие), образующиеся во время разложения органических остатков. Если эти соли остаются на месте (например, в пещерах), образуются калиевые и аммониевые алюмофосфаты⁵³⁹. Разложение происходит при участии организмов, как это мы наблюдаем в миграциях фосфора в почвах⁵⁴⁰.

Другой процесс разрушения каолинового ядра, более изученный и, вероятно, более распространенный, явно биохимический, – это образование гидратов глинозема, так называемая *латеритизация*.

Известно с давних пор, что в почвах и в подпочвах наблюдаются не только глины (каолиновые), но и гидраты окиси глинозема. В тропических и субтропических сырых странах издавна были известны особые почвы, богатые окисью железа, – *латеритовые почвы, латериты*. Немецкий исследователь М. Бауер⁵⁴¹ первый доказал, что эти почвы не только богаты окисью железа, но и глиноземом. Они очень аналогичны бокситам, алюминиевым рудам, образующимся частью на месте (элювиальное выветривание), частью в осадочных породах, перемытых и отложенных поверхностными водами в озерах. Несомненно, что эти гидраты глинозема образуются за счет глин или каолиновых алюмосиликатов, например полевых шпатов. Во время этого превращения гидраты глинозема сохраняются в виде малорастворимых – в условиях существования этих почв – остатков, тогда как кремнезем каолиновых тел растворяется и уносится водой в виде коллоидальных золь или вновь захватывается живым веществом, содержащим обычно по крайней мере в несколько тысяч раз больше кремния, чем алюминия⁵⁴².

Каким образом совершается это разложение каолинового ядра? Почему вообще разлагается каолин, который, как мы знаем, представляет стойкий вадозный минерал, не изменяющийся в биосфере, при наличии кислорода,

воды и CO_2 ? По этому поводу высказано было много гипотез, явно не охватывающих в достаточной мере известные факты. Я на них здесь останавливаться не буду, так как сверх того в огромном большинстве этих гипотез не принимались во внимание два факта: 1) то, что разлагающиеся каолиновые глины являются в биосфере *конечной*, чрезвычайно устойчивой формой процессов выветривания и поэтому наверняка разлагаются в ней только при каких-то *особых* условиях, и 2) то, что отделение глинозема от кремнезема в этих каолиновых глинах не происходит в физико-химических условиях биосферы и требует особого, большого проявления энергии. Ни существование, ни особенности каолинового ядра при этом не принимались во внимание, так как большинство исследователей считали, что глины и алюмосиликаты – обыкновенные кислые и двойные соли кремневых кислот. Существование алюмокремневых комплексов не принималось во внимание.

Не возникало сомнений и в тех особых условиях, какие необходимы для разложения такого эндотермического соединения, каким является каолиновое ядро, никогда не образующееся в обычных условиях биосферы.

Вопрос сейчас для нас ставится иначе. Положенное в этой книге в основу рассмотрения геохимической истории кремния представление об алюмосиликатных комплексах и об особом характере каолинового ядра сейчас оправдывается всем опытным материалом⁵⁴³. Оно может сейчас считаться оправданным известными фактами, в частности кристаллохимическими, чего не было при первом издании этой книги, в 1924 г.

В этой обстановке участие явлений жизни в распаде каолинового ядра в биосфере получает особое значение. К сожалению, экспериментальная работа очень мало продвинулась после 1924 г.

Английский минералог Т. Голланд⁵⁴⁴, изучая латериты Индии, высказал, кажется впервые, догадку, что разрушение каолина является следствием особых биохимических условий, вызванных неизвестными микробами. Голланд не знал об исследованиях, сделанных несколько лет раньше шотландским океанографом Д. Мерреем и его сотрудником Р. Ирвином⁵⁴⁵. Размышляя во время знаменитого путешествия Челленджера об истории кремния в океане и о питании диатомей, значение которых столь огромно в океане, Меррей не мог объяснить себе, из каких источников эти кремниевые организмы черпают необходимый им в таком количестве кремнезем.

Он думал, что эти водоросли заимствуют его из мельчайшей мути, «глины», находящейся в соленой воде океана. Во время плавания он обнаружил присутствие этой мути, а по возвращении в Эдинбург убедился, что диатомовые водоросли *Navicula* sp. могут из нее извлекать кремнезем, т.е. могут разлагать эту глину.

Факт разложения каолиновых глин в присутствии диатомей был доказан в эти последние годы для других родов и видов диатомей еще в Киеве другим способом в наших работах с М. Бессмертной и А. Оглоблиным и также в Париже Купеном, работавшим над той же проблемой от нас независимо⁵⁴⁶. Во всех этих опытах, однако всегда можно убедиться в одновременном сосуществовании диатомей и бактерий, но нельзя было решить, кто из этих организмов производит разложение. Нам неизвестен механизм этого разложения. Но если представления об особой стойкости каолинового ядра правильны,

механизм этот должен иметь очень большое значение в жизни организма и представлять глубокий биологический интерес.

Организм совершает здесь разложение при низкой температуре, которое, как мы видели, обычно идет только при высокой температуре или при действии сильных химических агентов. В результате этого биохимического процесса совершается факт огромного геохимического значения: происходит в огромном масштабе разрушение связи между алюминием и кремнием в соединениях, устойчивых в коре выветривания. Остановившееся иногда биохимическое разрушение алюмосиликата на промежуточной стадии доходит до конца.

В почвах наших широт каолиновое ядро, «цеолитная» составная часть почвы, подвергается, возможно, и другим процессам разложения, которые, по-видимому, также могут быть связаны с биохимическими явлениями⁵⁴⁷.

Этот процесс напоминает другую, еще более геохимически важную реакцию: разрушение столь устойчивых молекул, как CO_2 и H_2O хлорофиллом зеленых растений. Выделение свободного кислорода есть следствие этого разрушения. А это – самое основное геохимическое явление в химической истории земной коры.

Существует, однако, очень определенное различие между этими двумя процессами. Оно проявляется в тепловом эффекте. Вода и угольная кислота – экзотермические соединения, образовавшиеся с выделением тепла. Строение каолинового ядра совсем иное – это *эндотермическое* соединение. При его разложении живым веществом должно происходить выделение тепла. В случаях разложения H_2O и CO_2 организм пользуется лучистой энергией Солнца, подобно тому как мы пользуемся очень высокой температурой для разложения тех же молекул воды или угольной кислоты. Для каолинового ядра – наоборот. Возможно, что тепло, выделяющееся при его разложении, необходимо для жизни разрушающих его организмов. При современном состоянии наших знаний такое использование действенной энергии диатомовыми представляется нам маловероятным. Для бактерий мы знаем такие случаи для ряда автотрофных бактерий.

Если это так, то жизнь этих организмов поддерживается в конце концов не солнечной, но атомной энергией – энергией радиоактивного распада, вызывающей расплавление магмы. Ибо при застывании магмы создаются каолиновые алюмосиликаты.

17. Первичный геохимический круговорот кремния

Картина, которая перед нами раскрывается, очевидно, отвечает первичному круговому процессу кремния. Миллионы тонн атомов этого элемента находятся в непрестанном движении – в геохимической миграции.

Они концентрируются в биосфере, в осадочной оболочке, быть может, в верхнем отделе метаморфической оболочки⁵⁴⁸, в поле цементации Ван-Хайза⁵⁴⁹ (в виде кварца), и их количество постепенно уменьшается по мере углубления в земную кору. Они, вероятно, становятся сравнительно редкими в металлическом ядре планеты, если таковое вообще существует.

На земной поверхности живое вещество вновь постоянно захватывает эти атомы из водных золей кремнезема. Возможно даже, что живая плазма живых клеток может растворять некоторое количество опала⁵⁵⁰. Живое вещество в

лице некоторых своих представителей обладает способностью разрушать устойчивые каолиновые ядра алюмосиликатов и извлекать из них атомы кремния.

Кремний в биосфере под влиянием воды, угольной кислоты, являющихся здесь продуктами жизни, и, вероятно, под влиянием жизненных процессов самих организмов концентрируется в твердые кремнеземистые коллоиды – в опалы (закрывающие органические вещества), выкристаллизовывается затем в кварц, собирается в сложных растворах – в коллоидальных золях, в водных магниевых силикатах и в глинах, т.е. в свободных сложных кислотах, обычно с каолиновыми ядрами. Водные магниевые силикаты вновь собирают глинозем, освобожденный из каолиновых тел силой того же биохимического воздействия.

С течением геологического времени все эти кремниевые тела мало-помалу проникают в участки коры, в которых все вадозные минералы неустойчивы – в метаморфические оболочки.

Так, магниевые силикаты дают серпентины, тальки, хлориты, хлоритоиды и в конце концов черные слюды, авгиты и роговые обманки. Каолиновые глины возвращаются к своему исходному состоянию – к каолиновым солям, они дают слюды, полевые шпаты и т.п.⁵⁵¹ При некоторых обстоятельствах их ядро разбивается, давая минералы группы силлиманита и кварца. Опалы дают кристаллический кварц.

Уже в глубоких *метаморфических* областях вновь происходят образования различных каолиновых алюмосиликатов (идет синтез каолинового ядра) в горячих водных растворах в среде больших давлений. То же образование каолиновых алюмосиликатов происходит в еще более грандиозном масштабе в расплавленных магмах при их застывании.

Во всем этом вечно возобновляющемся цикле, характеризующем господствующую массу материи земной коры, видно проявление двух сил: силы Солнца, захваченной живым веществом, и внутренней энергии алюмокремниевой магмы.

Живое вещество в своем существовании теснейшим образом связано с другим элементом, который неправильно сравнивали в химическом отношении с кремнием, – с углеродом.

Энергия магмы связана с группой элементов радиоактивных. На рассмотрении геохимии этих элементов нам предстоит сейчас остановиться. Обратимся сперва к геохимической истории углерода.

УГЛЕРОД И ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Углерод в разных геосферах и его значение

Углерод – один из важнейших химических элементов земной коры. Его значение в ней несоизмеримо велико по сравнению с количеством его атомов, в ней находящихся. В геохимии иода, марганца, кислорода, алюминия, магния, кремния мы всюду видели решающее значение в миграции их атомов живого вещества, очевиднейшим образом связанного со свойствами атомов углерода. То же влияние жизни вскрывается неизменно и для других элементов.

Значение углерода для живой природы могло быть правильно понято лишь после работ А. Лавуазье. Нужно, однако, с самого начала помнить, что, противно господствующим идеям, нельзя рассматривать организованную материю, живое вещество как материю, в которой преобладают атомы *углерода*. В массе живого вещества в среднем преобладают атомы кислорода и водорода. Водород образует в среднем по весу приблизительно 10% массы организмов, а кислород один – больше половины. Три других элемента – углерод, азот и кальций – образуют каждый больше 1%. Несомненно, существуют организмы, гораздо более богатые углеродом, как, например, растения суши и еще более наземные млекопитающие, позвоночные вообще, содержащие приблизительно 10–20% углерода, но вместе с тем большое количество организмов, богатых водой, и все водные организмы, возможно, могут содержать десятые доли процента углерода и обычно содержат немногие проценты⁵⁵². Эти бедные углеродом организмы состоят главным образом из воды, т.е. из атомов водорода и кислорода. *С геохимической точки зрения живое вещество есть кислородное вещество*, богатое углеродом, и лишь иногда оно является *углеродистым организмом*, содержа его более 10% по весу. Значение углерода в живом веществе, в организмах, не объясняется его количеством, но есть функция его химических свойств, т.е. особого строения его атомов, может быть, даже *не только* их поверхностных электронов, определяющих его химические свойства, их положение в материальном строении космоса.

Преобладающее, особое значение атомов углерода свойственно не только живым организмам – это есть свойство биосферы и ее живой и косной материи, до известной степени – всей земной коры.

Значение углерода в геохимических реакциях всегда больше, чем можно было бы это ждать в связи с его весовым содержанием.

Среднее количество углерода в земной коре, в вадозных, фреатических и ювенильных областях соответствует нескольким десяткам долей процента. Новейшие исчисления петрографов и химиков, например Ф. Кларка и Вашингтона (1924)⁵⁵³, уделяют ему менее 0,1% (0,087%). Мне кажется, что эти числа не соответствуют действительности. В них принят во внимание лишь углерод в карбонатах (в виде угольной кислоты) и в изверженных породах; даже для последних они принимают одну уголекислоту обычных химических анализов.

Изверженные породы, в которых определен только такой углерод, соответствуют 95% массы всей земной коры. В анализах изверженных пород не приняты во внимание ни включенные в них газы, всегда богатые углеродом, ни органические вещества, бедные кислородом, всегда в них находящиеся. Большое количество углеродных соединений сосредоточено в метаморфических породах, например в гнейсах; богатые углеродом их разновидности (графитовые гнейсы) гораздо более распространены, чем это обычно предполагается⁵⁵⁴. Их находят в парагнейсах и в ортогнейсах; граниты и кислые массивные породы, содержащие графит, часто образуют большие массивы. К сожалению, обычные химические анализы пренебрегают этим углеродом, и наши сведения основываются на старых наблюдениях⁵⁵⁵, которые следовало бы проверить, применив новые методы химии. В определениях среднего состава изверженных пород не приняты во внимание большие количества парагнейсов и соответствующих гранитогнейсов, всегда более богатых углеродом, чем граниты и изверженные гнейсы (ортогнейсы). Изверженные породы третьей термодинамической земной оболочки (табл. 8), несомненно, более богаты углеродом, чем изверженные граниты. Углубленное изучение содержащих углерод сублимаций и эманаций, могущих выделяться из всех изверженных пород и гнейсов при их накаливании, о которых у нас имеются лишь недостаточные и устаревшие знания, представляло бы большой интерес⁵⁵⁶. Весь этот углерод не принят во внимание Кларком и Вашингтоном.

Также при расчете среднего содержания углерода они не приняли во внимание и углерод осадочных и верхних метаморфических пород. А между тем углистые сланцы, например связанные с месторождением угля, содержат большую массу углерода, чем самые угли. Альгонкские углистые сланцы содержат иногда более 20% углерода⁵⁵⁷.

Ювенильные и фреатические газообразные и твердые соединения углерода – карбиды, карбонилы, окись углерода, быть может, цианистые тела – совершенно исключены из этих определений, так же как графит глубоких слоев земной коры. Газообразные соединения углерода проникают все вещество земной коры. Они не учтены как в косной материи, так и в составе живого вещества⁵⁵⁸. Если эта часть газов может не иметь значения ввиду малого влияния на исчисление массы углерода земной коры даже всего углерода живого вещества, газообразные соединения всей земной коры не могут быть оставлены без внимания.

Таким образом, количество углерода земной коры несомненно больше числа, даваемого Ф. Кларком и Вашингтоном.

Среднее содержание углерода в земной коре, вероятно, близко к 0,4–0,5% ее веса, как я это рассчитывал и раньше⁵⁵⁹. Углерод как будто несомненно меньше распространен, чем титан (больше 0,6%).

Он чрезвычайно неравномерно распространен в земной коре. Мы наблюдаем очень определенную концентрацию углерода в верхних химических оболочках литосферы (в 6 и 7-й химических геосферах), которую мы, к сожалению, не можем представить пока в числах.

Для осадочных пород содержание углерода (находящегося в состоянии CO_2) и углистых веществ приблизительно доходит до 2%⁵⁶⁰.

В действительности отклонения в содержании углерода от этого среднего числа очень велики. В странах, богатых известняками, в частях коры, в кото-

рых преобладают соединения, содержащие углерод (например, угли, битумы, карбонаты и т.д), количество углерода может подниматься до 10–12%. В биосфере оно, может быть, бывает даже еще большим, если исключить океаны. В частях коры, состоящих главным образом из песчаников, глин, изверженных пород, из кристаллических сланцев, и в воде океана, даже в верхних геосферах, его количество иногда понижается далеко за пределы среднего. Однако в общем в верхних геосферах литосферы наблюдается определенное увеличение содержания углерода, иногда превышающее в 5–6 раз его среднее количество для всей земной коры.

Это обогащение углеродом имеет тем большее значение, что в геохимических процессах влияние углерода увеличивается не просто пропорционально его массе, а много быстрее.

В геохимической истории углерода следует обратить особое внимание на два важнейших явления: 1) на образование на земной поверхности живого вещества, самым характерным элементом которого является углерод, и 2) на господствующую газообразную форму глубинных минералов углерода. Эти два факта оставляют неизгладимый отпечаток на всей химии земной коры.

2. Устойчивость минералов углерода

Нужно, с другой стороны, принимать во внимание особые *химические* свойства углерода, между которыми наиболее характерным является устойчивость его органических природных соединений в термодинамических земных условиях. Они изменяются в них лишь очень медленно, и часто вовсе не изменяются даже азотистые углеродные соединения, которые мы привыкли считать очень неустойчивыми. В нефтях мы всегда наблюдаем азотистые соединения – с хинолиновым строением – чрезвычайно стойкие; также хитины некоторых брахиопод сохраняются в осадочных породах от начала кембрия, многие сотни миллионов лет, без изменения⁵⁶¹.

Белковые тела, как хлорофилл, сохраняются при благоприятных условиях многие сотни тысяч и, вероятно, миллионы лет.

В термодинамических и химических условиях земной коры все природные углеродистые соединения устойчивы, если защитить их от влияния жизни. Соединения, образующие живое вещество – белки, жиры, углеводы, – остаются неприкосновенными и изменяются лишь крайне медленно, не утрачивая своего строения при условии изолированности от явлений жизни. Гниение и брожение в биосфере, изменение живого вещества после смерти суть биохимические явления.

Знаменитые опыты Л. Пастера непреложным образом доказали устойчивость этих органических тел в стерилизованной среде, между тем как в нашей обычной среде они являют характерный пример неустойчивости.

Всюду в природе мы видим многочисленные примеры сохранения или лишь медленного изменения этих продуктов живого вещества, если они остаются вне прикосновения жизни, в безжизненной среде, даже при температуре и давлении биосферы. В торфяниках или в сухих странах вещество организмов сохраняется неизменным. Здесь мало меняются самые сложные молекулы строящих организм соединений.

Углеродистые *минералы* еще более стойки, чем эти непосредственные продукты живых организмов – вещества, строящие их тела.

В живом веществе и в органической химии соединения углерода дают определенные и многочисленные изменения: организмы заключают в себе миллионы различных соединений (вероятно, большой организм – десятки тысяч каждый), а в наших лабораториях синтез создал их сотни тысяч. Эти тела дают в лабораториях разнообразные и легко идущие молекулярные превращения, создают новые соединения, резко различающиеся между собою по своим характерным химическим свойствам.

Совсем иначе обстоит дело с углеродистыми соединениями, существующими вне живого вещества. Они также кажутся очень многочисленными, но мы их лишь с трудом отличаем друг от друга, настолько их свойства близки и мало четки. Это – очень устойчивые тела в «природе» – в биосфере, изменяющиеся химически лишь медленно и с большим трудом. Они не могут быть изучаемы обычными методами химии, созданными в ином порядке идей.

Мы лишь с трудом и путем больших усилий начинаем понимать химию углей, нефтей и гумусовых веществ.

Не следует думать, чтобы эти тела не образовывались в органических синтезах наших лабораторий или в живом веществе. В обычных реакциях органической химии мы имеем те же гумусовые или стойкие смолистые продукты как продукты вторичных реакций, но мы их не изучаем и не принимаем во внимание при исчислении выхода реакции.

Этого мы не можем делать в биогеохимических или геохимических процессах.

Здесь мы должны изучать все вновь образующиеся тела, даже если они чужды главной реакции.

Всюду в живом веществе можно наблюдать образование таких устойчивых и косных углеродистых тел. Они участвуют в построении наиболее устойчивых и прочных частей организмов, они еще чаще и еще гораздо более многочисленны в отбросах и экскрементах живого вещества. Они собираются в его остатках после смерти. Они преобладают в углеродистых минералах. Это и понятно, так как почти все углеродистые минералы образовались биохимическим путем или же происходят из остатков и отбросов организмов. Их количество растет с течением времени, так как организмы постоянно вновь образуют эти косные тела, подвергающиеся лишь очень медленному разложению.

Научное изучение этих продуктов начинает делать успехи медленные, но верные. Очевидно, что эти новые главы органической химии, при развитии которых мы присутствуем, открывающие строение молекул углерода, чрезвычайно стойких и косных, будут не менее богаты, чем старая органическая химия.

Изучение этих соединений не менее важно для химической истории углерода, и мы поймем свойства этого необыкновенного химического элемента, лишь когда примем во внимание все его молекулы – как устойчивые, так и лабильные, как косные, так и активные.

Для углерода следует отметить три различные формы нахождения, все играющие важную роль в его истории. Это:

1) миллионы химически различных соединений углерода живого вещества, устойчивых лишь в биосфере (в пределах тела организма, во время его жизни).

2) тысячи продуктов отбросов и выдыхания живого вещества, мало-помалу превращающихся в минералы углерода и таким образом выходящих из химических равновесий жизни,

3) сотни минералов углерода, образовавшихся в результате земных химических реакций вне живого вещества.

Медленное и непрестанное превращение органических отбросов и живого вещества после смерти в вадозные минералы углерода есть основное явление в геохимической истории как углерода, так и важных для жизни элементов О, Н, N, S и Р.

3. Рассеяние соединений углерода

В результате этого процесса создается широкое распространение соединений углерода, проникновение углеродом всего вещества биосферы. Остатки организмов в ничтожных следах рассеяны повсюду: в водах, почвах, в осадках, в морских илах, во всех минералах, образующихся и биосфере в результате какого бы то ни было процесса.

Путем геологических процессов вещество биосферы из нее уходит и проникает в более глубокие оболочки земной коры. Оно несет в них углистые остатки живого вещества; этим объясняется нахождение везде биогенного углерода: нет земной материи, его не заключающей.

Химическая природа этих следов углерода не всегда точно установлена, но все заставляет думать, что это – за исключением карбонатов – различные углистые тела, мало-помалу превращающиеся в стойкое состояние свободно, не связанного элементарного углерода.

Проанализировав этот геологически вечный процесс, можно убедиться, что в аспекте эонов геологического времени исходным для промежуточных органогенных тел будет одно и то же тело – элементарный свободный углерод: мы имеем здесь замкнутый круг.

По-видимому, существуют две различные группы таких устойчивых органогенных рассеянных промежуточных соединений углерода. Одна из них содержит кислородные соединения, *гумусовые вещества*; соединения другой группы приближаются к *углеводородам*. В конце концов обе они превращаются в самородный углерод, но углеводороды в вадозных и фреатических слоях очень устойчивы, сохраняются в течение долгого геологического времени. Химический характер этих следов находится в генетической связи со строением углеродистых соединений, из которых они происходят.

Это рассеяние углерода, несомненно, лишь отчасти напоминает рассеяние других элементов, как, например, иода или брома, так как конечный продукт этого рассеяния – элементарный углерод (в последней стадии – графит) – твердое тело, не существующее в жидком и газообразном состоянии при условиях земной коры.

Ничто здесь не указывает на выделение *атомов* углерода.

Это рассеяние углерода имеет выдающееся значение в его геохимической истории. Два факта объясняют его механизм: свойства живого вещества и существование многочисленных газообразных соединений углерода, часто очень неустойчивых.

Следы углерода, всюду находимые, несомненно, различного происхождения. С одной стороны, это последние остатки организмов, микроскопических

и ультрамикроскопических, с другой стороны, конечные продукты – твердые и жидкие – разложения газообразных углеродистых молекул, находящихся в состоянии чрезвычайного рассеяния, например, в земных газах.

Организмы, изменяясь после своей смерти, дают углеродистые газообразные, твердые или жидкие продукты. Это – явление неизменное для всех организмов: крупных и мелких, видимых и невидимых. Однако в остатках зеленых земных растений и больших водорослей заметную роль играют твердые *гумусовые соединения*, тогда как *углеводородные* продукты более многочисленны в остатках животных, бесхлорофильных растений, одноклеточных водорослей, спор и семян. Самые мелкие организмы имеют наибольшее значение в рассеянии углерода.

Существование мельчайших микробов и ультрамикробов ставит с точки зрения строящей их материи глубокие проблемы, часто забываемые. Каждый из них содержит десятки, если не сотни, различных химических элементов; и вместе с тем он резко и вполне отделен от окружающей материи. Это – центры химической деятельности в форме резко ограниченных масс жидкой или твердой материи в состоянии крайнего распыления. Мельчайшие организмы по величине приближаются к большим молекулам.

Живое вещество – одна из самых могущественных сил распыления материи в земной коре. В земной коре нет другой силы, равной ей. Распыленная материя всегда наиболее химически деятельная. Этот факт нам хорошо известен по нашей лабораторной практике.

Чтобы распылить какое-нибудь вещество, нужно сделать усилие – разбить сцепление его частиц. И для крошечных частиц жидких и твердых тел существует граница, которую нельзя переступить без их разложения, – граница, находящаяся в связи с силами химического сродства, сцепления, и поверхностными, волосными силами.

Материя рыхлая – порошкообразная, распыленная – может существовать только на поверхности нашей планеты. С ходом времени она медленно, но неуклонно слеживается, сцепляется. Ее уже нет в верхней метаморфической оболочке: действие давления, химические и коллоидальные процессы спаивают всю пыль в твердые массы. На поверхности земли силами, распыляющими материю, являются разложения газообразных продуктов при одновременном образовании твердых или жидких налетов, взрывы вулканов и диатрем, твердые или коллоидальные продукты жидких брызг, истирание, производимое деятельностью воды и ветра, и наконец *живое вещество*. Живое вещество – самое могущественное из всех агентов распыления, единственное *всюду* непрестанно действующее и в конце концов распыляющее наибольшую массу земной материи.

Оно образует особую «пыль» – микробы, ничтожные по размерам, но имеющие очень сложный химический состав. Они проявляют большую химическую деятельность и обладают совершенно исключительной на нашей планете способностью быстро увеличивать количество тождественных им «пылинок – неделимых».

Способность размножения организмов величайшая сила, меняющая структуру биосферы. В ней ярче всего проявляется влияние организмов на миграцию атомов, иными словами, проявляется их геохимическая энергия. Для микробов таким проявлением является быстрый, увеличивающийся в

геометрической прогрессии с ходом времени, рост массы живого вещества – мельчайших «пылинок», который ведет к столь же быстрому «распылению» материи в биосфере⁵⁶².

Размеры живых организмов достигают иногда пределов дисперсных частиц (мицелл коллоидов). Они, несомненно, достигают границ порядка величины 10^{-5} см, опускаются до 10^{-6} см, но не могут доходить до пределов атомов и молекул (10^{-7} до 10^{-8} см). Эти мельчайшие живые тельца лежат в микроскопическом разрезе космоса, вне влияния сил тяготения, в области частичных сил.

Жизнь при «распылении» вещества своим размножением достигает физической границы механического распыления, подходит к явлениям создания молекул, т.е. еще более глубокого распыления материи в данной среде уже действием химических сил.

Микробы и другие одноклеточные организмы умирают и распадаются при этом на еще более мелкие частицы только при катастрофах, в исключительных случаях. Обычно они в качестве пищи не выходят из круговорота живого вещества, непрерывно в нем разлагаются, не выходят из тел организмов. Даже при гибели целых биоценозов они не дают обычно рыхлую пыль, а удерживаются в плотных «землистых» массах, которые при этом образуются и быстро, как правило, захватываются жизнью.

Мельчайшая органогенная «углеродистая пыль» создается и при жизни и особенно после смерти других больших организмов в тех случаях, когда эти организмы не являются материалом для жизни других.

Все эти как мелкие, так и крупные остатки богаты углеродом. Часть их дает газообразные продукты, как, например, CO_2 и др. Другая часть превращается в мельчайшую твердую и жидкую углеродистую «пыль». Эта пыль, благодаря могучим волосным силам, пропорциональным ее поверхности, поглощается и задерживается всеми внешними телами – жидкими или твердыми, вадозными минералами, водами и газами, живым веществом.

Мельчайшая пыль плавает в газах, дает коллоиды (и мути) в воде, проникает и прилипает к твердым телам. В конце концов она находится всюду в веществе биосферы, и ее масса в общем огромна.

Другой источник рассеяния углерода, образования мельчайших углистых частиц – это разложение природных углеродистых газов.

Углеродистые газы в значительной своей массе определенно биогенного происхождения. Живое вещество непрерывно выделяет очень большое число летучих газообразных продуктов, частью продуктов дыхания, метаболизма, «запахов». Особенно эти последние – бесконечно разнообразные тела – дают легкую твердую и жидкую «пыль» и «муть».

Они легко химически изменяются, частью давая твердые или жидкие, косные устойчивые продукты, как, например, продукты окисления терпенов. Газовые продукты, как CH_4 и другие, часто образуются в следах во время гниения и разложения живого вещества после его смерти в среде, бедной кислородом, например под водой, богатой продуктами жизни. Они очень разного происхождения – ювенильного или фреатического, они поднимаются из глубин земной коры обычно путем медленного непрестанного испарения.

Газы эти, рассеянные в окружающей атмосфере, разрушаются, оставляя тонкую муть. Так, например, разрушается метан и другие углеводороды под влиянием электрических разрядов во время грозы или α -излучений⁵⁶³.

Твердые осадки этих газовых эманаций, очень рассеянные, дают налеты, неуловимую тончайшую углистую пыль, оседающую на всех окружающих телах; эти остатки мало-помалу переходят в чистый углерод или, в случае присутствия деятельного кислорода, – в угольную кислоту.

Почти несомненно, что аналогичное разложение газообразных соединений углерода, в форме твердой пыли, совершается также в более глубоких геосферах, в стратисфере и в метаморфической геосфере. Здесь для ряда месторождений графита, иногда скопляющегося в мельчайших кристаллах, есть несомненные указания на их выделение разложением углеродистых газообразных тел (Цейлон, Пассау) в данное время более точно неизвестных, иногда отождествляемых с окисью углерода или с металлическими карбонилами⁵⁶⁴. Но пылеобразные продукты в условиях этих оболочек обыкновенно вновь кристаллизуются – растут и быстро собираются в большие массы. Не следует пренебрегать этим рассеянием углерода. Мы знаем, что в геологическом времени мелкие явления дают в конце концов самые грандиозные эффекты.

Такая распыленная материя, с одной стороны, дает тела разнообразного строения, иногда очень сложного, могущие вступать более энергично и быстро в химические реакции, нежели более твердые или жидкие массы одинакового с ними веса. С другой стороны, ничтожные жидкие или полужидкие капли или пленки могут при благоприятных условиях собираться в большие жидкие массы. Мы видим значение этого факта, например, в геологической истории нефтей, природных углеводородов. Но даже оставаясь в состоянии рассеяния, каждая из таких углеродистых частиц превращается с течением времени в CO_2 или в графит, проходя через определенный цикл изменений.

Углерод таких рассеяний, так же как и углерод живого вещества и вадозных минералов, происходит в конечном итоге из соединений ювенильного углерода, углерода глубоких слоев земной коры в известной части из самородного углерода, углеводородов, угольной кислоты. Мы опять наблюдаем здесь тот же замкнутый цикл: исходные и конечные продукты идентичны.

В биосферу непрерывно идет ток углеродистых газов – CO_2 и углеводородов – из глубоких геосфер земной коры, происшедших частью, как увидим, из самородного углерода.

4. Первичные соединения углерода

Состояние наших знаний о первичных ювенильных углеродистых минералах довольно печальное. Нам недостает точных фактов, и невозможно изложить геохимию ювенильного углерода чисто эмпирически, не прибегая к более или менее обоснованным гипотезам.

Часть такого углеводорода, по-видимому, связана с мало известными и мало до сих пор понятными процессами, совершающимися в самых больших глубинах земной коры, под гранитной геосферой или у ее нижней границы, – связывается с магмами.

Такое первичное, независимое от биосферы происхождение многократно еще недавно приписывалось крупнейшими исследователями нефтям и битумам, самым большим их скоплениям. Мне кажется, что факты решительно

противоречат этому представлению. Но сторонники его еще есть. В конце XIX столетия неорганическое ювенильное происхождение нефтяных скоплений признавалось и энергично поддерживалось такими учеными, как М. Вертело⁵⁶⁵, Г. Абиx⁵⁶⁶, Д. Менделеев⁵⁶⁷, Г. Муассан⁵⁶⁸; они придерживались этих взглядов до своей смерти⁵⁶⁹, т.е. до конца первого десятилетия нашего столетия.

Несомненно, в условиях высокого давления и магматических масс возможно образование многих нефтяных углеводородов, но все, что мы знаем об условиях залегания, о химическом составе и о физических свойствах нефтей (в которых углеводороды только преобладают, но не целиком их составляют), их больших скоплений, решительно противоречит этому представлению об их генезисе, хотя бы потому, что нефти состоят не только из углеводородов.

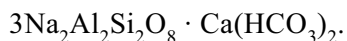
Конечно, не исключена возможность и ювенильного происхождения особых форм углеводородов, отличных от нефтей, ныне известных, например в области кристаллических пород, но пока таких сколько-нибудь установленных случаев нет.

Я вернусь к этому вопросу ниже. Здесь же остановлюсь на точно установленных фактах, касающихся первичных – независимых от биосферы – минералов углерода.

Необходимо при этом иметь в виду, что такие первичные ювенильные минералы углерода могут образовываться в разных верхних геосферах вплоть до биосферы в тех случаях, когда туда проникает магма. Как уже указано, в биосфере мы нигде пока с точностью не можем утверждать выхода пород магмосферы – гранитной геосферы, – хотя такой выход вполне допустим, но мы принимаем, что те же процессы идут и в гранитной геосфере, которая местами не должна лежать на суше далеко от земной поверхности. Ювенильные, первичные минералы углерода мы изучаем в биосфере в форме магматических минералов, связанных с изверженными породами, и переносим полученные этим путем представления в гранитную геосферу⁵⁷⁰.

Эти первичные соединения отвечают углероду не всей планеты, но ее близким к поверхности геоида частям; они все образуются в пределах земной коры.

Такие первичные выделения углерода разделяются на две резко различные группы: *окисленные тела и тела, лишенные кислорода*. Окисленные тела могут, со своей стороны, быть разделены по кислороду на соединения, богатые и бедные им. К первой группе относятся: карбонаты, карбоносиликаты (как сперрит и другие), каолиновые силикаты с карбонатной группой в боковой цепи. Все они находятся в генетической связи с угольной кислотой. Угольная кислота при определенных условиях либо дает соли для первичных тел, главным образом кальциевые, либо образует продукты присоединения к алюмосиликатам: таковы, например, кальциевые канкриниты:



Существуют изверженные породы, богатые канкринитами, содержащие до 1,7% CO_2 (=0,74% C)⁵⁷¹. Изверженные породы с ювенильным кальцитом еще богаче углеродом – трахит из Бильбао содержит 7,69% CO_2 (=2,09% C), фенит из Норвегии (по Бреггеру) – 35,2% CO_2 (=9,6% C)⁵⁷².

Ко второй группе, бедной кислородом, относятся Co , CSO , HCHO (муравьиный альдегид), HCOOH (муравьиная кислота). Это обычно тела, образующиеся при высоких температурах при восстановлении угольной кислоты в присутствии воды и сероводорода. Они не очень редки, но встречаются лишь в состоянии следов в ювенильных и фреатических газах. Несомненно, что тиоугольная кислота и производные муравьиной кислоты играют очень важную роль в химических явлениях земной коры⁵⁷³.

Возможно, что окись углерода в значительной части независима в своем генезисе от углекислоты. Есть указания на возможность нахождения в земной коре карбонильных соединений железа и никеля⁵⁷⁴. Между углеродистыми минералами, лишенными кислорода, наибольшее значение имеют углеводороды – CH_4 , C_2H_6 и т.д., металлические карбиды и самородные углероды.

Очевидно, что химические условия образования двух групп углеродистых минералов, окисленных и лишенных кислорода тел, несовместимы друг с другом. Их существование, быть может, является показателем их происхождения из различных глубин магмосферы.

Это логическое заключение казалось наиболее простым и вызвало многочисленные гипотезы. История этих идей показывает, что все эти гипотезы и все с ними связанные представления слишком просты и что природное явление более сложно.

Можно было предположить, что в глубинах, бедных кислородом, образуются углеводороды, и что в магмах, более близких к поверхности, образуется угольный ангидрид. Образование углеводородов объясняли действием воды при высокой температуре на металлические карбиды. Опыты показали, что углеводороды действительно образуются при подобных условиях. В то же самое время по аналогии с метеоритами часто допускают существование металлических карбидов в земных глубинах. Нахождение нефтей считали проявлением их разложения.

Более глубокое изучение этих явлений совершенно разрушило это слишком простое построение и выявило новые проблемы в области ювенильного углерода, его первичных соединений.

Оказалось, что все ювенильные минералы углерода, богатые кислородом, могут быть в конце концов отнесены к CO_2 , так как карбонаты разлагаются при температуре магматической геосферы и даже, вероятно, глубоких областей метаморфической геосферы. Алюмосиликаты, содержащие углерод – канкриниты, скаполиты и др. – являются *вторичными* ювенильными и фреатическими продуктами.

Они образуются при действии углекислоты на каолиновые, ранее существовавшие алюмосиликаты, главным образом, вероятно, на полевые шпаты, при высоких температурах. Карбонато-силикаты очень редки и охватывают ничтожное число атомов углерода.

В глубоких фреатических и ювенильных геосферах угольный ангидрид очень стоек и, по-видимому, очень обилен. Но в этих частях земной коры нет условий для его синтеза, за исключением диссоциации ранее образовавшихся карбонатов.

Мы знаем, что в глубоких слоях земной коры нет свободного кислорода. Находимые в приходящих оттуда газах минеральных источников и газовых струй его небольшие количества, вероятно, другого происхождения. Вместе с

тем известны многочисленные вадозные и фреатические химические процессы, дающие угольную кислоту, часто связанную с разложением карбонатов. Очень рассеянные углистые, богатые углеродом или состоящие из чистого углерода, тела окисляются в присутствии свободного кислорода, давая CO_2 , но этот процесс идет лишь в верхних фреатических и вадозных областях. Эти соединения, достигнув более глубоких слоев, лишенных свободного кислорода, в жидких или вязких магмах, растворяются и вновь выкристаллизуются в виде графита или алмаза или, быть может, испаряются в форме углеводородов.

Угольная кислота, выделяющаяся в огромных количествах во время вулканических извержений и в потухших вулканических областях, происходит, по крайней мере частью, не путем ювенильного синтеза, но вследствие разложения раньше образовавшихся карбонатов благодаря высокой температуре глубоких слоев земной коры и плавления метаморфических и вадозных пород. Эти породы, среди которых находятся известняки, мало-помалу расплавляются, спускаясь в глубокие слои. Аналогичные явления наблюдаются при захвате пород, содержащих углерод и карбонаты, магмами, поднимающимися в более высокие геосферы.

Угольная кислота вулканов и терм, несомненно, ювенильная в том смысле, что она происходит из ювенильных областей (глубоких слоев коры или магматических очагов). Но ее конечное происхождение в сущности вадозное или фреатическое, как это доказал Р. Дельекскамп⁵⁷⁵ для терм. Угольная кислота устойчива в самых глубоких областях земной коры, но не всегда она является в них продуктом магматических реакций. Можно видеть подтверждение этого явления в том, что массы вулканической угольной кислоты сравнимы по величине с массами угольной кислоты, которые получились бы распадением вадозных или фреатических карбонатов.

Количество угольной кислоты такого «ювенильного» происхождения, достигающей земной поверхности, огромно. И Буссенго в 1833 г. первый отметил важность этого явления для равновесия угольной кислоты в атмосфере⁵⁷⁶.

Углекислота часто является господствующей по объему, но не по весу, в составе вулканических газов; иногда наблюдается почти в чистом состоянии. Так Ф. Фуке⁵⁷⁷ нашел в газах Санторина 95,37% CO_2 . III. Сент-Клер Девиль⁵⁷⁸ в моффетах на о. Панарии (Липарские острова) – 97,1%. Углекислота преобладает в вулканических газах древних замерших вулканических областей, где ее выделение является последней стадией бывших извержений. В газовых эманациях *действующих* вулканов она часто играет лишь очень второстепенную роль. В третичных – потухших – вулканических областях, например в Европе в Эйфеле, в Оверне, в Рёне, в Фогельсберге, в Сицилии, в Италии, также на Кавказе, газовые испарения угольной кислоты происходят со времени третичной эпохи непрерывно в течение миллионов лет.

Тот же факт известен для других континентов, например в Азии, Северной Америке, Новой Зеландии. Буссенго⁵⁷⁹ рассчитал, что количество CO_2 , выделяемое Котопахи в течение одного года, более 10^9 м^3 , следовательно, больше угольной кислоты, ежегодно выделявшейся процессами жизни и водами Парижа его времени (70–80 лет назад, $3 \cdot 10^6 \text{ м}^3$).

Углекислые испарения и струи в области древних третичных вулканов дают ежегодно несравнимо большие ее количества. Общее количество такой углекислоты в биосфере, вероятно, того же порядка, как количество угольной кислоты гидросферы и атмосферы.

Не меньшее количество ее дают термы, сосредоточенные в числе десятков тысяч в областях биосферы, отражающих орогенические движения.

Газовые струи, азотные и метановые, не связанные с новыми или геологически недавними вулканическими явлениями, всегда ее содержат, но по-видимому, она никогда не бывает там господствующим компонентом.

К сожалению, вопрос этот требует еще проверки, но, по-видимому, в этих областях никогда не бывает углекислых струй и испарений, где преобладала бы угольная кислота⁵⁸⁰.

Такие случаи в каменноугольных и нефтяных месторождениях, при бурении на нефть или в каменноугольных или буругольных копях, – все наблюдались в современных или в геологически недавних вулканических областях⁵⁸¹.

Существование в этих областях ювенильной углекислоты проявляется и в многочисленных других явлениях. Так, множество жильных месторождений, связанных с геологически древними и геологически новыми тектоническими движениями, на каждом шагу указывают на участие магматической углекислоты при их образовании. Часть той углекислоты сохранилась и до сих пор в мельчайших микроскопических порах жильных минералов и минералах тела жил.

То же явление проявляется и сейчас в древних и новых массивных породах, в частности в гранитных породах. В этой рассеянной форме сосредоточены огромные количества углекислоты.

Обычно особенно кварц гранитных пород содержит углекислоту в виде микроскопических включений в жидком или газообразном состоянии в количестве, например, вполне объясняющем выделение угольной кислоты термами для некоторых областей западной Германии, как это показал Ласпейрес⁵⁸². Он вычислил, что 1 км³ гранита Рейнских провинций содержит в этой форме $9 \cdot 10^{11}$ л газообразной CO₂. Из его расчетов следует, что общее количество угольной кислоты (жидкой) в гранитах больше, чем в атмосфере⁵⁸³.

Выделение угольной кислоты в вулканических областях, части терм и при разложении гранитов находится в очевидной связи с магматической угольной кислотой. Часть этой углекислоты, несомненно, фреатического или вадозного происхождения, получается при расплаве магмой карбонатов, главным образом известняков (CaCO₃) и доломитов (CaMgC₂O₆).

Вся ли угольная кислота такого происхождения? По-видимому, это не так.

Изучение вулканических газов доказывает, что ювенильное образование их CO₂ очень вероятно; однако очевидно, что это синтез, очень ограниченный по размерам, могущий объяснить относительно малую часть магматической угольной кислоты.

Исследования А. Готье⁵⁸⁴, Т. Чемберлена⁵⁸⁵, К. Кюттнера⁵⁸⁶, А. Брена⁵⁸⁷, А. Дея⁵⁸⁸, Е. Шефферда⁵⁸⁹, Т. Джаггара⁵⁹⁰, Ф. Аллена⁵⁹¹ газов вулканов и горных пород, так же как лабораторные опыты, доказывают, что углекислота может вновь образоваться при условиях, имеющих налицо при генезисе

магматических газов. Эти газы в общем могут быть сравнимы с газами, выделяющимися при нагревании или плавлении изверженных пород в пустоте или в атмосфере, лишенной кислорода паров воды⁵⁹². Выделяющиеся при этом газы, являясь отчасти продуктами новых химических реакций во время опытов, не заключались раньше в породах, так как часть их образуется во время опыта при взаимодействии воды и соединений железа, входящих в состав породы. Однако, так как расплавление пород, осваивающих поднимающуюся лавой, происходит при всяком вулканическом извержении, те же газы должны выделяться и в вулканах.

Следует отметить следующие газы, встречающиеся в большом количестве в вулканических извержениях: H_2O , H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , муравьиная кислота и CSO . Кроме того, не нужно забывать, что вода, выделяемая при плавлении и нагревании горных пород, и часть воды магм происходят благодаря распадению соединений – алюмосиликатов и силикатов тех же резорбируемых пород.

Углекислота, выделяющаяся в магматических и вулканических газах, может создаваться и разлагаться в ряде разнообразных равновесных реакций, некоторые из которых экспериментально исследованы.

Вот некоторые из более исследованных:

$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$ при температуре красного каления

$3\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + \text{CO}$ между 1200 и 1500°

$4\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 3\text{C}$ « 900 « 1000°

$4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$ « 1200 « 1200°⁵⁹³

Также

$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ « 500 « 1000°

$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ « 250 « 275°⁵⁹⁴

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ⁵⁹⁵

Мы видим, что CO_2 постоянно разлагается и вновь образуется во время этих реакций, причем тела, давшие ей начало, могут также воссоздаваться при ее разложении.

Возможно, что CO , CH_4 (и другие углеводороды), выделяющиеся в вулканических газах, являются продуктами разложения угольной кислоты, кислород же, который в ней содержится, мог быть захвачен соединениями железа. А. Готье думал, что CO происходит вследствие восстановления CO_2 солями закиси железа (реакция, действительно идущая при этих условиях). К. Гюттнер объяснял происхождение CO действием H_2 на CO_2 – реакция несомненная при этих условиях. Но возможно, что CO является продуктом реакции, также исследованной более подробно А. Готье:



Это обратимая реакция, в которой участвует свободный водород, находящийся в достаточных количествах в магмах и в изверженных породах. При действии воды и угольной кислоты в глубинах земной коры могут образоваться

ся значительные массы О, неизбежно превращающиеся на земной поверхности в присутствии свободного кислорода в CO_2 , как то показал Т. Джаггар. Как известно, СО в атмосфере находятся в ничтожных количествах, так или иначе не накапливается.

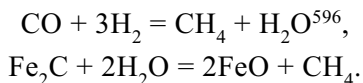
Однако произведенное в этом аспекте изучение этих сложных равновесий не дало никаких указаний на ювенильную углекислоту, если только таким указанием не является превращение СО, могущей давать CO_2 под влиянием паров воды при температуре 1200 и 1250°. *Первичным ювенильным минералом можно сейчас признать чистый углерод (графит)*, дающий СО и CO_2 в качестве вторичных ювенильных же продуктов.

Графит, проходя через СО, превращается в CO_2 , но количество CO_2 , образовавшееся таким путем, не может быть достаточно для объяснения наблюдаемых явлений.

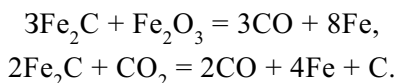
Возможно, что это одна из реакций поглощения кислорода в наиболее глубоких слоях земной коры.

Мы до сих пор оставались в области достоверных фактов. Мы видим, что СО, CO_2 , CH_4 могут образовываться в условиях земных глубин за счет других ювенильных тел, присутствие которых несомненно (С, CO_2 , H_2O , соединения железа).

Есть, правда, *менее несомненные* факты, указывающие, что условия реакции в действительности более сложны. Высказывались не раз гипотезы о вероятном действовании в глубинах земной коры больших количеств первичных углеродистых тел, ювенильных металлических карбидов и СО, могущих дать начало при определенных условиях большим количествам углеводородов. Думали и продолжают думать, что в природе идут химические реакции, аналогичные изучаемым в наших лабораториях, например:



или возможным теоретическим реакциям⁵⁹⁷:



Иногда допускают, что первичные металлические карбиды и СО находятся *под* силикатовой оболочкой — в металлическом земном ядре. Усматривали признаки их существования в больших скоплениях углеводородов (нефтей), всюду наблюдаемых в очевидной связи с орогеническими движениями и с тектоническим строением земной коры. Однако эти движения и связанное с ним строение земной коры являются для планеты поверхностными явлениями; в верхних оболочках сосредоточена и вода. Проникновение ее в металлическое ядро, если оно существует, гипотетично, и опоры ему нельзя искать в геологических явлениях, имеющих место на расстоянии тысяч километров от этого ядра — совсем в другой физической среде.

Есть, однако, факты, доказывающие, что металлические карбиды *когени-ты*, а может быть, и другие, действительно выпадают в некоторых изверженных породах при условиях, не противоречащих образованию углеводородов

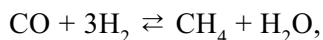
под влиянием горячей воды. К сожалению, эти находения до сих пор ближе изучены только в базальтах острова Диско и других островов западной Гренландии⁵⁹⁸.

Карбиды железа, содержащие никель, находятся здесь в явной связи с металлическим железом, и их содержание значительно больше, чем в метеоритах. Углерод этих базальтов без достаточных оснований объясняли особыми явлениями: захватом расплавленным базальтом при его поднятии на земную поверхность нижележащих масс каменного угля.

Однако те же карбиды находят в других месторождениях земного самородного железа⁵⁹⁹, и очень возможно, что более тщательное изучение этих минералов выяснит их повсеместное существование в глубинных базальтах (базальтовых покровах).

Но даже и в этом случае образование углеводов из металлических карбидов не может иметь большого значения в истории больших скоплений нефти. Геология и химия нефти сделали за последние годы большие успехи; явление в общих чертах своих кажется ясным. Мы должны считать нефти фреатическими минералами, образующимися вне верхней части биосферы, но генетически связанными с живым веществом. Организмы, несомненно, являются исходным веществом нефтей, возможно участие анаэробных бактерий и при их синтезе. Нефти не могут содержать сколько-нибудь значительных количеств ювенильных углеводов.

Раньше чем перейти к генезису нефтей, я хочу сказать еще несколько слов об ювенильной окиси углерода⁶⁰⁰. Действительно возможно, что эта окись существует без какой-либо генетической связи с CO_2 , так как следующая реакция, изученная А. Брэди:



которая обратима, как все другие подобные реакции, указывает на возможность образования CO при действии воды на метан.

Окись углерода, несомненно, очень устойчива при высоких температурах должна собираться, не разлагаясь, в глубоких частях коры.

5. Нефть и ее образование

Химики и геологи, специально занимающиеся нефтью, обычно признают *не* ювенильное происхождение больших масс нефти и твердых продуктов, в ней содержащихся, так же как углеродистых газов, находящихся в очевидной с ними связи.

Необходимо, сверх того, здесь же подчеркнуть, что нефти не могут быть рассматриваемы только как углеводороды.

Углеводороды только преобладают в их составе. Они всегда содержат многие проценты, иногда десятки процентов, соединений, заключающих O , N , S . Объяснение их генезиса не может опираться только на объяснение происхождения углеводов. Это часто забывают.

Все же нельзя оставлять без внимания эти представления, ибо еще существуют последователи гипотезы о неорганическом генезисе нефти⁶⁰¹. Углеводороды должны в этом случае образовываться в глубоких частях планеты, расположенных глубоко за пределами земной коры. Нельзя отрицать такой возможности для углеводов. Но при современном состоянии наших зна-

ний и здесь можно делать лишь почти недоступные проверке предположения о физических и химических условиях, царящих в этих неизвестных областях нашей планеты. Однако в таком случае оказывается, что на земной поверхности и в областях, доступных точному научному изучению, нет ни малейших других признаков существования таких гипотетических реакций, кроме самих нефтей.

Отсутствие каких бы то ни было дальнейших следов подобных процессов было бы крайне невероятным, если на самом деле таково должно было бы быть происхождение больших скоплений нефти. Более глубокое изучение химического состава природных нефтей поднимает новые проблемы, приводящие к новым гипотезам, еще менее доступным проверке и еще менее вероятным.

Проще поэтому оставить в стороне эти сложные построения, аналогичные старым эпициклам астрономов, и попытаться понять историю нефти, оставаясь в пределах верхних оболочек земной коры, доступных нашему непосредственному изучению. В таком случае мы должны считать нефти минералами биохимического происхождения, подвергшимися сильному метаморфизму.

Мы возвращаемся в новом и более глубоком понимании к тому представлению о генезисе нефти, битумов и органогенных углеродистых минералов, которое в конце XVIII столетия ярко, красочно и глубоко создал Бюффон⁶⁰². В представлениях о жизни этого великого натуралиста – при всех совершенно ясных нам теперь ошибках и неполноте – остаются некоторые черты глубокого охвата природы, не потерявшие своего значения, как и дальше увидим, до сих пор.

Можно отметить два типа месторождений для больших скоплений нефти: 1) скопление в осадочных породах, 2) проникновение углеводородами битуминозных сланцев. Оба типа могут рассматриваться как части одного и того же явления. Нахождения в сланцах содержат наибольшие массы нефти. Это часто забывается. Нельзя объяснять происхождение нефти, оставляя в стороне битуминозные сланцы. Углеводороды в них связаны с процессами коллоидального характера, входить в рассмотрение которых я здесь не могу.

Нефти являются смесями различных органических соединений, в которых преобладают углеводороды. Их состав в течение долгого времени считался мало разнообразным, так как сотни анализов давали для нефтей разных местностей и очень различного геологического возраста почти одинаковые отношения между С и Н⁶⁰³:

Содержание С в углеводородах колеблется в пределах 83–86% (иногда до 87%)

Содержание Н в углеводородах колеблется в пределах 11–13% (иногда до 14%)

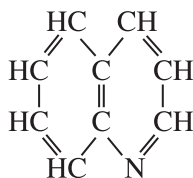
Однако в конце концов убедились, что химическое строение этих углеводородов может быть очень различно. Первая хорошо изученная нефть – пенсильванская – состояла почти исключительно из парафинов C_nH_{2n+2} , от метана (CH_4) до последнего еще жидкого парафина $C_{18}H_{38}$ и даже дальше. Работы Ф. Бейльштейна и А. Курбатова, а вскоре В.В. Марковникова и его учеников показали, что в нефтях Апшеронского полуострова находятся углеводороды неизвестного строения, отличные от предельных и ароматических, которые Марковников назвал *нафтенами*. Их строение теперь выяснено. Это очень

устойчивые соединения кольцевого строения с общей формулой C_nH_{2n} . В некоторых нефтях Калифорнии преобладают ароматические углеводороды, как, например, бензол C_6H_6 и другие⁶⁰⁴. Есть нефти, богатые соединениями C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} , близкие к асфальтам. Мы теперь знаем, что нефти состоят из смеси углеводородов, очень различных в зависимости от геологических условий их генезиса, их истории и от состава тех первичных органических тел, из которых они происходят и которые созданы определенными организмами.

Но в каждой нефти наряду с углеводородами существуют другие тела, долго остававшиеся без внимания. Лишь в XX в. американский химик Мабери⁶⁰⁵ указал на то, что во всей нефти всегда есть *азот*. Нефти Баку и Калифорнии очень им богаты, но его нашли и в нефтях Пенсильвании, где раньше его найти не могли. Количество азотистых продуктов достигает в некоторых нефтях 10–20%⁶⁰⁶. В нефтях Японии количество азота достигает 1,5%; в нефтях Калифорнии оно колеблется между 1,00–2,75%⁶⁰⁷. Эти азотистые соединения везде тождественны. Они ясно связаны с разложением азотистых тел животных и растений, и они не могут происходить из земных глубин, хотя бы потому, что разрушаются при высокой температуре⁶⁰⁸. Человек разрушал и разрушает с расточительностью, свойственной невежеству, эти драгоценные продукты, не заботясь о будущем. Эти азотистые тела – производные метилхинолина. Это открытие имеет огромное значение для понимания генезиса нефтей.

Метилхинолины являются производными хинолина, в молекуле которого соединены ядро бензола и ядро пиридина. Можно рассматривать хинолин как нафталин, в котором одна из групп CH в положении *a* замещена атомом N ⁶⁰⁹. Для хинолина число однозамещенных производных равно 7.

Хинолину



отвечают семь метилхинолинов, в которых один из водородов хинолина замещен металльным радикалом – CH_3 .

Производные хинолина и метилхинолина играют большую роль в строении органических соединений живого вещества. Их можно получить с большой легкостью путем разложения различных органических веществ – животных и растительных. Хинолины составляют основу многих алкалоидов, и эти ядра, очень стойкие, чрезвычайно распространены в окружающем нас земном живом веществе⁶¹⁰. Образование алкалоидов в растениях считают связанным с белками⁶¹¹.

Невозможно представить генезис этих азотистых тел в нефтях в огромных массах, в количестве многих сотен тысяч тонн, иначе как в связи с живым веществом. Эти продукты образуются при не слишком высоких температурах, но они достаточно устойчивы при температурах, несколько превышающих 100–150°. Они неизбежно должны были бы разрушиться при температурах образования углеводородов в присутствии металлических карбидов: CO_2 или CO .

К тому же их неорганический генезис несовместим с геохимической историей азота. Азот представляет элемент, геохимическая история которого напоминает историю углерода, однако со значительными изменениями, зависящими от газообразной природы самородного азота, собирающегося в огромных массах на земной поверхности, причем огромная часть свободного азота, несомненно, вадозного происхождения⁶¹².

Свободный азот, отвечающий угольной кислоте в геохимической истории углерода, является главным ювенильным минералом для этого элемента. Он устойчив во всех известных оболочках земной коры.

Возможно, что глубины ее содержат *металлические нитриды*⁶¹³. Сильвестрит – нитрид железа – образует иногда налеты на лавах Этны⁶¹⁴; это вторичный продукт, образованный действием азота воздуха на расплавленные лавы. А. Брен (1905) указывает в лавах нахождение нитридов железа как обычного тела и вероятное нахождение гипотетического нитрида кремния (мариньякита). Эти утверждения заслуживают внимания. Выделение вулканами хлористого и фтористого аммония несомненно. Лишь часть их может быть связана с разрушением азотистых остатков живого вещества, увлеченных лавой⁶¹⁵. Совсем нельзя связать с явлениями жизни выделения аммиака вместе с перегретыми парами воды (до 190°) в районе гейзеров из глубины не ниже 200 м, как, например, в Тоскане в Италии или в Сономе в Калифорнии. Эти газы, магматического происхождения, выделяются одновременно с парами воды⁶¹⁶.

Аммиачные каолиновые алюмосиликаты, по-видимому, находятся в изоморфных подмесьях минералов вулканических и массивных пород, и существование первичного азота в этих породах кажется очень вероятным⁶¹⁷.

Быть может, в них также находятся, как думал А. Готье, цианистые и роданистые соединения. Но это всегда простые, часто бинарные соединения. Образование сложных соединений, аналогичных метилхинолиновым телам, никогда до сих пор не наблюдалось вне действия живого вещества. Лишь под его влиянием азот соединяется с углеродом, кислородом, водородом и серой.

Мы знаем еще другую силу, действующую в том же направлении, дающую более простые соединения азота и проявляющуюся в верхних газовых геосферах Земли. Это электрические разряды и ультрафиолетовые лучи. Под их влиянием образуются более простые соединения, как, например, аммиак и кислородные соединения азота. Однако эта последняя реакция в конце концов неразрывно связана с живым веществом, так как свободный кислород в основной своей массе есть продукт жизни.

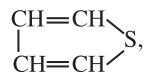
Образование содержащихся в нефти производных метилхинолинов вполне соответствует геохимической истории азота, такой, как мы ее сейчас знаем, в том случае, когда производные хинолинов являются неизменившимися в основной своей структуре соединениями, созданными организмами.

Хинолиновое ядро оставалось нетронутым во время метаморфизации посмертных остатков организмов и перешло в нефть.

Нахождение хинолинового ядра в нефтях является не только необъяснимым, но и противоречит наиболее установленным фактам геохимии азота, если возникновение производных хинолина связывать с магмами.

К тем же заключениям мы приходим при изучении других элементов нефтей – *серы, кислорода и фосфора*. Их соединения всегда находятся в раз-

личных количествах в нефти. Количество *серы* достигает, например, в нефтях Техаса и Луизианы, 2,75%⁶¹⁸, в Чусовском месторождении еще больше 4,5–5,49% S⁶¹⁹; часть ее содержится в виде растворенной свободной серы. Находящиеся в нефти соединения серы, среди которых преобладают производные тиофена



по-видимому разнообразны; они недостаточно изучены. Тиофены и их производные по своим свойствам и реакциям чрезвычайно близки к свойствам и реакциям бензола и ароматических соединений. Это очень стойкие соединения, существование которых характерно и для таких органогенных минералов, как каменные угли⁶²⁰, в биогенной основе которых никто сейчас не сомневается.

В этом частном случае мы опять сталкиваемся с общим явлением. Всюду в природе распространены тела с очень стойкими прочными ядрами кольцевого строения; соединения азота и серы нефтей, каолиновые алюмосиликаты, органические соединения каменного угля.

Происхождение серы нефтей, асфальтов и янтарей часто считают вторичным, думая, что они поглощают серу после своего образования, так как на них в этом направлении легко действует H₂S, в природе столь распространенный⁶²¹. Однако это совершенно лишняя гипотеза; она не может быть приложена к каменным углям, содержащим, как мы видели, серу в виде аналогичных циклических соединений.

Количество *кислорода* в нефтях достигает 6%; трехпроцентное его содержание наиболее обычно. Изучение этих окисленных соединений, значительно превосходящих по своему количеству азотистые тела, было долго заброшено. Их долго считали вторичными продуктами, образовавшимися на поверхности Земли уже из готовой нефти под влиянием свободного кислорода атмосферы и вадозных вод. Это объяснение отчасти соответствует действительности. Едва ли, однако, сейчас можно сомневаться, что нефти содержат и *первичные* окисленные продукты в довольно значительном количестве.

Среди них видную роль – до нескольких процентов – играют так называемые нафтеновые кислоты (В. Марковников), кетоны (М. Тихвинский), жирные кислоты. Это соединения алициклические с прочными кольцами; среди них установлены соединения с пятичленными циклами (Н. Зелинский, А. Чичибабин). Группа этих тел только сейчас начинает серьезно исследоваться⁶²².

Большой интерес с точки зрения генезиса нефти представляет нахождение кислородных соединений, вращающих плоскость поляризации света. Такowymi являются производные *холестерина* (resp. *фитостерина*), присутствие которых, согласно гипотезе Маркуссона и Энглера⁶²³, объясняет вращательную способность нефтей.

Холестерин – одноосновной алкоголь, строение которого недостаточно известно, играет важную роль в биологических процессах⁶²⁴. Он образуется в растениях, собирается в телах высших животных, получающих его лишь отчасти с пищей. В желтке яйца количество его превосходит 2%, еще больше его в мозге человека (2,5%). Он находится в каждой животной ткани и жид-

кости. Его наблюдают и в почвах. Н.Д. Зелинскому удалось (1927–1928)⁶²⁵ путем простых реакций, исходя из холестерина, получить смесь углеводов, имевших свойства нефти. Эти опыты оправдывают основу гипотез Маркуссона и Энглера, хотя в нефтях холестерин не найден, но продукты его превращения вероятны. Однако оптически деятельными являются и другие кислородные соединения как некоторые нефтеновые кислоты⁶²⁶, также углеводороды⁶²⁷.

Лишь в 1922 г. установили присутствие фосфора в нефтях Калифорнии⁶²⁸ в гораздо больших количествах (0,01% Р), чем в природных водах. Характер соединений, в которые он входит, еще точно неизвестен, но присутствие фосфора важно как новое доказательство биогенного происхождения нефтей.

Оптические свойства нефтей дают новый довод, подтверждающий невозможность для них неорганического генезиса. Этот довод по-видимому неопровержим и ярко указывает на их биогенное происхождение.

Все искусственно полученные углеводороды, не связанные генетически с продуктами жизни, оптически недейтельны. Таковы же те углеводороды, образование которых в тех или иных случаях доказано или возможно в земных процессах, вне биосферы и ее органогенных тел.

Можно сейчас с большой уверенностью утверждать, что все такие тела всегда и неизбежно оптически недейтельны. Известна, как это доказал Л. Пастер⁶²⁹, лишь одна среда, создающая в природе значительные молекулы соединений углерода в своеобразном их выявлении, которое было названо Л. Пастером *диссимметрией*. Это жизнь и ее проявление в биосфере – живое вещество.

Диссимметрия – левизна-правизна – одно из основных проявлений жизни⁶³⁰. Симметрия природного явления – одно из самых основных его свойств. Пастер был в этой области одним из долго непонятных предтеч⁶³¹. Другой знаменитый французский исследователь, Пьер Кюри, пошел было по его следам и углубил понимание диссимметрии и симметрии, но смерть прервала его работы в самом начале. Кюри был не только первоклассным физиком и экспериментатором, натуралистом с большим обобщающим умом, – это был глубокий математик. Он перенес принципы симметрии в область всех физических явлений, из кристаллографии, где она царила, начал создавать учение о симметрии физических явлений. Он выяснил ее первостепенное логическое и эмпирическое значение и связал понятие симметрии с другим основным научным понятием, значение которого нам кажется несомненным, – с понятием о протяженности. Он выявил таким путем тесную связь симметрии с пространством⁶³², в нашем современном представлении – с пространством-временем.

Широкий охват понятия симметрии Кюри позволил углубить представление о диссимметрии, введенное Пастером как характерное проявление живых организмов в окружающем их мире. Пастер связал с симметрией те проявления правизны и левизны, которые давным давно обращали на себя внимание биологов, и в диссимметрии указал их геометрическое проявление. Правизна-левизна в такой установке связана с энантиоморфными – определенной структуры – проявлениями симметрии кристаллов. Но диссимметрия резко отличается от кристаллографических энантиоморфных явлений тем, что равенство правых и левых проявлений здесь отсутствует. Такая диссимметрия

характерна для явлений жизни, и она может, по принципу Кюри, происходить – вызываться только такой причиной, для которой свойственна такая же диссимметрия. Я не могу здесь касаться этого явления, могу лишь обратить внимание на его значение. Я касался этого в другом месте⁶³³.

Но необходимо подчеркнуть здесь значение диссимметрии, которое впервые позволяет научно охватить правизну и левизну, столь важные в явлениях жизни, и связать их с принципом симметрии⁶³⁴, ибо диссимметрия позволяет бесповоротно решить вопрос о генезисе нефти, о ее связи с явлениями жизни. Живое вещество состоит из химических молекул, обладающих энантиоморфным строением, в диссимметрическом его проявлении, и оно может являться началом образования новых энантиоморфных тел того же диссимметрического строения.

Умирая, в остатках своего вещества, в соединениях своего тела живые организмы оставляют диссимметрические структуры, которые иначе отсутствуют в земной коре, а вероятно, и на всей нашей планете. Можно сейчас выставить, не встречая ни одного противоречащего случая и с огромной вероятностью реального их отсутствия, положение, что в *земной коре только жизнь и материальные продукты ее разрушения* могут обладать диссимметрией, т.е. возможностью проявлений правизны и левизны, их неравенством.

Для живого вещества это его свойство проявляется и в другом явлении, отличающем его столь же резко от косных тел земной коры, как диссимметрия состава тел, строящих организм. Это – смена поколений в живом организме, размножение, непрерывное создание диссимметричных тел.

Мы знаем, что живое вещество существует миллионы лет без перерыва, что в природных явлениях не существует самопроизвольного его зарождения.

Принцип «*Omne vivum e vivo*» вполне и целиком входит в рамки обоснованного П. Кюри эмпирического обобщения: диссимметрия может быть вызвана только такой же диссимметрией.

Жизнь отсутствует в земных глубинах, там, где искали генезиса нефтей. Чтобы объяснить в них образование энантиоморфных строений, подобных нефтям, необходимо допустить в этих глубинах существование такой же диссимметричной среды.

Наши современные научные знания не дают на это никаких указаний. Оставаясь на почве точного знания, следует признать, что явление оптической деятельности углеродистого минерала при неравенстве правых и левых ее проявлений неизбежно приводит к живому веществу, к единственной физической среде, в которой диссимметрия существует, – для молекулярных строений, содержащих атомы углерода. Совершенно непонятно, что так долго пренебрегали оптической деятельностью нефтей, и что при создании многочисленных теорий их генезиса ее не принимали во внимание.

Французский физик Био⁶³⁵ открыл в 1835 г. оптическую деятельность нефти неизвестного происхождения. Этому открытию он не придал значения и упомянул о нефти между прочим среди многих других тел в своей работе, в которой он систематически экспериментально устанавливал присутствие или отсутствие оптического вращения плоскости поляризации в ряде природных и искусственных соединений. Это важное наблюдение было совершенно забыто.

Правда, образец нефти Био был неизвестного происхождения и, как мы знаем теперь, необычных свойств (левое вращение); к тому же в 1833 г. академик Э. Линц, изучая специально с этой целью бакинскую нефть, пришел к отрицательному заключению.

На вращение нефти обратили внимание уже в XX столетии. Почти одновременно (около 1900 г.), может быть одновременно, Л.А. Чугаев в Москве и П.И. Вальден⁶³⁶ в Риге, обратили внимание на имевшиеся литературные данные об этом вращении⁶³⁷, первый – на указания технической литературы о вращении продуктов нефти – вазелиновых масел, что он экспериментально проверил; второй вспомнил о значении открытия Био для выяснения генезиса нефти попутно в нескольких строчках статьи о развитии стереохимии. Но только в 1904 г. эти забытые и полузабытые факты вошли в жизнь. В январе на заседании Общества испытателей природы в Москве в связи с новой теорией залегания нефти, выдвинутой оригинальным и талантливым натуралистом А.П. Ивановым (1865–1933), возник спор о генезисе нефти, выяснивший это явление. Л.А. Чугаев широко и глубоко охватил вопрос о диссимметрии продуктов жизни в связи с генезисом нефти, а присутствовавший на заседании М.А. Ракузин решил проверить экспериментально это явление и на образцах бакинской, грозненской, североамериканской нефти и продуктов их обработки вскоре доказал *правое* оптическое вращение нефти в изученных им случаях. Очень долгое время все попадавшиеся нефти давали правое вращение, и лишь несколько лет после исследований П.И. Вальдена нашли несколько нефтей, имеющих левое вращение, но гораздо более слабое, чем то, которое было изучено Био⁶³⁸. Факт остается прочно установленным: *нефти – тела, обладающие оптически деятельным строением с резким различием правого и левого антиподов. Резко в природе преобладают правые нефти. Такого характера соединения углерода создаются только в биосфере и только живым веществом*. Все минералы углерода, не имеющие биохимического генезиса, оптически инертны.

Сейчас возможно утверждать, что это явление, – свойственное не только нефтям, но *всем остаткам тела организмов*. Разные соединения с ярко выраженной диссимметрией в них всегда могут быть открыты.

Вещество биосферы неоднородно физически; живые организмы и органические углеродистые твердые и жидкие минералы образуют диссимметрическую среду, включенную в косное вещество, ее лишенное.

Диссимметрия углей и гумусовых веществ почв вытекает из кристаллографических исследований Л. Руайе⁶³⁹, не сделавшего, правда, этого вывода.

Руайе точно установил диссимметричность нефти в новом ее проявлении: в присутствии нефти фигуры вытравления на кристаллах, обладающих центром и плоскостями симметрии (на кальците), являются энантиоморфными – правыми в изученных случаях.

То же самое Руайе доказал для гумуса почв и для торфяников.

Огромная область, едва затронутая научной работой, открывается перед нами⁶⁴⁰.

Химическое изучение нефтей приводит, таким образом, к заключению о биогенном их происхождении и о том, что ювенильные углеводороды не могут играть в них большой роли. К тому же выводу приводит изучение их биологами и геологами.

Нефти не являются вадозными минералами. Они не образуются в результате выветривания в присутствии кислорода. Это *фреатические* или глубокие вадозные минералы⁶⁴¹, причем температура их образования не очень высока. Но их исходное вещество не может происходить из глубоких областей земной коры, его нужно искать в биосфере – в живом веществе, при особых условиях.

Еще много остается неясного в понимании генезиса нефти, но все же уже многое начинает выясняться, и мы стоим на верном пути.

Мы видели, во-первых, что нефти – это не только углеводороды; они включают, помимо углеводородов, другие, сложные органические соединения, несущие в своем строении ясный отпечаток своего биогенного происхождения. К сожалению, до сих пор нет совершенно анализов, рационально поставленных, состава нефтей: какое количество углеводородов находится в нефтях? Это число, по-видимому, меняющееся. Можно пока его только прикидывать. Среднее число, вероятно, заключается где-то между 75–95%?

Нефти, во-вторых, образуются в биосфере⁶⁴². Они являются продуктами метаморфизма разложившихся и разлагающихся (биохимически) остатков растений и животных.

Сам метаморфизм, весьма вероятно, является биохимическим (может быть, радиохимическим); обычные размеры биосферы (нижняя граница) должны быть раздвинуты.

Но где начинается генезис нефтей на земной поверхности, в своем начале, которое должно выявляться в виде определенных биоценозов или скоплений детритного материала, остатков мертвых организмов?

Их долгое время не знали, делали лишь более или менее вероятные предположения, которым сами авторы часто не придавали большого значения. Можно найти в истории естествознания много таких теорий, часто приближавшихся к современным утверждениям науки, например высказанные в 1850–1860 гг. известными геологами – американцем И.С. Ньюбери⁶⁴³ и русско-немецким исследователем Г. Абигом⁶⁴⁴.

Лишь в нашем веке сумели открыть среди сложности природы те ежедневные явления, долго казавшиеся незначительными, которые в действительности порождают грандиозное явление генезиса нефтей.

Понадобилась для понимания их тяжелая и углубленная работа. Образовались новые науки: болотоведение, экология растений, лимнология; изучение торфов и илов приняло новое направление. Созданы новые большие отрасли знания – химии углей и нефтей, минералогия углерода и каустобиолитов – со своими методами работы и проблемами⁶⁴⁵.

Выявилось положение нефтей среди других органогенных углеродистых соединений и необходимость одновременного их изучения как результата геохимической работы жизни.

Только теперь, с выявлением геохимии и ее во многом своеобразной отрасли – биогеохимии, – значение этого хода научной мысли получает рациональное основание⁶⁴⁶.

Для выяснения генезиса нефти необходимо изучить органогенные продукты гибели определенных организмов и биохимические процессы их изменения другими определенными организмами как в биосфере, так и при переходе этих явлений биосферы в следующую земную оболочку – стратисферу.

Образование нефтей – одно из проявлений огромной важности процесса передачи энергии Солнца через живое вещество в глубокие слои планеты.

Можно сейчас выделить здесь несколько разных химических процессов такой передачи, одним из которых является генезис нефти. Во-первых, это будет создание рассеянного органогенного вещества, во-вторых, создание соединений с преобладанием углеводов (нефти), богатых углеводородами (битумы) или бедных углеводородами (угли) и почти чистого углерода (графиты)⁶⁴⁷.

Надо различать два случая накопления исходного для образования нефти вещества в биосфере: с одной стороны, в тех случаях, когда отмершие организмы собираются в местах, где жили организмы, а с другой стороны, в местах, куда *сносились* остатки их жизни.

Случаи первого рода установлены для пресных и солоноватых озерных бассейнов или таких участков рек, где скопляются остатки отмерших организмов (дельты) или где речные образования обладают очень медленным течением. Но такие скопления могут временами образовываться при специальных условиях и в морях, по-видимому опресненных. Так, для нефтей Северного Кавказа и Керченского полуострова возможно образование их в связи с таким своеобразным явлением, как мощное развитие донной и иловой воды за счет основной морской воды, которое до сих пор идет в Черном море в связи с выделением сероводорода⁶⁴⁸ и которое имело место, по А.Д. Архангельскому, в чокракское и караганское время (миоцен), и в олигоцене в майкопской свите в солоноватом бассейне, здесь существовавшем⁶⁴⁹. Аналогичные условия образования нефти из диатомовых планктонов, которое принимается для калифорнийской нефти и указывается как возможное для Бакинского района⁶⁵⁰. Это явления, которые могут быть связаны с цветением моря, например с тем, что сейчас наблюдается в Адриатическом мелком и малосоленом море – *mare sporco*.

Прямые определения минеральных масел в морском и в океаническом иле, как надо было думать и раньше, дали отрицательные результаты⁶⁵¹.

Сейчас можно отметить только в общих чертах, где начинается нефтеобразование в биосфере. Но путь дальнейшей работы ясен.

Это могло быть выяснено только после того, как происходящие вокруг нас – кажущиеся мелкими и неважными – процессы разложения и гниения организмов стали сами по себе предметом тщательного научного изучения и когда в основных чертах была выяснена отчасти этим путем картина образования природных ископаемых углей. Если мы возьмем процесс в целом, то нефти и угли являются разными членами единого природного процесса, во-первых, разрушения отмерших организмов под водой – вне доступа свободного кислорода, и, во-вторых, образования больших концентраций таких разрушений.

Основное значение имело медленно создавшееся убеждение, что получаемые в результате такого разложения углеродистые минералы должны были бы быть различны не только в зависимости от внешних условий разложения, но и от химического состава тех организмов, которые дали им начало.

В этом отношении огромное влияние имели работы конца XIX и начала XX вв. французского палеофитолога Б. Рено, работа которого не была понята современниками, и его ученика Ш. Бертрана⁶⁵². Они выяснили образование

богхедов, битуминозных углей и доказали отличие их от других углей как в отношении организмов – одноклеточных водорослей и мелких животных, которые им дают начало, так и в отношении их химического состава и строения. Они ясно видели связь этого процесса с образованием углеводородов.

Другой, немецкий палеофитолог Г. Потонье⁶⁵³, обратившись к наблюдению современной природы и современных процессов разрушения отмерших организмов под водой, выявил их разнообразие, их зависимость от вида организмов. Одновременно он указал, что в отложениях ила пресных вод накапливаются продукты – сапропели и сапропелиты, которые резко отличны от природных углей, образованы в значительной мере животными организмами и планктонами, богаты углеводородами. Каменные угли, связанные с древесной растительностью, не могут образоваться в результате их изменения.

Необходимо иметь в виду, что эти замершие массы жизни, раньше чем в них начнутся процессы метаморфизма, еще в биосфере переполнены жизнью – бактериальной, может быть, грибной. По Ваксману, в них больше 30% по весу живых бактерий.

Г. Потонье и другие исследователи создали классификацию природных продуктов распада остатков организмов, *каустобиолитов*, как их называют. Оставляя все частности, не имеющие значения для нашей цели, можно отметить три резко отличных типа такого изменения: 1) продукты разложения одноклеточных водорослей и микроскопически мелких животных – получаются богатые углеводородами битуминозные сланцы, богхеды и т.д.; 2) продукты разложения болотной зеленой моховой и травянистой растительности – получаются торфы; 3) продукты распада лесной, болотной растительности – создаются каменные угли.

Несомненно, во всех этих случаях может идти речь только о преобладающем процессе. Изучение современных процессов – водовместилищ и измененных остатков – дает возможность восстанавливать картину былого во всех, нередко мелких, подробностях.

В общем выясняется, что все эти органогенные углеродистые тела, когда идет вопрос об их скоплениях, выделяются в определенных участках земной коры, – в тех, где есть концентрация жизни, – в *береговой концентрации жизни*⁶⁵⁴, на границе моря и суши прежде всего и во много меньшей по мощности степени в озерных – пресных, может быть солоноватых, отложениях.

Значение береговых концентраций обуславливает как возможность их образования в отдельных случаях в морской среде, так и связь их с орогеническими процессами, которыми определяется характер береговых очертаний.

Эта концентрация живого определяется главным процессом терригенного распада суши, ее размыва реками и метеорными водами, морским прибоем, и сноса огромного количества питательного вещества для живых организмов в удобно усвояемой ими форме.

Эти места, в тех случаях, когда размыв суши дает много питательных веществ и есть удобные условия для подводного сохранения и гниения органических веществ, и являются местом биосферного зарождения как нефти, так и других углеродистых органогенных минералов.

Процессы распада, дающие торф, смолистые угли, нефти или каменные угли, идут в водной бескислородной или бедной кислородом среде.

Они начинаются в биосфере или близких к ней участках (верхняя стратисфера)⁶⁵⁵.

Начинает выясняться, что процесс образования этих минералов – биохимический; огромную роль в создании природных углистых соединений играет анаэробная жизнь – бактерии, которые проникают в земную кору глубже, чем мы до сих пор думали; они доходят до областей, лежащих далеко за кислородной поверхностью, за корой выветривания, в области ровной неизменной температуры, превышающей среднюю температуру воздуха. Эти забытые наблюдения Ф. Штапфа (1879)⁶⁵⁶ нашли в последнее время (ноябрь 1926 г.) неожиданное подтверждение благодаря открытию Е. Бастин и Н. Ушинского⁶⁵⁷ живых бактерий в нефтеносных пластовых водах на глубине больше километра в Северной Америке и на Апшеронском полуострове у Каспийского моря, близ Баку.

Открытие анаэробной жизни на больших глубинах заставляет резко изменять представление о биосфере. Область Земли, где идут биохимические реакции, чрезвычайно расширяется. Трудно точно учесть происходящее изменение наших представлений. Но надо учитывать: 1) что ряд процессов, которые считались фреатическими, должны быть перенесены и область вадозных процессов, 2) возможно, что мощность биосферы на суше приближается к средней мощности гидросферы. Становится вероятным, что нижняя граница жизни будет определяться достижением точки кипения воды, т.е. будет лежать третьим и четвертым километром от уровня геоида.

Область биосферы необходимо раздвинуть далеко вглубь, далеко за кислородную поверхность⁶⁵⁸. Надо принимать во внимание анаэробную жизнь, может быть, гораздо более широко развитую в глубинных пластовых водах, чем это мы сейчас думаем.

Еще другое явление заставляет, мне кажется, приходить к тому же заключению – к распространению микрофлоры в глубину в латентном состоянии⁶⁵⁹.

Остатки организмов, которые превратятся в конце концов в нефть, перемещаясь в глубину на километр и глубже, благодаря геологическим смещениям еще долго могут находиться в области жизни и подвергаться биохимическим изменениям.

Их остатки попадают в эти глубины обычно в результате геологических смещений, например, когда стоячие воды, скопившие разлагающееся живое вещество, покрываются осадками и этим путем или под влиянием движений земной коры переходят в более глубокие ее области – за пределы коры выветривания. Разрезы торфяников и сапропелей совершенно ясно показывают, что химическое изменение идет уже в низших глубоких их слоях, которые уплотняются и переходят в торфы или сапропелиты (битуминозные сланцы), содержат химически измененные продукты жизни.

Образование конечных продуктов происходит в геологически ничтожное время при существовании благоприятных условий. Признаки такого быстрого образования – нахождение раковин, тела которых превратились в нефть, или валунов каменного угля в промежуточных прослойках тех же каменноугольных залежей – представляли сперва затруднения для исследователей. Они становятся непонятными, если признать биохимическое происхождение всех этих тел, участие в процессах их образования анаэробных бактерий⁶⁶⁰.

Мы сейчас находимся лишь в начале микробиологического изучения образования каустобиолитов; в ближайшее время, очевидно, наши знания уточнятся и станут более ясными и четкими. Но уже сейчас неизбежность признания участия анаэробов ставит ясные границы той области, в которой может идти процесс нефтеобразования.

Он не может выходить за пределы существования жизни⁶⁶¹. Температура едва ли много превышает 60–70° и, вероятно, она была еще ниже. Более высокая температура должна вообще приводить к образованию газообразных продуктов и к исчезновению в данном месте углеродистых соединений. Едва ли таким образом, принимая во внимание термический градиент земной коры, образование нефти могло происходить глубже 1,5 км, вероятнее всего, оно происходило в пределах сотни, немногих сотен метров. Огромное значение должно было иметь давление в пределах десятков атмосфер.

Биохимическое разложение остатков организмов должно идти и, как мы знаем, идет для разных организмов очень различно. Организмы, разбросанные среди других, им чуждых, организмов, дают при разложении свои – для данного вида и для данного его химического состава – характерные продукты. Получение различных каустобиолитов связано со значительным преобладанием организмов определенного химического состава. *Нефть, каменный уголь, торф, битуминозный сланец зарождаются в своих соединениях еще в организмах.* Мы видим здесь проявление чрезвычайно часто забываемого явления – большого химического разнообразия состава живых организмов⁶⁶².

Для образования нефтей и других каустобиолитов должно быть выполнено *основное условие*: образование на земной поверхности больших скоплений организмов определенного химического состава и создание определенных условий, благоприятных для их подводного разложения.

Все, что мы знаем сейчас об отложениях каустобиолитов, указывает, что их образование шло в огромном большинстве случаев там, где жили те организмы, из которых образовались нефть или каменный уголь. Переместились в огромном большинстве случаев не сами *организмы*, но *места* их обитания.

Это верно и для жидких продуктов, таких, как нефть. Большинство значительных месторождений нефти отвечает местам ее зарождения и создания. Так называемая «миграция» нефти благодаря ее легкой подвижности является в общем вторичным, генетически не основным явлением⁶⁶³. Она может играть роль для их перемещения – создания вместилищ нефтей после их образования, их разностей, но не для создания самих нефтей.

Этому не противоречит и то, что нефть тесно связана в своем нахождении с дислокациями земной коры и сосредоточивается в областях, тектонически нарушенных. В таких же областях главным образом сосредоточиваются и залежи каменных углей. Это связано не с подвижностью нефти, а с нахождением в этих областях благоприятных условий (благоприятный режим поверхностных и пластовых вод) для создания каустобиолитов и для сохранения остатков организмов.

В таких областях, подверженных тектоническим движениям (например, в связи с геосинклинальными перемещениями или по краям этих областей), появляются благоприятные условия для создания пресноводных и соленых бассейнов у границ морских бассейнов и их опускания, благодаря чему достигается сгущение жизни и образование мощных пластов каустобиолитов.

Но в этих же условиях создаются в ближайшее же (геологически) время условия для дальнейших перемещений и разделений создавшейся смеси твердых, жидких и газообразных тел «первичной» нефти. Иногда эти условия разделений начинают вызывать отвечающие им перемещения вскоре же после образования нефти. Так создаются концентрации жидких, богатых углеводородами тел, подобно тому, как это наблюдается и для других жидкостей земной коры – для водных растворов.

Эти процессы зависят от условий среды, от геологического строения, от тектонических движений, от свойств нефти и т.п. Они приводят к образованию нефтяных месторождений.

Я не буду здесь касаться этого важного отдела геологии, в котором много еще неясного, но в котором ясно, что он может быть и, очевидно, будет научно закономерно охвачен⁶⁶³.

Для моей цели важно только отметить, что все эти явления имеют место после образования нефти, этого определенного каустобиолита, генезис которого теснейшим образом связан с живым веществом. Ясно видна уже здесь та огромная геологическая сила, какую это вещество представляет.

Но, как мы увидим, мощность ее влияния идет гораздо дальше, ибо лишь часть вещества организмов собирается в виде каустобиолитов. Это только та часть, которая выходит из жизненного круговорота, какая-нибудь стотысячная или миллионная часть химических элементов, проходящих через живое вещество. Вся остальная масса элементов удерживается живым веществом в круговороте, в поле своего действия.

Эта ничтожная часть представляется, однако, нам в окружающей нас природе в огромных массах нефтей или каменных углей, в сотнях миллионов тонн углерода. Она может создавать эти массы только в *исключительных* геологических условиях, в таких, *которые позволяют ей геологически быстро выходить из поля действия живого вещества*, т.е. из биосферы, в частности из коры выветривания. Такие условия существуют только в областях больших тектонических нарушений. Получаются ли при этом нефть или уголь, – определяется прежде всего характером того скопления живого вещества (организмов), которое образовалось в биосфере на суше, и которое выведено затем геологическими причинами из верхней области биосферы.

Нефти и угли могут образоваться только в определенных типах сгущений жизни биосферы⁶⁶⁴, только в одном их типе: в *пресноводных (реже солоноватых и соленых) сгущениях суши*.

Химический характер – состав – организмов сгущений определяет генезис того или другого из этих минеральных образований.

В результате этого процесса образуются не только *физически* различные продукты: твердые каменные угли и жидкие нефти, но и *химически* разные их смеси.

Сейчас химия *каменных углей* делает быстрые успехи⁶⁶⁵, и перед нашими глазами открывается картина, резко отличная от той, которая только что была указана для химии нефти. Углеводороды играют в ней малозаметную роль, на первое место выступают более сложные гумусовые кислородно-водородные производные углерода.

Для этих гумусовых составных частей только в последние годы начинает выясняться химическая структура. Шрадер и Фишер выдвинули значение в

ней группы *лигнинов*, главной составной части древесины, сохраняющейся в углях при его образовании в общем незыблемым.

Лигнинов много; это тела, формулы которых точно и определенно не могут быть даны, но основная структура которых может считаться в первом приближении установленной.

Состав лигнинов выражается (Фукс, Стадников) числами:

$$\text{C} - 62-69\%, \quad \text{H} - 4,5-6,6\%, \quad \text{O} - 25-32\%.$$

Характерным для них является основное ядро ароматического характера; в нем преобладает конифериновый комплекс. Химическая функция лигнина неясная: тело очень стойкое, инертное. В нем всегда находятся метаксильные группы (CH_3O) (до 13,03%), объясняющие образование древесного спирта при перегонке дерева. По-видимому, число метаксильных групп в каменном угле карбона меньше, чем в олигоцене (Ф. Розендаль)⁶⁶⁶.

Количество лигниновых ядер в каменных углях меняется, как оно меняется и в растениях.

За исключением водорослей (и неизученных микроскопических растений?) лигнин находится во всех растениях⁶⁶⁷. В торфяных мхах его содержание колеблется между 9–13%, в древесине 20–30%. Это, очевидно, одно из самых распространенных по массе в биосфере тел, создаваемых жизнью.

В углях количество его производных тоже колеблется, очевидно, прежде всего в зависимости от состава организмов, давших ему начало. Им бедны антрациты, битуминозные угли, очень богаты коксующиеся угли⁶⁶⁸.

В процессе метаморфизма с ходом времени производные лигнина в углях конденсируются, обогащаются углеродом.

Важно его преобладание над производными клетчатки в углеродистых минералах, происшедших из растительного живого вещества.

Здесь в масштабе земной коры проявляется тот же процесс, который характерен для созданного метаболизмом тела организмов. И там и здесь наблюдается создание соединений с устойчивым *кольцеобразным* ядром в строении молекул⁶⁶⁹.

Если бы наши знания химии организмов, разных их видов, были хотя бы столь же значительны, как знание химии нефтей и каменных углей, мы бы, несомненно, в ней могли бы различать типы организмов, столь же резко химически отличающихся друг от друга, как нефти или каменные угли.

К сожалению, только в настоящее время направляется внимание на эти области биологии⁶⁷⁰.

Развитие наших представлений о генезисе каустобиолитов еще не закончено, и указанные здесь основные черты его далеко не общепризнаны. Но изучение истории мысли в этой области приводит к тем же выводам, как и непосредственное изучение фактов, что позволяет с большей уверенностью ожидать подтверждения правильности здесь изложенных толкований.

Решительный толчок научной мысли дали работы Б. Рено и Ш. Бертрана⁶⁷¹, которые доказали различное биогенное происхождение различных природных углей. Влияние этих исследований на последующие обширные работы многочисленных исследователей, занимавшихся этими для всей цивилизации столь важными веществами, было очень велико.

Работа поколениями шла разрозненно; в отдельных каменноугольных бассейнах детально выяснялась их частная история; обобщений не делалось; с современной природой явление обычно не сравнивалось.

Если биогенное происхождение нефтей впервые в общей концепции было охвачено мыслью Бюффона к середине XVIII в., а вошло в жизнь лишь в конце XIX в. – для углей уже в XVI в. В. Кордус (1544) и Б. Клейн (1952) ясно понимали их происхождение – древесное. К концу XVIII в. это стало общим местом; через Геттона (1785) и связанный с ним синтез истории Земли оно вошло в сознание геологов⁶⁷². Палеофитологи в начале XIX в. – Штернберг, Броньяр и другие – положили точные основы нашему современному пониманию.

Это современное понимание не основывается, однако, только на данных палеофитологии. Его корни находятся и в химическом и в геологическом исследовании углей.

По-видимому, современные идеи впервые в более или менее ясной форме сложились в работах бельгийских геологов к середине XIX в. Их выразил бельгийский горный инженер А. Бриар, все время работавший в копиях бассейна своей страны⁶⁷³, развивая идеи А. Буги (1855). Но его работа не обратила на себя внимания и поэтому не могла оказать влияние на науку.

Лишь значительно позже американские ученые Л. Ортон⁶⁷⁴ и С. Ньюберри⁶⁷⁵ подошли к представлениям, мало отличающимся от наших современных.

Среди этих геологов и палеофитологов много было крупных исследователей. Я не могу их всех перечислять, но упомяну лишь о работах Г. Фильоля⁶⁷⁶, Гранд Эри⁶⁷⁷ и М.Д. Залесского⁶⁷⁸. Все они ярко осветились основным открытием Б. Рено и III. Бертрана.

Образование каменных углей⁶⁷⁹ имеет связь с болотами, с большими скоплениями растений, свойственными странам с сырым климатом, в устьях и дельтах больших рек, в равнинах их бассейнов, на берегах континентов и островов, в низинах областей приливов и отливов. Это все большие сгущения жизни, где масса органической материи, находящейся в состоянии медленного разложения, огромна. Возможно, что это самые большие сгущения жизни, нам вообще известные на суше⁶⁸⁰.

Болотная, травяная и моховая растительность не может дать начала нефтям и каменным углям. Для лигнитов⁶⁸¹ и каменного угля исходными являются болотистые леса субтропических низменностей или болотистых равнин бассейнов современных рек различных климатических областей. Быть может, при благоприятных геологических условиях болотистые таксодиевые леса Флориды могли бы через долгие тысячелетия дать пласты каменного угля. Даже теперешнее богатство лесов в Америке отчасти связано с этими таксодиевыми лесами, дающими на гектар массы древесины, неведомые для лесов наших широт⁶⁸². Возможными источниками залежей каменного угля могли бы явиться (если бы этому не препятствовал человек) и другие болотистые леса, типа Дисмального болота в штатах Виргинии и Северной Каролине⁶⁸³ или прибрежий озер, подобных Верхнему Кlamату в Орегоне⁶⁸⁴. Другое физико-географическое явление должно быть принято во внимание – скопление жизни в бассейнах великих рек, находящихся в девственном состоянии. Амазонка, Ориноко, Замбези, также Обь и Иртыш с их притоками

являют собой такие примеры с лесами их берегов, с большими заливными долинами и болотами. Эти реки, с их водой, богатой растворенными органическими веществами и растительными остатками, с тихим движением их вод, с озерами, через которые они медленно протекают, с их устьями и дельтами, дают нам представление о первичном зарождении каменноугольного бассейна. «Васьюганское море» Оби простирается на несколько тысяч квадратных километров⁶⁸⁵. Есть еще большие области низко лежащих прибрежных полос как на суше, так и на островах, области разливов в тропических и подтропических зонах, покрытые огромными болотистыми лесами.

Сейчас в Индии и в области островов Голландской Индии мы имеем примеры таких явлений⁶⁸⁶. Каменноугольные слои серии Coal Measures Англии, которые составляют ее основное богатство, являются метаморфизованными остатками таких лесов дельт больших рек⁶⁸⁷.

И каменные угли и лигниты, как и нефти и смолистые сланцы, являются продуктами изменений, идущих вне зеленой поверхности – в анаэробной среде. По-видимому, здесь прежде всего действуют водные растворы. На это указывают наблюдения Тэйлора, обратившего внимание на различие покрывающих месторождения углей пород. Когда их покрывают слои, дающие кислую среду, образуются торфы, когда среда богата Ca, Al, Si – лигниты, а когда богата Na, Al, Si (щелочная среда), – каменные угли. Это первое крупное обобщение, подвергающееся сейчас проверке⁶⁸⁸.

Иначе идет образование богхедов, битуминозных сланцев, нефтей. Оно тоже начинается в озерах и в других стоячих водоемах, в неглубоких пресных или солоноватых, богатых живым веществом, прибрежных, богатых жизнью частях моря. *Это живое вещество* очень отлично от того, которое господствует в водовместилищах, где происходит зарождение торфов или каменных углей. Это организмы планктона, одноклеточные водоросли, мелкие животные, споры. Они собираются благодаря взрывам размножения, подобным «цветениям» наших озер и прудов, цветениям морей, когда под влиянием «волн жизни» и чрезвычайной геохимической энергии этих организмов поверхность водовместилищ в течение короткого времени покрывается мриадами организмов, десятками, сотнями тысяч тонн одноклеточных, обыкновенно одного вида водорослей и других протофитов. Известны десятки видов различных организмов, дающих в наше время при различных условиях такие «цветения» водных поверхностей.

Богатый растительный планктон этих стоячих вод вызывает невероятный расцвет животной водной жизни. Такие «волны жизни» исчезают так же быстро, как и появляются. Организмы умирают, не будучи употребленными в пищу другими, их остатки собираются на дне – их вещество выходит в значительной части из цикла жизни. Это сапропели, богатые маслянистыми и азотистыми телами, неразрывно связанные с нефтями. И в настоящее время сапропели собираются в тысячах озер северного полушария, связанных в своем генезисе с историей последнего ледникового покрова, в тысячах озер Западной Сибири, всюду, где условия жизни благоприятствуют расцвету этих организмов⁶⁸⁹.

В черных реках тропиков иногда с почти стоячими водами, часто бывают условия, очень благоприятствующие медленному разложению умерших организмов, ибо эти воды, богатые растворимыми органическими веществами,

бедны аэробными микробами (подобно торфу). Органическое вещество их лишь медленно превращается в газообразные продукты, но они накапливают остатки жизни, принесенные со стороны⁶⁹⁰. Иногда остатки животных не играют здесь большой роли; воды содержат споры, принесенные ветром, грибы, являющиеся концентраторами азота.

Эти два различных процесса разложения живого вещества не всегда отделены друг от друга. Наоборот, они почти всегда идут одновременно. Если преобладают организмы, богатые производными лигнина, мы имеем условия, благоприятные для образования каменного угля, если же преобладают организмы сапропелей, то условия благоприятны для образования битумов и нефтей⁶⁹¹. Их скопления образуются в тех случаях, когда процессы идут в большом масштабе. Но нельзя оставить без внимания их выделения, сами по себе ничтожные, которые всюду непрерывно происходят вокруг нас, так как в земной коре существуют различные механизмы, позволяющие ничтожным рассеянным массам этих продуктов собираться и давать более значительные находжения.

Это главным образом процессы, идущие вне биосферы, в стратисфере, когда органогенные остатки жизни выходят из пределов земной поверхности.

Это процесс медленного, вначале биохимического, метаморфизма, дающий в геологическое время в конце концов чистый углерод и окись углерода. Но раньше чем перейти к этому конечному состоянию, каменные угли и битумы имеют очень длинную историю, существуют миллионы лет, находясь всегда в состоянии медленных превращений. Геологи, изучавшие большие месторождения нефти, мало-помалу пришли к аналогичным взглядам. Два больших научных учреждения – Геологическая съемка США (Geological Survey) в Вашингтоне и Геологический комитет в нашей стране – после работы, длившейся десятки лет, и углубленного независимого изучения самых больших находжений нефти пришли к началу XX в. к почти одинаковым заключениям относительно их генезиса. *Нефти, несомненно, являются осадочными, фреатическими, водными* (в значительной части пресноводного генезиса, но обычно связанного с жизнью моря) *минералами*; они находятся в определенных геологических формациях песчаников, песков, известняков или глин. Их большие скопления – миллионы тонн – известны, начиная с силура до плиоцена. Во всех их месторождениях находят либо породы, богатые остатками организмов, сапропелевые породы, либо какие-либо другие указания относительно прошлого существования больших «сгущений жизни», давших им начало. В условиях своего современного залегания нефти нередко перенесены геологическими процессами далеко от мест этих, когда-то былых, сгущений.

Таким образом, если самый механизм процесса недостаточно известен и если образование нефтяных находжений со многих точек зрения еще спорно, главный факт все же установлен: *нефти происходят из определенных живых организмов, из живого вещества – определенного химического состава, определяющего химическую структуру нефтей. Это фреатические тела, генезис которых имеет свое начало на земной поверхности. Нефти – не ювенильные минералы.*

6. Первичный геохимический круговорот углерода

Самый стойкий минерал углерода в земной коре, несомненно, самородный углерод. Однако возможно, что в еще более глубоких оболочках, как, например, в базальтовой, этот самородный углерод становится неустойчивым и частично переходит в металлические карбиды и, может быть, в окись углерода.

Образование самородного ювенильного углерода показывает, что для этого элемента способность химической деятельности понижается в термодинамических оболочках с увеличением давления и с повышением температуры.

Способность эта становится более интенсивной по мере приближения к земной поверхности. Поэтому количество его соединений увеличивается в верхних оболочках и достигает максимума в биосфере, где под влиянием живого вещества или энергии солнечного луча образуются миллионы его соединений. Их превращение в самородный углерод, в графит – медленное, геологически длительное – является самым характерным фактом первичного геохимического круговорота углерода.

Биосфера представляет оболочку жизни – область существования живого вещества. Весь ее углерод им захвачен. Все углеродистые соединения, находящиеся и образующиеся в ней, с ним каким-нибудь образом связаны. Все фреатические углеродистые минералы, попадающие в нее в результате геологических процессов, происходят в своей основе из живого вещества, представляют метаморфизованные продукты вадозных минералов, когда-то связанных с жизнью.

CO_2 – единственный ювенильный и фреатический минерал углерода, проникающий в большом количестве в биосферу.

Чисто ювенильное происхождение угольной кислоты может быть установлено лишь для части ее массы. Преобладающая ее часть даже в глубинах происходит из карбонатов. Карбонаты же всегда или почти всегда вадозные или фреатические минералы. Они лишь изредка, при особых условиях, выделяются из изверженных пород.

Важно отметить, что на земной поверхности существует большое количество химических процессов, связанных с синтезом угольной кислоты. Эти процессы находятся в очевидной связи с живым веществом, так как они все образуются под влиянием свободного кислорода.

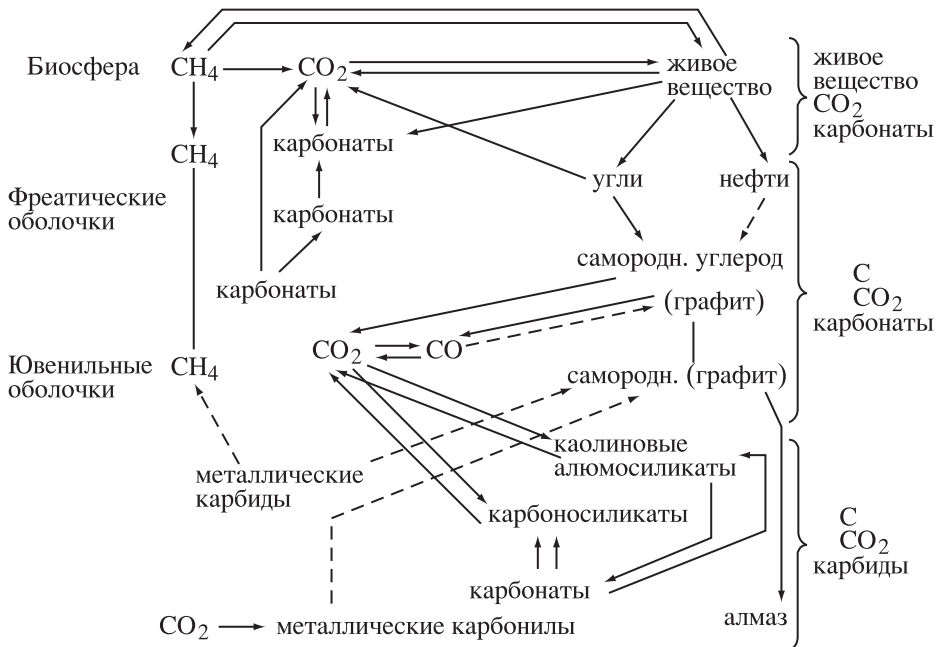
Свободный кислород окисляет углеродистую, даже графитовую, пыль⁶⁹³, большие количества угольной кислоты образуются в среде самого живого вещества под влиянием процессов дыхания⁶⁹⁴.

Углеводороды (главным образом метан), которые, несомненно, приходят из глубоких слоев земной коры, только отчасти ювенильного происхождения. Большая часть их массы образуется в вадозных областях: таковы газы болот (биохимический продукт). Другая создается в стратисфере, например газы, выделяющиеся в каменноугольных копиях.

Но такое объяснение едва ли приложимо целиком к газовым струям углеводородов, огромная масса которых непрерывно сейчас выделяется бурением и в меньшем количестве извека выделяется в природных условиях.

Часть их в значительной мере генетически связана с нефтяными месторождениями. Это газовая фаза нефтей. Другая должна быть увязана с рассе-

Таблица 11



янным органическим веществом осадочных пород, т.е. в значительной мере имеет сложное происхождение, выражаемое схемой:

Морская жизнь → морской ил → осадочные породы → газы

Переход в газы должен происходить в процессах биохимического и безжизненного изменения в бескислородной среде.

Но все же часть метана может быть связана с магматическими очагами и является составной частью глубоких подземных атмосфер состава $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4^{695}$.

Генезис этих атмосфер должен быть сложный, и пары воды и углеводороды могут быть разного происхождения.

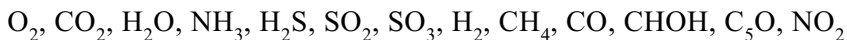
Первичный цикл углерода может быть в конце концов приблизительно представлен схемой табл. 11.

7. Земные газы и живое вещество

Самый важный факт в истории углерода – это образование живым веществом газообразных продуктов, главным образом CO_2 . Метан и окись углерода, им образуемые, очень редки в биосфере, так как они доходят до нее лишь в виде следов и превращаются в CO_2 .

Тесная генетическая связь между земными газами и живым веществом не ограничивается только созданием углекислоты. *Почти все вещество организмов создается из газов. Еще ярче эта связь выражена в факте, что все земные газы (исключая вулканические эманации) так или иначе связаны организмами с процессами жизни.*

И вместе с тем те же газы:



выделяются назад в атмосферу после смерти организмов, при их разрушении или в процессах жизни.

Самое важное явление в химической истории живого вещества – это его газообразный генезис и превращение его в газы после смерти. Несомненно, что больше 97–98% по весу всех атомов живого вещества извлекается из газов биосферы и, должно быть, меньшее количество, но в конце концов того же порядка, выделяется в виде газов после смерти организмов.

Несколько числовых данных позволяют лучше оценить это явление.

Огромная масса земного вещества приводится жизнью в течение года в движение; эта масса гораздо больше и значительнее, чем мы обыкновенно себе представляем. Вся масса земной коры, до 16 км, весит приблизительно $2 \cdot 10^{19}$ т; масса живого вещества не больше 0,1%; она отвечает приблизительно массе 10^{14} – 10^{15} т. Гораздо больше девяти десятых этой массы происходит из газов Земли. Организмы совершают огромную работу, вызывая этот биллионы лет длящийся круговорот газов. Работа эта еще больше, если принять во внимание, что организмы для поддержания своего существования в течение года передвигают массы газов, которые в несколько раз превышают вес атмосферы, т.е. $6 \cdot 10^{13}$ т.

В замечательном синтезе химической статистики живого вещества, данном Ж.Б. Дюма и Ж. Буссенго 90 лет назад, они правильно охарактеризовали мир организмов как «придаток к атмосфере». Они имели право это сказать ввиду того, что между живым веществом и земной атмосферой происходят непрерывные обмены и массы их соизмеримы.

«Подводя итоги изложенному нами, – говорит Дюма, заканчивая свои лекции⁶⁹⁶, – мы видим, что первичная атмосфера Земли подразделилась на три большие части: одна из них образует современный атмосферный воздух, вторая представлена растениями, третья – животными»... «Таким образом, все, что воздух дает растениям, растения уступают животным, животные же возвращают воздуху; вечный круг, в котором жизнь трепещет и выявляется, но где материя только меняет свое место. Косная материя воздуха, постепенно организуемая в растениях, без изменения начинает, наконец, функционировать в животных, является орудием мысли; затем, побежденная этим усилием и как бы разбитая, она возвращается в виде косной материи в великое вместилище, из которого вышла»...

Если мы в XX в. должны видоизменить некоторые мысли, здесь изложенные, основное положение остается неизменным. Живое вещество неразрывно связано с атмосферой; оно превращает атмосферные газы в коллоидальные тела, жидкие и твердые. Живое вещество – не только придаток атмосферы, но для нашей Земли оно имеет гораздо большее значение, ибо атмосфера нашей планеты, взятая в массе, а не в объеме, вероятно, меньше живого вещества, из нее по большей части происходящего.

Более углубленное изучение явления показывает, сверх того, что влияние живого вещества на миграцию атомов в земной коре, действующая на миграцию его геохимическая энергия может проявляться только в теснейшей связи с атмосферой⁶⁹⁷.

И, наконец, эмпирический анализ биогеохимических процессов, освобождаясь от миража космогонии, приводит к заключению, что *сама атмосфера Земли в ее главных газах – кислороде, азоте и углекислоте – есть создание жизни*⁶⁹⁸.

8. Живое вещество и геохимическая история углерода

Значение живого вещества в биосфере далеко заходит за пределы геохимической истории углерода.

Если углерод необходим для создания живого вещества, то последнее не становится благодаря этому углеродистым телом. Его функции в земной коре гораздо более сложны, и его свойства не являются только суммой свойств его составляющих органических соединений.

Очень распространенная несколько лет назад идея о том, что явления жизни можно объяснить существованием сложных углеродистых соединений – *живых белков*, бесповоротно опровергнута совокупностью эмпирических фактов геохимии, ибо ни белки, ни другие углеродистые соединения, ни протоплазма – их закономерная смесь – не могут дать представления о живом веществе. *Живое вещество – это совокупность всех организмов*. Его действия являются результатом всего его вещества целиком. Сказать, что проявления организмов в первую очередь сосредоточиваются в белках, а не в карбонатах, или в свободном атмосферном кислороде, ими производимом, – это одинаково противоречит действительности.

По существу живое вещество охватывает своим влиянием всю химию земной коры и направляет в ней, *почти для всех элементов*, их геохимическую историю. Очевидно, что в геохимической истории углерода перед нами открываются лишь некоторые проблемы, не дающие полного представления об огромном значении живой природы в истории нашей планеты.

Но геохимия углерода не может быть освоена вне явлений жизни. Я останавлиюсь здесь вкратце на четырех явлениях жизни, имеющих огромное геохимическое значение:

1) на распространении живого вещества на земной поверхности, 2) на его массе и химическом составе, 3) на его отношении к угольной кислоте и 4) на роли живого вещества в истории химических элементов.

9. Распространение живого вещества в биосфере и геохимическое значение размножения организмов

Распространение живого вещества на земной поверхности – одно из самых удивительных и исключительных его свойств, – является как бы отблеском его газообразного происхождения. Мы не видим ничего подобного этому явлению в косной материи, исключая газообразное ее состояние. Эта аналогия логически правильна, она связана, по-видимому, с тем, что в обоих случаях мы изучаем статистические явления; законы газов и размножение организмов имеют много общего.

Мы представляем себе распространение газообразных масс, их упругость, как результат беспорядочных самопроизвольных движений их молекул, могущих быть остановленными внешней силой, превосходящей совокупную силу движения множества этих телец. Если бы этой внешней силы не существовало, через некоторое время газы наполнили бы все данное пространство.

То же самое явление наблюдается в живой природе, в совокупностях организмов. Если бы не существовало непреодолимых препятствий, живое вещество наполнило бы через известное время самопроизвольным движением своих «молекул» – неделимых – все данное пространство. А при существовании препятствий живое вещество производит давление, аналогичное давлению газов.

Есть характерная особенность в этом давлении, связанная с особым состоянием неделимых, строящих живое вещество, лишь отчасти аналогичных молекулам газов. Давление живого вещества выражается не только *в их движении*, но и в свойстве их поколений изменяться, отсутствующем в косной материи, – в *приспособляемости организмов*.

В продолжение геологического времени живое вещество медленно приспособляется, – делает усилия и часто с успехом преодолевает препятствия своему распространению, само соответственно изменяясь.

Существует другое, очень определенное и столь же важное различие между массами газов и массами живых веществ. Количество молекул для данной массы газа неизменно, тогда как количество организмов для живого вещества изменчиво, и «давление» живого вещества может оставаться неизменным в данном пространстве, несмотря на увеличение *внешнего* давления (внешних препятствий). Это «давление» организмов есть функция воспроизведения – размножения, характерного свойства живого вещества, которое для нас, как это хорошо выразил Д. Гальдан⁶⁹⁹, «не проблема, а аксиома». Масса живого вещества в данном объеме может расти до известного предела и соответственно растет и его «давление». Мы имеем здесь некоторую аналогию созданию, рождению газообразных тел при радиоактивном распаде элементов.

К сожалению, эта область знания, значение которой, очевидное с давних пор, не возбуждает никаких сомнений, находится в своем научном изучении в начальной стадии развития.

Несмотря на это, целые поколения ученых оставили здесь следы своих мыслей. Изучая историю развития научных идей, мы находим выражения глубоких и разнообразных представлений, относящихся к распространению жизни везде, к захвату ею всей поверхности планеты. Обычно эти мысли еще не облечены в конкретную научную форму, но находятся в состоянии смутных интимных чувств. Они, несомненно, составляют основу понимания природы – «чувства» природы – уже для нескольких поколений натуралистов. Человек лишь постепенно понял мировое распространение жизни на земной поверхности. Только в конце XVIII в., – когда великие исследования лика Земли, возобновленные с такой энергией в эпоху Возрождения, привели к нашему современному представлению о мире, – поняли, что жизнь находится всюду на Земле. Всюдность жизни есть эмпирическое обобщение, не подлежащее никакому другому доказательству. Объяснения ей мы дать не можем, так как всякое объяснение неизбежно приводит к утверждению, что она является неизбежным проявлением основных свойств живого организма – его размножения. Всюдность можно свести к энергетике организма, но это не меняет сути дела⁷⁰⁰.

В действительности сознание такого свойства живых организмов представляет реальную, хотя и не высказываемую основу всех наших биологических концепций.

В конце XVII в. смогли впервые наблюдать до тех пор человеческому глазу невидимую жизнь – жизнь микроскопических существ. Это открытие А. Ван-Левенгука (1632–1723) произвело тогда в науке глубочайшее впечатление. Оно дало новый импульс идее о повсюдности жизни⁷⁰¹.

Но лишь XIX в. позволил нам глубже постигнуть ее всеобщность. Открытие жизни в морских глубинах дало понятие об ее количестве. Изучение микробов удивительным образом углубило старые представления микроскопистов и еще более старые интуиции эмпириков – врачей и геологов.

Я думаю, что не смогу дать лучше почувствовать идею о распространении и о всеобщности жизни, как приведя подлинные слова трех великих натуралистов XIX в., высказанные еще задолго до открытия мира микробов и жизни в глубинах океана. Они выразили независимо друг от друга и почти одновременно, с большой глубиной, мысль о повсюдности жизни, эту столь плодотворную идею о живой природе, как об основной реальности космоса. Эти три великих натуралиста излагали свои мысли вне стен лабораторий и институтов, среди тишины природы, вдали от людей.

Первый из них, немецкий ученый Александр фон Гумбольдт, писал в новом (1826) издании своих «Картин природы», после открытия Эренбергом повсюдности микроскопической (не микробной) жизни: «Когда человек вопрошает природу со свойственным ему острым любопытством или в своем воображении измеряет широкие пространства органического творения, самое могучее и глубокое из всех испытываемых им волнений – это чувство, пробуждаемое в нем полнотой жизни, повсеместно развитой...»⁷⁰². «Всюду, куда наблюдатель ни бросит свой взгляд, он видит жизнь или зародыш, готовый ее воспринять»⁷⁰³.

Другой ученый, русский и немец, наш академик, великий натуралист и мыслитель К.М. фон Бэр, человек лаборатории и микроскопа, в 1838 г. впервые увидевший девственную полярную природу Новой Земли, писал: «На какой бы точке поверхности планеты мы ни обитали и куда бы ни бросили взоры, мы видим распространение органической жизни всюду, куда человек может проникнуть. И если до сих пор не удавалось достигнуть полюсов, наблюдения, сделанные в высоких широтах, до каких только возможно было дойти, позволяют нам с уверенностью утверждать, что и на полюсах мы не найдем пределов жизни, отделяющих ее от царства вечной смерти»⁷⁰⁴.

И почти в то же время, в 1833 г., третий ученый, Ч. Дарвин, отметил в своем дневнике в Южной Америке на берегу соленого озера близ Эль-Кармена: «Да, несомненно можно утверждать, что все страны света доступны для жизни. Озера с пресной водой, подземные озера, скрытые в недрах вулканических гор, источники горячих минеральных вод, глубины океана, верхние области атмосферы, поверхность самих вечных снегов, – всюду мы находим организованные существа»⁷⁰⁵.

Мы выражаем эту повсюдность, распространенность жизни именем, данным Е. Зюссом верхней земной оболочке: «биосфера», сфера жизни⁷⁰⁶.

Распространенность жизни является следствием двух, прямо не связанных явлений: 1) движения отдельных «неделимых» элементов живого вещества – организмов; это автономное движение, врожденное свойство организма, и 2) глубочайшей тайны жизни: размножения организмов, увеличения и обновления массы живого вещества.

Не углубляясь в этот вопрос (что я делаю в другом месте), я хочу только отметить некоторые геохимические последствия размножения и движения, совершаемого этим путем организмами в биосфере.

Вся земная поверхность, благодаря размножению организмов, покрыта тонким подвижным слоем живого вещества. В химическом отношении этот слой живого вещества состоит из закономерной смеси бесчисленного количества тел, составленной из автономных неделимых, между которыми существует энергичный химический обмен. В этом живом веществе преобладают два газа – кислород и угольная кислота – и вода, белки, углеводы, жиры. Во многих случаях в нем находятся большие количества входящих в неделимые, проникнутых органическим веществом опалов, карбонатов, фосфорно-кислого кальция. Часто, но не всегда, преобладают органические соединения; количество воды колеблется между 60 и 90%. Это живое вещество образует обыкновенно тонкий слой; оно наполняет все водовместилища и встречается во всей толще океана. Океаны являются самыми богатыми скоплениями живого вещества: последнее распределено в нем очень неравномерно, но, однако, находится всюду. Практически можно считать слой живого вещества непрерывной земной оболочкой ⁷⁰⁷.

Очень характерно, что это вещество распылено до степени, превосходящей все земные механические и химические распыления. Я уже указывал на значение этого явления для рассеяния углерода и для химической активности мельчайших пылинок вещества, остающихся после смерти микроскопических организмов.

Но это крайнее распыление является лишь следствием стремления живого вещества к повсюдности, ибо размножение живого вещества, увеличение его массы пропорционально его поверхности. Это увеличение массы является отчасти результатом газового обмена, отчасти обмена жидкостей, реже твердых веществ. *Этот обмен всегда совершается через поверхность тела организма.* Увеличение поверхности организма всегда соответствует усилению обмена его вещества с окружающей его средой, увеличению быстроты «более или менее быстрых вихрей» жизни. Все строение живого вещества определяется силой его размножения, им же объясняются мельчайшие размеры микробов и ультрамикробов, сложное клеточное строение организмов ⁷⁰⁸.

Поверхность маленьких тел какой-либо массы материи всегда гораздо больше поверхности той же массы, образующей одно большое тело тождественной формы. Распадение живого вещества на более мелкие организмы может быть до некоторой степени рассматриваемо как механизм, который, увеличивая площадь живого вещества, усиливает его обмен и благоприятствует его распространению по всей земной поверхности.

Как раз наиболее мелкие организмы распространяются с удивительной быстротой. Воспроизведение организмов неизбежно связано с образованием определенных сложных соединений, строящих тело организма. Синтез этих соединений совершается с быстротой, неведомой нашим лабораториям и водам.

Быстрое размножение организмов, особенно микроскопических, возбуждало уже внимание ученых XVIII в. и даже XVII в. Уже К. Линней интересовался этими вопросами. Он и другие установили, что одна особь *Musca carnaria* – мясной мухи – со своим потомством могла бы в немного дней

уничтожить до костей трупы лошади или льва. Эти исчисления и связанные с ними идеи Линнея⁷⁰⁹ не получили должного внимания вплоть до нашего времени⁷¹⁰.

Размножение (воспроизведение) живых существ, интересующее биологов с физиологической точки зрения, есть по существу явление геохимическое, так как оно имеет огромное влияние на количество живого вещества, существующего в биосфере, и управляет всем жизненным циклом химических элементов. Оно имеет в земной коре еще большее значение, так как живое вещество представляет очаг «активной» энергии. Оно в конце концов приводит в ней в движение не менее значительные массы материи, чем другие процессы окружающей нас природы, как, например, осадки водных бассейнов, отложения рек или ветра, ледниковых покровов. Это основное биогеохимическое проявление биосферы⁷¹¹.

Рост геохимии задержан отсутствием биологических фактов, научно установленных, относящихся к этому явлению.

Обычно в биологии эти факты собираются, между прочим, как простые примеры быстроты или интенсивности воспроизведения; во многих случаях ими пользуются лишь для иллюстрации мысли о значении размножения организмов, говорят о нем как о великом природном явлении, обычно нашим умом не сознаваемом. В геохимии нельзя ограничиваться таким подходом к этому явлению. Оно имеет слишком большое значение в миграции атомов в земной коре, роль его слишком велика в геохимических процессах. Не имея возможности останавливаться здесь на этом явлении, я приведу лишь несколько конкретных примеров, уясняющих ту силу, какую размножение представляет в земных пределах.

В начале XIX в. К. Эренберг⁷¹² дал картину поразительной силы воспроизведения диатомовых, тех кремнеземных организмов, ежегодно закономерно на огромных просторах нацело составляющих морской планктон, огромное значение которых в истории кремния было уже указано. Эренберг доказал, что одна диатомея, разделяясь на части, может, если не встретит к тому препятствий, в восемь дней дать массу материи, равную объему нашей планеты, а в течение следующего часа может удвоить эту массу.

Мелкая обычная инфузория (туфелька – *Paramecium*) может в течение пяти лет дать массу протоплазмы, объем которой был бы в 104 раза больше объема Земли⁷¹³.

Мир микробов, неведомых К. Эренбергу, являет еще более разительные примеры. Одна-единственная бактерия в благоприятной ее росту питательной среде может в один день дать количество неделимых, превышающее 10^{25} , т.е. септиллионы особей: остается микроскопический след от ее первичной материи, вокруг которого образуются или концентрируются в течение этих часов массы того же химического вещества, составленные из сложнейших органических соединений.

Согласно Ф. Кону⁷¹⁴, бактерия может в течение четырех с половиной суток дать потомство в 10^{36} индивидуумов, которое способно было бы заполнить океан и вес которых, очевидно, превысит вес последнего, так как удельный вес бактерии, живущей в соленой воде, сколько можно судить, немного больше удельного веса морской воды. Это значит, что в трое суток живая пылинка сложнейшего химического состава весом в несколько триллионных

или сотнебиллионных грамма (10^{-11} до 10^{-10}) дает массу все растущего вещества того же сложнейшего состава весом больше $1,4 \cdot 10^{17}$ т, т.е. в несколько тысяч раз превосходящим вес всех организмов, находящихся в каждый данный момент в биосфере.

Это еще не крайний предел быстроты создания вещества геохимической энергией живых организмов, невероятного вихря миграций элементов, которые они могут вызвать. Амплитуда возможных колебаний очень велика. Если бактерия холеры может покрыть сплошным покровом поверхность планеты в одни с четвертью суток, то наиболее медленно размножающийся организм суши – индийский слон – сделает это в 3000–3500 лет; скорость передачи геохимической энергии жизни для бактерии холеры равна приблизительно 33 000 см/сек – близка к скорости звуковых волн в воздухе; для слона она будет около 10^{-2} см/сек⁷¹⁵. В безмерности геологического деления земной жизни геохимический эффект обеих морфологических форм – слона и бактерии – окажется, однако, в конце концов, по существу одним и тем же. Самый медленно размножающийся организм в биосфере будет являться огромной меняющей окружающую среду силой, как и самый быстрый.

Эти числа дают понятие о потенциальной возможности изменения геохимических процессов, заложенных в организмах. Она проявляется в окружающей природе реально в меньшей степени, не достигая предела; но, однако, порядок явлений от этого резко не меняется.

Но временами мы видим ее проявление в полном размахе. Можно сказать, мы наблюдаем эти явления ежедневно кругом нас, не сознавая их величия. Это «волны жизни», согласно прекрасному старинному образу, недавно вновь внесенному в науку В. Гедсоном⁷¹⁶. Это внезапные взрывы жизни. Иногда в течение нескольких дней, нескольких часов мы видим, как образуются мириады живых существ, водорослей, насекомых, пауков, мелких позвоночных и других животных. Через очень короткое время при условиях, благоприятных для жизни, живое вещество prepares на наших глазах огромное количество белков, жиров, углеводов. Так, в Адриатическом море наблюдается иногда явление, которое итальянцы называют «mare sporco», огромное внезапное размножение диатомей, дающее в результате скопления диатомей, бедных кремнеземом. Эти диатомеи воспроизводятся с такой быстротой, что равновесие кремния, растворенного в морской воде, не имеет времени восстановиться. Образуются их скопления, покрывающие поверхность моря слоем в несколько метров мощности: через несколько дней такого размножения они оседают на дно в виде студнеобразных масс, быстро поедаемых или разлагающихся. Нарушенное равновесие природы быстро вновь восстанавливается⁷¹⁷. Эти же явления можно наблюдать в еще большем масштабе в планктоне океана и в его береговых «сгущениях жизни». Планктон покрывает здесь просторы, не осуществимые в море или на суше. Эти явления проявляются вместе с тем на нашей планете непрерывно. Если они замирают в одном месте, то они разворачиваются вновь в каком-нибудь другом⁷¹⁸.

Те же явления наблюдаются на каждом шагу и на суше; таково, например, «цветение» озер, рек, болот, прудов. Растения, подобные ряскам (*Lemna*), водоросли и одноклеточные животные и другие организмы внезапно покрывают поверхность воды более или менее непрерывным покровом; они возобновляются периодически, быстро создавая огромные количества органи-

ческих соединений, но равновесие вновь быстро восстанавливается, и они бесследно разрушаются вновь, входя в жизненный цикл. В случае, когда разрушение не идет до конца, они могут, как мы видели, давать начало залежам углей или нефтей.

Само явление вполне отвечает тем огромным потенциальным силам, числовое выражение которых я давал раньше.

Роль в экономии природы этих явлений огромна⁷¹⁹. Эти взрывы жизни имеют только определенное бытие – они краткосрочны. Вскоре равновесие восстанавливается, живая природа принимает обычный облик.

Нет мгновения, когда бы это явление не проявилось во многих местах нашей планеты. Это поистине «волны жизни», всегда существующие и ярко выявляющие механическую черту явления. Его существование, очевидно, связано с самим строением живого вещества.

И все же оно почти не привлекает внимания ученых нашего века. К нему не раз обращалась научная мысль, когда в науке царили идеи о гармонии и об экономии природы. Мне кажется, что наш великий натуралист К.Е. фон Бэр в последний раз, 60 лет назад, подходил к этому явлению во всей его широте, как к великому отзвуку планеты⁷²⁰.

10. Количество углерода в живом веществе

Геохимический эффект размножения может быть количественно выявлен образованием живого вещества, его массой на определенной площади биосферы.

Это количество определяется зелеными *растениями*, которые одни обладают способностью захватывать лучистую энергию Солнца.

Количество растительной массы на определенном пространстве ограничено. Можно составить себе представление о порядке его величины, изучая урожаи наших культур. Так, например, максимальный урожай хлебов в Англии может давать больше 30 т сухой органической материи на гектар и на жатву. Но это исключительный пример⁷²¹. В *общем* «при лучших условиях и лучших культурах», согласно Дюкло⁷²², урожай не превышает 15 т на гектар.

В тропических странах это количество, несомненно, гораздо значительнее. Для плантаций бананов уже давно достигнут урожай до 50 т сухого органического вещества на гектар, не считая веса ветвей и листьев этих *Musa-seae*⁷²³.

Но, по-видимому, мы и здесь еще далеки от достижения предельного плодородия почвы. Маниок – *Manihot utilisissima* Pohe из семейства Euphorbiceae дает нам еще большие количества продуктов, до 250 т свежих клубеньков на гектар, не считая воздушных частей растения⁷²⁴. Скопления мхов и лишайев сырых тундр арктических и подарктических стран, так же как северные сырые луга, дают, по-видимому, не меньшие количества живого вещества, вероятно, большие, чем урожаи наших стран⁷²⁵.

Леса наших широт дают на гектар ежегодный прирост древесины и листья до 7,5 т⁷²⁶. В тропических лесах масса живого вещества на гектар должна быть еще больше.

Эти числа соответствуют массам углерода, равняющимся от 6–7 до 50–60 т на гектар. Как бы эти числа ни казались нам высоки, они для полного учета, несомненно, дают лишь минимальные пределы.

Они никогда не отвечают всему собираемому живым веществом углероду на гектар; они являют лишь полезную человеку часть.

Человек никогда не интересуется все живым веществом почвы. Так, для злаков не принимают во внимание их корней; следовало бы в последнем случае удвоить общую органическую массу. Никогда не принимают во внимание мир микробов и животных почв и подпочв. Оставляемое им без внимания количество жизни наверное не меньше органического вещества, которым человек пользуется для своих нужд; оно по крайней мере того же порядка, вероятно, гораздо большего⁷²⁷.

Сборы с полей нашего климата не соответствуют органическим массам, образующимся в тропических и субтропических странах, в наших торфяных болотах, в болотистых лесах тропиков, в сырых прериях субарктических стран. К тому же значительная часть углерода концентрируется всюду в *животном царстве*, особенно в царстве членистоногих.

Уже давно стало очевидным, что живое вещество, содержащее по крайней мере 60% легко выделяемой воды, концентрируется в областях земли пропорционально ее количеству.

Максимальный расцвет жизни проявляется в водах гидросферы. Существуют два источника образования исходной массы живого вещества: во-первых, планктон поверхности моря, по большей части микроскопический, зоопланктон и фитопланктон, и, во-вторых, растительность водорослей, зостер и других водяных растений в бентосе и в некоторых частях океанической поверхности – в прибрежных и в саргассовых сгущениях жизни. На зеленом растительном субстрате зиждется вся жизнь моря. В океане преобладают богатые азотом животные организмы. Они резко господствуют не только по разнообразию форм, но, по-видимому, и по их количеству, по весу.

Весь углерод морской жизни в конце концов получается из зеленого живого вещества, почти исключительно из растений⁷²⁸. В силу интенсивного своего метаболизма, быстроты размножения и взаимного поедания морские животные до конца используют один и тот же органический запас углерода, извлекаемый растениями из воздуха.

В гидросфере жизнь существует в жидком слое, средняя мощность которого равна 3,8 км, между тем как на суше этот слой не превышает нескольких метров. Отсюда следует (принимая во внимание, что океан занимает поверхность в 2,4 раза большую, чем суша), что большая часть массы животного и растительного углерода сконцентрирована в океане. Несомненно, что он там не распределен равномерно. Явление, наблюдаемое и на суше – концентрация живых организмов в определенных ее слоях (в почве и около нее), – еще ярче проявляется в океане и в других водных вместилищах жизни.

Наряду с областями высокой концентрации жизни, в которых интенсивно идут геохимические процессы, можно здесь различить и такие бедные жизнью области, где ее влияние замирает. Мы можем выделить в океанических водах две *пленки жизни*: *планктонную* – в 50–60 м мощностью⁷²⁹ на поверхности и вблизи поверхности и *донную*, мощность которой иногда значительно больше. Мы должны отличать в океанах еще два других вида «сгущения жизни»: *саргассовое* сгущение на поверхности глубоких вод и на границе суши и моря – у берегов или над мелями – и тому подобные *прибрежные концентрации жизни*.

Такое распределение жизни представляет неизменную картину гидросферы (и водных вместилищ суши), существовавшую во все геологические периоды. Это – геологически вечные формы структуры земной коры, распределения на ней геохимической энергии жизни и вызванной ею своеобразной миграции элементов⁷³⁰.

Количественное определение планктона, начатое В. Генсеном⁷³¹ более 40 лет назад, обнаруживает в нем все большие и большие количества организованных существ, по мере улучшения методов исследования.

Более новые определения Е. Аллена⁷³² указывают для планктона Атлантического океана более 464 600 мельчайших организмов на литр, не считая бактерий и нанопланктона.

Определение одного фитопланктона, не считая микропланктона и животного планктона, который превосходит его богатством жизни, ежегодно дает для северного Атлантического океана наших широт от 10 до 15 т сухой органической материи на гектар⁷³³. Согласно Петерсену, органическое вещество в виде плавающих растений (например, *Zostera*) и их обломков соответствует по весу $4,1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-20}\%$ массы морской воды в этих наиболее богатых жизнью ее концентрациях⁷³⁴.

Чтобы сравнить ее с производительностью почвы, можно выразить общее количество живого вещества гидросферы, исчислив его на гектар. Оказывается, что количество видимой жизни в гидросфере немного больше количества ее в богатых жизнью участках суши.

Наибольшие урожаи суши и наибольшие урожаи водных вместилищ дают на гектар близкие количества сухого органического вещества, хотя мы в обоих случаях имеем резко разные по мощности слои планеты.

Толща вещества, отвечающая гектару моря, достигает в среднем несколько километров. Мощность соответствующего слоя жизни на суше в пределе, например в лесах, может иногда достигнуть сотни и больше метров. Обычно она исчисляется немногими десятками метров, метрами или достигает метра. То, что урожаи зеленых растений суши и зеленых растений и животных моря дают близкие цифры, если их отнести на гектар, вероятно, связано с тем, что живое вещество в конце концов является созданием лучистой энергии Солнца, т.е. зависит от поверхности им освещенной площади, одинаковой и для суши и для моря⁷³⁵.

Вопрос этот имеет огромный теоретический интерес и теснейшим образом связан со всем геохимическим режимом планеты. Современное состояние науки позволяет нам лишь вскользь его затронуть.

Остановимся на некоторых его проявлениях.

Для животных морского дна, бентоса, морей Дании П. Бойсен-Иенсен⁷³⁶ определил ежегодный урожай живого вещества. Урожай колеблется в разные годы от 42,1 до 77,1 г углерода на 1 м². Это соответствует приблизительно 206,3–377,8 кг углерода на гектар. К тому же Бойсен-Иенсен принимал в расчет лишь бентос и оставлял без внимания планктон, микробы, движущихся животных. Бентос, который он изучал, жил за счет *Zostera* и ее остатков. *Zostera* давала 12 т сухой органической материи в год на гектар⁷³⁷. Животный мир питается ее остатками и ее живым веществом, не успевающим достигнуть зрелого возраста. Создается равновесие – животные, в значительной

мере плавающие рыбы, поедают zostеру, которая своим ростом быстро покрывает потерю от поедания.

К сожалению, мы не можем дать точных чисел всего количества живого вещества в биосфере и углерода, в нем заключающегося. Мы можем приблизительно *указать* порядок отвечающих ему величин. Но такое несовершенное приближение предпочтительнее полного неведения.

Очевидно, что количество углерода, связанное с жизнью, ограничено и что количество его в общем по сравнению со всей массой углерода, находящегося в коре, невелико. Как мы видели, масса эта близка к $1 \cdot 10^{17}$ т, считая весь углерод земной коры до 15–20 км равным 0,5%. Это число не максимальное и, мне кажется, при более точном подсчете газов, рассеянного органического вещества и углерода массивных пород должно быть увеличено. Возможно, что оно заходит за предел 0,5–0,6%.

Вся масса живого вещества едва ли много превышает 0,1% земной коры, т.е. $2 \cdot 10^{16}$ т; она, наверное, меньше, ибо, предполагая 100 т сухого органического вещества, отвечающего живым организмам на гектар, мы получим $5,1 \cdot 10^{12}$ т на всю биосферу. Едва ли все живое вещество, принимая во внимание всех животных, микробов почв и грязей, сильно изменит порядок этой цифры. Вероятно, она отвечает величине $n \cdot 10^{13}$ т живого вещества; тогда как числа порядка 10^{14} будут отвечать предельным возможным его величинам. Для углерода живого вещества среднее его количество не может превысить 7%⁷³⁸, вероятно же значительно меньше, имея в виду водные организмы⁷³⁹. Отсюда следует, что количество углерода, захваченного живым веществом, не может превышать $n \cdot 10^{13}$ – 10^{14} т, но, вероятно, меньше этой цифры. Оно, следовательно, соответствует нескольким тысячным долям общей массы земного углерода.

Но в действительности его значение несравненно больше. Живое вещество представляет динамическое равновесие атомов, их масса находится в энергичном движении – в миграции; часть атомов углерода выделяется из организма и немедленно же заменяется другими его атомами.

Тысячные доли не дают представления о значении углерода живого вещества. Значение его атомов в природе гораздо большее. В течение короткого времени, например одного года, живое вещество приводит в движение массы углерода, вероятно, того же порядка, как вся масса земного углерода.

Факт, отмеченный нами в истории кремния и кислорода, повторяется и здесь. Это, конечно, не значит, чтобы действительно все атомы углерода реально проходили через живое вещество. Часть атомов непрерывно находится в живом веществе, немедленно возвращаясь в него, если почему бы то ни было она его оставляет. Лишь небольшая их часть надолго, иногда на миллионы лет (например, в нефтях, углях, известняках и т.д.), уходит из живого вещества.

Некоторые исследователи другим путем получают меньшие цифры для всего количества живого вещества, постоянно находящегося на нашей планете⁷⁴⁰. Однако разница не так велика. Более вероятные из наименьших определений дают для земного вещества суши $n \cdot 10^{11}$, быть может, $n \cdot 10^{10}$ т⁷⁴¹.

11. Постоянство массы живого вещества

Точное определение массы углерода в живом веществе и массы живого вещества имеет большое значение и по другим соображениям, кроме его влияния на геохимические процессы.

Очевидно, всякое значительное изменение массы или состава этого живого вещества должно получить яркое отражение в истории химических элементов, в составе косной материи, среды жизни организмов.

Но происходит ли и может ли такое изменение происходить?

Изучая историю развития Земли, мы наталкиваемся на факт огромной важности, последствия которого обыкновенно не замечаются: факт *постоянного химического облика* земной коры в течение всего геологического времени. Совершенно несомненно, что минералы, образующиеся в течение геологического времени, всегда одинаковы. Всюду и всегда, не только со времени кембрийской эры, но и со времени архейских эр, образуются те же минералы; нет никакого изменения. Не только нет изменения в самих минералах, но и их парагенезис остается тот же, и их взаимные количества во все времена кажутся тождественными.

Отсюда необходимо заключить, что геохимические явления не изменились заметным образом со времени архейских эр.

Из этого также следует, что средние количества и состав живого вещества оставались приблизительно одинаковыми в течение всего этого непостижимого по длительности времени. Иначе ввиду значения организмов в геохимической истории всех химических элементов ни минералы, ни их соединения не могли бы оставаться все время тождественными.

Таким образом, количество живого вещества, по-видимому, является планетной константой со времени архейской эпохи, т.е. за все дление геологического времени.

В тех сложных динамических равновесиях, какие мы видим в биосфере, говоря о *постоянстве* явления, очевидно, отнюдь нельзя считать, что данное явление не меняется в своем числовом значении. Можно только утверждать, что *пределы колебаний* не меняются. Мы привыкли к такой форме постоянства в составе воздуха или в солевом составе океана. Их постоянство, т.е. неизменность пределов колебаний, указывает, что биосфера находится в *очень устойчивом равновесии*.

Мы привыкли к устойчивости состава воздуха, солевого состава океана в пределах исторического времени, но эта устойчивость должна указывать нам, что мы имеем дело с таким явлением, изменение которого не может происходить без разрушения очень глубоких черт природы.

Сейчас можно ставить только как подлежащую проверке очень вероятную гипотезу, что все эти постоянные пределы колебаний *геологически вечны*, т.е. неизменны в геологическом времени, составляют основные черты структуры биосферы, т.е. планеты⁷⁴². Противоречий этой гипотезе я сейчас в известных мне фактах не вижу.

Интересно отметить, что здесь мы возвращаемся в геохимии в новой форме к старым идеям, почти забытым в биологии, однако имеющим в ее прошлом очень интересную историю. Эти старые биологические идеи должны будут возродиться, ибо очевидно, что указанное постоянство массы живого

вещества имеет значение не только с точки зрения геохимии, но в неменьшей степени и с точки зрения биологии.

Бюффон⁷⁴³ первый ясно поставил в биологии вопрос о количестве «жизни», как тогда выражались, существующей на нашей планете. Он думал, что количество это неизменно, что живые вещества образуются из частиц, органических «молекул», отличных по своей природе от частиц косной материи. Эти органические «молекулы», согласно его мнению, бессмертны и неизменны. После смерти организма они вступают в другие организмы и, таким образом, находятся в движении от начала вечности. Эти смелые представления сходны с очень древними представлениями индусской мысли. Едва ли можно предполагать их непосредственное заимствование Бюффоном, так как работа его началась раньше ознакомления с ними европейского Запада. Генезис этих представлений Бюффона сложен и недостаточно выяснен. Это, несомненно, очень древние идеи, возродившиеся в новой форме⁷⁴⁴. Их можно ясно проследить до XVII в., но мы находим их следы в философской и научной атмосфере эпохи Возрождения. Их реальные корни, однако, надо искать в древних философских и религиозных представлениях Азии.

Из построений Бюффона логически следует, что количество органического вещества, т.е. вещества всех тел организмов на нашей Земле, в биосфере, соответствующее массе вечных органических «молекул», постоянно.

Эти идеи Бюффона никогда не были забыты; они, однако, являли собой течение научной мысли, оставшееся в стороне от основного ее движения.

Мы наблюдаем их возрождение в новых формах у натуралистов и философов XIX в.⁷⁴⁵: у Л. Окена, Е. Снядецкого, П. Флуранса, К.М. фон Бэра, Л. Агассица, В. Прейера, Э. фон Гартмана, А. Брандта и др. Немецкий физиолог В. Прейер⁷⁴⁶ старался в конце века даже углубить эту идею и ввести ее в науку; ему это не удалось. В общем предполагали, что количество живого вещества, т.е. жизни – как бы запас жизни – остается неизменным в течение геологического времени.

К.М. фон Бэр, однако, допускал возможность его увеличения с течением времени⁷⁴⁷.

Эти полузабытые теории получают в нашу эпоху новый интерес. Количественное изучение явлений жизни приобрело сейчас настолько большое значение, что благодаря ему в значительной степени изменяются недавно еще не подвергавшиеся сомнению идеи, созданные в эпоху господства работы чисто качественной – морфологической. Эти старинные идеи нашли в нашу эпоху благоприятную почву. Их время пришло.

Постоянство количества живого вещества на Земле – постоянство предела его колебаний – есть эмпирический факт и необходимое следствие из всей совокупности геохимических фактов.

12. Химическое строение живого вещества

Эти явления имеют еще другое следствие. *Не только количество, но и средний химический состав живого вещества должен быть неизменным не только в историческое, но и в геологическое время.*

С геохимической точки зрения это постоянство еще более несомненно, чем постоянство количества живого вещества, ибо каждое химическое из-

менение живого вещества должно было бы проявиться в образовании новых минералов или в увеличении и уменьшении их количества.

Между тем во всей геологической истории минералы всегда остаются теми же самыми. И если количество их меняется, то это изменение колеблется около среднего числа. Часто эти изменения связаны с живым веществом. Так, например, периоды усиленного образования каменного угля повторялись несколько раз в течение геологического времени. Тот же факт известен для минералов, совершенно не зависящих от жизни; так, например, появление нескольких ледяных периодов в течение геологического времени отвечало увеличению количества льда. Нам известно также несколько повторных проникновений в биосферу и стратисферу самородного золота или окиси олова (касситерита) и т.д.

Эти периодические изменения в количестве отдельных минералов, очевидно, зависят от каких-то причин иного рода, чем те, которые определяют изменения в явлениях жизни.

Мы должны усматривать в них периодические колебания физико-географических соотношений, которые связаны с явлениями, разыгрывающимися в глубинах *земной коры*, едва ли *планеты*, или с колебаниями в движении магматических очагов, которые, со своей стороны, связаны с орогеническими явлениями и с ходом радиоактивных процессов. Такие периодические колебания и химического состава живого вещества и его количества весьма вероятны, так как общие причины, сейчас указанные, должны отражаться и на них.

Но эти колебания сейчас нами не отмечаются прежде всего потому, что не создается еще постоянство среднего состава и среднего количества живого вещества, которое должно им предшествовать в нашем научном понимании.

В связи с этим должна быть прежде всего отмечена и учтена неизменность всех форм земной косной материи, всех самых разнообразных природных химических соединений – минералов, связанных своим генезисом с живым веществом. Это явление, наблюдаемое в течение всего геологического времени, т.е. геологически вечное. Эта неизменность может иметь место лишь при постоянстве химического состава живого вещества и его очень определенного химического строения, остающегося в среднем без изменения в течение всего геологического времени. В этой области выводы геохимии находятся на первый взгляд в противоречии с данными биологических наук и в частности палеонтологии.

Наиболее ярким эмпирическим обобщением, господствующим над всеми нашими представлениями о земном мире, является непрестанное и правильное изменение *морфологической* структуры живого вещества – эволюция видов⁷⁴⁸. Идея эволюции органического мира представляет одно из величайших достижений человеческой мысли прошлого века. Очевидно, что морфологическое изменение должно быть тесно связано с изменением химическим, ибо форма организма, так же как форма всякого физического тела, обуславливается прежде всего его внутренним химическим строением. Эти два факта – морфологическая эволюция живого мира в течение геологического времени, связанная при каждом изменении с химическим изменением, и неизменность его среднего химического состава в тех же пределах – есть твердо установленные эмпирические положения. Их кажущееся противоречие требует объ-

яснения. Можно как вероятную гипотезу допустить, что *химическое изменение*, необходимо сопутствующее каждому *морфологическому изменению, образованию вида, расы и т.д., совершается в химически неизменных рамках разнородного живого вещества*. Общий его состав оставался в течение геологического времени всегда одинаковым. Отдельные химические изменения компенсируются другими, идущими в противоположную сторону в меняющихся в своем составе других *однородных* живых веществах, существующих одновременно. Если это объяснение соответствует действительности, приходится допустить, что в строении живого вещества, взятого в целом, существуют характерные черты, не изменяющиеся при эволюции видов. Я не могу здесь углубляться в анализ этих очень важных и имеющих большой научный интерес вопросов. Я ограничусь замечанием, что выводы, вытекающие из неизменности среднего состава живого вещества в течение геологического времени, могут и должны лишь *кажущимся* образом противоречить морфологической (и химической) эволюции организованных существ.

Химический состав живого вещества нам известен лишь в самых общих чертах и в очень недостаточной мере⁷⁴⁹.

Еще недавно не было ни одного полного анализа какого-либо живого организма, сравнимого по своей точности и достоверности с современными химическими анализами минералов или горных пород. Сейчас небольшое количество таких анализов произведено и частично опубликовано в Биогеохимической лаборатории нашей Академии наук. Работа систематически идет, но медленно⁷⁵⁰. Только тогда, когда она войдет в жизнь, выйдет за пределы этого по существу небольшого учреждения, вызовет сознание ее необходимости в широких кругах биологов, – положение изменится. Пока же геохимик должен работать в двух научных областях, которые ему одинаково необходимы, – в области косной материи и в области живого вещества, – с научными фактами неодинаковой точности. Ему приходится выводить в биогеохимических проблемах научные следствия из большого количества неполных и недостаточных данных. Существуют тысячи неполных или неравноценных анализов частей организмов или их общей массы, высушенных при различных температурах, доходящих до 125°. Главная масса организма, содержащаяся в нем вода, нам известна менее точно, чем другие компоненты. Летучие части, так же как газообразные тела, образующиеся во время операции сушки до 100°, всегда утрачиваются и не принимаются во внимание. Они не отражаются в получаемых числах. Имеются сотни, может быть, тысячи анализов золы животных и растений, в которых отношение количества золы к среднему весу живого организма не указано. Вообще средний вес живого организма очень мало изучен, между тем как это число совершенно необходимо для всех геохимических выводов. Газовая составная часть организмов совершенно количественно не учтена, хотя вполне ясно ее огромное значение и то, что она количественно меняет средние числа состава живого вещества.

Подавляющая часть анализов была сделана ввиду специальных задач, интересовавших биологов, или для разрешения практических вопросов, интересовавших зоотехников, врачей, земледельцев. Нам приходится разыскивать отдельные геохимические данные среди этой случайной массы фактов, собранных в течение более 100 лет в результате огромной научной работы.

Несомненно, за последние годы наблюдается ясный перелом. Быстро и все быстрее увеличивается число точных количественных данных для отдельных элементов. Положение резко начинает в этом отношении меняться по сравнению с недавним временем, например, с 1927 г., когда эта книга впервые появилась на русском языке. Очевидно, через немного лет мы получим достаточные данные для количественного выявления, в первом приближении, элементарного химического состава живого вещества.

В ближайшие годы это можно будет сделать для главных классов организмов – для большинства химических элементов.

Но пока точное количественное представление об элементарном составе живого вещества дано быть не может. Раньше, чем оно может быть сделано с той точностью, какую можно иметь для химического состава минералов, горных пород, литосферы, необходимо получить количественные данные для возможно большего числа отдельных видов, семейств, биоценозов.

Но все же можно уже сейчас дать как первое приближение *порядок* распространенности в живом веществе некоторых химических элементов из входящих в его состав и можно подойти к некоторым более крупным эмпирическим обобщениям, как это сделано недавно А. Виноградовым (1933)⁷⁵¹, указавшим зависимость химического состава в связи с периодической системой элементов. Полученная кривая резко отличается от такой же кривой для чисел Кларка – для состава литосферы.

Едва ли порядок большинства элементов изменится при более точном подсчете. Взаимное распределение элементов в пределах декады, однако, менее точно.

В табл. 12 я даю результат подобного определения, располагая элементы в убывающем порядке по декадам.

Впервые таблица была мною дана в 1922 г.⁷⁵² Если сравнить табл. 12 с этой таблицей, можно учесть рост наших знаний за 12 лет.

Каждый ряд в таблице содержит химические элементы, количество которых достигает одинаковых десятков процентов среднего состава (декады).

Аналогичные подсчеты можно дать в декадах для отдельных больших классов семейств, отрядов организмов, конечно для относительно немногих.

Таблица 12

Среднее содержание химических элементов в живом веществе

Декады	Весовые %	
I	$>10^1$	O, H
I	10^0-10^1	C, Na, Ca
III	$10^{-1}-10^0$	S, P, Si, K
IV	$10^{-2}-10^{-1}$	Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn
V	$10^{-3}-10^{-2}$	Cu, Br, J (?), Mn, B
VI	$10^{-4}-10^{-3}$	As, F, Pb (?), Ti, V, Cr, Ni, Sr, Li
VII	$10^{-5}-10^{-4}$	Ag, Co, Ba, Rb (?), Sn, Mo
VIII	$10^{-6}-10^{-5}$	Au?
IX	$10^{-7}-10^{-6}$	Hg
...		
XIII	$10^{-12}-10^{-11}$	Ra

Средний состав гидросферы

Декада	Весовые %		Декада	Весовые %	
I	10^1	O, H	VII	10^{-5}	P, F, J, B, Ar, Cu, Ag, U
II	10^0	Cl, Na	VIII	10^{-6}	Li, Th (?), As
III	10^{-1}	Mg	IX	10^{-7}	Zn
IV	10^{-2}	S, Ca, K	XII	10^{-10}	Au
V	10^{-3}	C, Br, N	XIV	10^{12}	Ra
VI	10^{-4}	Si, Rb (?), Fe			

Можно, например, дать их для насекомых, высших хлорофилльных растений, водорослей и т.п.; нельзя, однако, дать, например, для рыб.

Но даже в такой общей форме она могла бы помочь количественно учесть влияние живого вещества на ту среду, в которой они живут, если бы в тех же, хотя бы недостаточных пределах, мы смогли бы учесть состав среды жизни – биосферы. Но средний химический состав среды жизни – биосферы – неизвестен.

Мы точно знаем лишь состав литосферы, совершенно отличающийся от состава биосферы. Последняя должна быть обогащена углеродом, азотом, кальцием, калием и т.п., хотя бы потому, что вся охвачена живым веществом и органогенными минералами. В осадочных породах, не говоря о почвах и об илах, процент углерода достигает нередко для некарбонатных пород 1–2% С. В карбонатных его содержание превышает 12%. Состав литосферы в среднем соответствует составу изверженных кислых пород, а не составу среды, в которой идут жизненные процессы.

Хотя мы и не можем определить среднего состава *биосферы*, но очевидно, что он гораздо *ближе* к среднему составу живого вещества, чем состав литосферы. Это изменение создано жизнью.

Чего нельзя сделать для всех организмов, можно сделать для большей их части. Для морских организмов это сравнение может быть сделано с известной точностью.

Средний состав гидросферы при современном состоянии наших знаний может быть представлен в декадах следующим образом (табл. 13).

Сравнение табл. 12 и 13 дает нам уже ценные указания о химической работе живого вещества.

Вода в океане химически является очень определенным телом, сильным раствором, неизменным в основном в течение геологического времени. Но та неизменность должна относиться только к среднему составу его солевой массы.

В областях концентрации жизни состав морской воды меняется, более или менее сильно, под влиянием геохимической энергии жизни⁷⁵³.

Жизнь, как мы знаем⁷⁵⁴, распределяется в морях и океанах неравномерно – рассеянная в одних частях, сгущенная в других.

В своих сгущениях, огромных по массе (на определенных площадях океана, постоянно или временно), живое вещество может составлять несколько процентов общей массы воды. А так как его состав явно очень отличен от со-

става морской воды, то эти участки гидросферы, взятые в целом, химически резко отличаются от остальной его массы.

Элементарный состав морского живого вещества является функцией состава соленой воды. Это, однако, очень сложная функция, как и вообще все связанные с жизнью геохимические явления.

Это положение вносит поправки и заставляет пересмотреть в биогеохимическом аспекте представления, в которых недостаточно учитывалась функциональная зависимость явлений жизни от среды жизни – от биосферы.

К числу таких представлений, вредно упрощающих химические взаимоотношения между живой и косной средой, относятся очень распространенные представления о сходстве состава внутренних жидкостей наземных млекопитающих с составом морской воды. Аналогию между составом этих двух жидкостей, весьма к тому же отдаленную и неполную, пытались объяснить как следствие того, что предки млекопитающих суши были морскими организмами⁷⁵⁵.

Так пытались объяснить, в частности, состав крови. В солевой части состава растворов находили аналогию с составом морской воды.

С биогеохимической точки зрения это мало вероятно, так как организм суши строит свой состав в зависимости от среды суши, а не может сохранять чуждый ему состав моря. Сейчас и биологи пришли к заключению, что состав крови меняется при переходе организмов моря на сушу (В. Даукин)⁷⁵⁶.

Однако и прямое наблюдение показывает, что состав морской воды недостаточен для объяснения состава жидкостей организма.

Не учитывая биогеохимического характера явления и органической связи состава организмов суши со средой, крупные ученые XIX в. допускали гипотезу, что древний океан имел другой состав, чем современный. Однако эта новая гипотеза противоречит установленным геологическим и геохимическим фактам. Некоторое сходство в составе обеих жидкостей при большем их различии требует иного объяснения, входить в которое я здесь не могу.

Живое вещество, взятое в целом (табл. 12), имеет совершенно иной состав, чем состав соленой океанической массы⁷⁵⁷. Живое вещество, рассеянное в морской воде, находится с ней в постоянном, очень энергичном химическом обмене: оно постоянно ей уступает свои атомы и извлекает из нее новые. Мы знаем, что при этом происходит закономерное обогащение живых организмов отдельными элементами. Этот факт вытекает уже из сравнения табл. 12 и 13. Они извлекают определенные атомы из солевой массы воды океана. Но раньше чем делать это сравнение, нужно учесть, что живое вещество заимствует

лишь часть своего состава из соленой морской воды. Оно извлекает углерод и азот непосредственно из газов атмосферы или из газов, растворенных в воде. Оно представляет собой аппарат, увеличивающий содержание углерода и азота в море: вносит туда эти атомы.

Из сравнения табл. 12 и 13 явствует, что живое вещество обогащает океан следующими элементами (т.е. повышает их декаду) (табл. 14).

Разнородное живое вещество океана, жизнь моря, взятая в целом, может

Таблица 14

Концентрация отдельных элементов живым веществом по сравнению с водой океана

F, B, K, S	$n \cdot 10^1$ раз
Pe, Br, Sr, As, Ag	$n \cdot 10^2$ »
Si, P	$n \cdot 10^3$ »
Cu, Ca, I	$n \cdot 10^4$ »
Zn, Mn	$n \cdot 10^5$ »

Na, Cl, Mg оно концентрирует (но не повышает декаду)

быть рассматриваема как специальный механизм, совершенно изменяющий химию моря. Вся химия океана им охватывается. Оно обуславливает осаждение морских илов и вадозных минералов, образующихся на морском дне; в конце концов с ним связаны происходящие из них минералы осадочных пород.

Влияние жизни простирается глубже, в стратисферу и в метаморфическую геосферу. Вадозные минералы претерпевают дальнейшее изменение, и тем энергетическим фактором, который вызывает это изменение, является геохимическая энергия жизни. Вадозные минералы в этих процессах метаморфизма переходят во фреатические. Такой биогенный процесс, как мы видели, ярко выражен в истории нефтей.

Влияние океанического живого вещества на химию океана и особенно морей, если учесть эти послежизненные энергетические проявления, еще гораздо глубже, чем те процессы, которые дает живое вещество суши. Миграция атомов (табл. 13–14) дает слишком общее и недостаточное представление о биогеохимической роли морских организмов. Не учтено послежизненное их действие.

13. Организмы-концентраторы химических элементов

Отдельные виды животных и растений – однородные живые вещества – часто резко отличаются по химическому составу как друг от друга, так и от среднего состава живой природы.

Местные скопления однородных живых веществ – определенные биоценозы, состав которых наиболее отличен от среднего состава живого вещества, имеют огромное значение не только в общей картине геологических явлений, но особенно в геохимической истории отдельных химических элементов.

С этой точки зрения можно различать однородные живые вещества (виды, расы и т.п.) по различной концентрации ими химических элементов.

Ясно выделяются предельные обогащения химическими элементами: первый случай – химический элемент содержится в организме в количествах, превосходящих 10% веса живого организма (соответственно концентрации, попадающей в первую декаду табл. 12), и второй случай – его количество находится между 1 и 10% этого веса (соответственно II декаде табл. 12).

С этой точки зрения состояние наших современных знаний может быть представлено следующими двумя рядами химических элементов⁷⁵³.

1. Химические элементы, находящиеся в количестве, превышающем 10% веса живого организма:

во всех организмах – O, H;

в некоторых только видах организмов – C, Ca, Al, Fe, Si, Mg, Ba, S, Sr, P(?), Mn?, K?

2. Химические элементы, количество которых находится в пределах 1–10% по весу живого организма:

во всех организмах – O, H;

только в некоторых организмах – C, N, Ca, Si, Al, Fe, Mn, Mg, K, Na, S, Cl, Zn, P, Br, J и, вероятно, Cu, V.

Таким образом, нам известны по крайней мере от 17 до 19 химических элементов, концентрирующихся в живом веществе. Эта концентрация приобретает еще большее значение в силу факта, что эти организмы, concentra-

торы специальных химических элементов, не являются какими-нибудь редкими телами в природе. Наоборот, организмы-концентраторы встречаются в больших количествах, дают значительные массы вещества и тем самым играют видную роль в экономии биосферы.

Мы уже указывали этот факт для ферробактерий и марганцевых бактерий в геохимии марганца, для водорослей и губок в истории иода, для диатомей и радиолярий в геохимии кремния. Все растения и животные суши концентрируют азот и углерод, многие также кальций.

Живое вещество через посредство специальных организмов – концентраторов химических элементов регулирует химию этих элементов в земной коре. При этом речь идет не о случайном явлении; живое вещество определенного состава играет основную роль в химическом механизме земной коры.

Химия организованных существ так мало изучена, что в этой области можно всегда ожидать новых открытий; так, например, лишь недавно были открыты организмы: стронциевые, бариевые, фосфорные или богатые Mg или Zn.

Из того факта, что минералогический состав земной коры тесно связан с живым веществом и остается неизменным в течение всего геологического времени, следует, что различные организмы-концентраторы одинаковых химических элементов должны были существовать в течение всего геологического времени. При эволюции, при выявлении новых видов или родов эта геохимическая функция жизни должна была сохраняться без изменения.

Огромное сопротивление окружающей среды, организованность биосферы ставят здесь непреходимые рамки эволюционному процессу, его «направляет».

При вымирании вида-концентратора он должен был заменяться другим, исполняющим те же биогеохимические функции, например кремниевый организм другим кремниевым же.

Влияние живого вещества очень велико не только в истории тех элементов, для которых нам известны организмы-концентраторы, но и во многих других случаях геохимических процессов. Следует упомянуть, например, о тех элементах, в геохимии которых важную роль играет *свободный кислород* – продукт жизни.

Для большинства элементов их геохимии обуславливается живым веществом. Это влияние до настоящего времени с несомненностью доказано для всех циклических и для большего числа рассеянных элементов, всего для 48 элементов. Оно вероятно и для элементов редких земель.

Таким образом, все бытие земной коры, по крайней мере 99% по весу массы ее вещества, в своих существенных с геохимической точки зрения чертах обусловлено жизнью.

14. Угольная кислота как господствующий источник углерода в живом веществе

Все живое вещество в конечном итоге в значительной части своей массы происходит из угольной кислоты атмосферы или угольной кислоты, растворенной в воде, так как это единственные источники, из которых оно извлекает ему углерод.

Все другие источники углерода, которыми живое вещество может располагать в земной коре, и даже большая часть самой угольной кислоты генетически связаны с живым веществом же.

Правда, вулканические эманации, газы грязевых вулканов и многих минеральных источников и газы, связанные с тектоническими движениями, содержат два других газа – CH_4 и CO , происхождение которых может быть иногда независимо от жизни, но количество их сравнительно незначительно.

Хотя существуют микроорганизмы, могущие жить на их счет и пользоваться ими для образования углеродных тел, они играют совершенно ничтожную роль по сравнению с большей массой живого вещества, углерод которого происходит из угольной кислоты.

Очевидность этого факта нам выяснилась в начале прошлого века⁷⁵⁸. Важность атмосферы для питания зеленого растения и для образования его тела была признана, начиная с конца XVIII в., после работ над газами атмосферы Лавуазье, Пристлея, Кавендиша, Сенебье, Ингенхауза. По-видимому, Ингенхауз первый точно понял роль газообразной угольной кислоты⁷⁵⁹.

Мы знаем теперь, что биогенное значение атмосферы было предвидено учеными – предшественниками современных идей – гораздо раньше появления больших работ конца XVIII в. над газами. Уже в XVII в. предугадывали существование органов питания в листьях. В 1723 г. С. Гельс⁷⁶⁰, основываясь на этих указаниях, видел в газообразном теле вещество, потребное для жизни растений. В 1776 г. Д. Макбридж⁷⁶¹ указал на угольную кислоту как на такое тело. Но ни он, ни Блэк, который исследовал роль угольной кислоты в природе и изучал ее свойства, не догадывались о ее составе, о присутствии в ней углерода. Этот факт был установлен только Лавуазье, который, таким образом, создал совершенно новые представления об истории углерода в биосфере.

Однако лишь с появлением в конце XVIII – начале XIX в. (1797–1804) больших работ женева Т. де Соссюра значение угольной кислоты атмосферы как источника углерода для живого вещества было окончательно установлено.

Однако де Соссюр испытывал сомнения: он не понимал всего значения своего открытия. Он видел в угольной кислоте воздуха лишь *главный* источник углерода организмов.

Значение угольной кислоты воздуха как единственного источника углерода живого вещества было настоящим образом понято лишь 20–30 лет спустя⁷⁶².

Но мысль об основном значении углекислоты воздуха для создания тела организмов проникла в науку много раньше, в начале XIX столетия, в ложных, как мы видим теперь, теоретических построениях нашего академика Г. Парота⁷⁶³ и французского ботаника А. де Броньяра⁷⁶⁴. Основание их ложных теорий было верное⁷⁶⁵.

Лишь после 80–100-летней научной работы, после исследований Буссенго в 1830–1840 гг.⁷⁶⁶, было окончательно установлено исключительное значение угольной кислоты в образовании живого вещества. С тех пор в это представление внесены лишь незначительные исправления: открыты, например, микробы, могущие обходиться без CO_2 , использующие углерод метана и CO_2 , выяснены более сложные жизненные реакции водных организмов⁷⁶⁷.

Распайль⁷⁶⁸ в 1833 г. доказал способность водных организмов использовать угольную кислоту бикарбонатов и, кроме того, растворенную угольную

кислоту. Весьма вероятно, что растения суши также используют угольную кислоту почвенных растворов.

Общее количество углекислоты – в воздухе и воде – доступное растениям суши, превосходит 10^{14} т и, вероятно, достигает 10^{15} т.

Угольная кислота, так же как *вода*, – тело, имеющее исключительную важность в земной коре. «Вода и угольная кислота – вещества, помещенные на поверхности нашей планеты слепыми силами космической эволюции, служат с максимальным эффектом тому, чтобы сделать устойчивым, длительным и сложным как самый *живой* организм, так и мир, его окружающий». Эти слова Л. Гендерсона⁷⁶⁹ дают ясное понятие об одном из наиболее характерных фактов химического строения нашей планеты. Угольная кислота, так же как вода, – тело, единственное по своим свойствам среди всех других, и она так же приспособлена к жизни, как жизнь приспособлена к воде⁷⁷⁰. Без угольной кислоты не было бы жизни. Угольная кислота вводится в живое вещество главным образом зелеными хлорофилльными растениями. В окружающей нас природе существует чрезвычайно тесная и сложная зависимость между живым веществом и угольной кислотой. Весь организм приспособлен во всем своем строении к извлечению угольной кислоты и к ее переработке.

Способность извлечения из газообразной среды углекислоты и ее переработки в углеродистые соединения зависит от множества условий и очень различна для разных организмов. Она меняется в тесной связи с экологическими условиями обитания организмов, различна для растений солнечных, любящих свет, и теневых, для разных *классов и групп* растений, может быть, в связи с разным характером их хлорофилла. Она меняется под влиянием интенсивности освещения, температуры, количества углекислоты в окружающей среде.

В общем, по-видимому, несомненно, что зеленые организмы, взятые в целом, способны извлекать и перерабатывать количества углекислоты, значительно превышающие ее среднее содержание в тропосфере. В некоторых случаях можно говорить о важности углекислого удобрения. Увеличение органического вещества при таком «удобрении» не идет строго пропорционально увеличению количества углекислоты в воздухе⁷⁷¹.

Несомненно, количества углекислоты порядка $1 \cdot 10^{-10}\%$ по весу и даже больше в общем благоприятны для жизни, тогда как среднее ее количество в тропосфере близко к $3 \cdot 10^{-20}\%$, т.е. легко используются зелеными организмами количества углекислоты, в пять раз, а может быть, и в десять раз большие, чем существующие. Нигде мы не видим в земной коре количеств углекислоты, заглушающих зеленую жизнь, и в то же время мы наблюдаем бесчисленные приспособления зеленых организмов к жизни с малыми ее количествами. Потенциальная сила живого вещества – извлекать и перерабатывать углекислоту в нужные для жизни вещества – значительно превышает реальную возможность ее претворения, существующую в биосфере.

Сейчас на суше, в полях и в лесах, открывается картина природы, указывающая на еще более тесную связь углекислоты с жизнью. Организмы – зеленая растительность суши – используют для строения своего тела, следовательно, для создания живого вещества биосферы, главным образом углекислоту *биохимического* происхождения, углекислоту, созданную самой жизнью.

Уже де Соссюр в конце XVIII и в начале прошлого века ясно сознавал значение для жизни зеленых наземных организмов, выдвигая, наряду с углекислотой воздуха, углекислоту, выделяемую почвой. Сейчас работами последних лет это значение выявляется в таком масштабе, который не представлялся возможным прежним исследователям. По-видимому, правильно заключение Люндегорда⁷⁷², основанное на своих и чужих опытах, о том, что зеленая растительность перерабатывает и поглощает главным образом углекислоту, происходящую от *дыхания почвы*, и что углекислота тропосферы только регулирует ассимиляцию углекислоты зеленой растительности, служа резервуаром, откуда она ее черпает в случае не­доста­чи. «Дыхание почвы» есть биохимический процесс, связанный с выделением углекислоты бактериями, почвенной микрофауной и грибами. Интенсивное размножение этих организмов тесно связано с интенсивным газовым обменом, с дыханием (т.е. с выделением CO_2) мириадов мельчайших организмов, обитающих в тонком слое почвы, главным образом в пределах от 5 до 15 см глубины⁷⁷³. Этот небольшой слой в 10 см имеет решающее значение в истории жизни на суше.

Совершенно иную картину, однако, представляет жизнь гидросферы. В гидросфере сосредоточена главная масса зеленой жизни. По-видимому, эта жизнь всецело зависит от тропосферы, — для нее углекислота воздуха является главным источником, а не только регулятором поглощения и ассимиляции углекислоты.

Нельзя, однако, забывать, что режим углекислоты в океане еще во многом неясен и что в наши современные о нем представления неизбежно будут внесены большие и многочисленные поправки. Тщательное изучение морских водоемов указывает на более высокое содержание углекислоты в более глубоких горизонтах, близких ко дну. Это явление должно вызываться, вероятно, большею частью жизнедеятельностью бактерий (например, в Черном море). Поэтому не исключена возможность того, что зеленые организмы в океане, кроме углекислоты из воздуха, черпают ее также и из глубин.

15. Динамическое равновесие угольной кислоты в атмосфере

Количество угольной кислоты в тропосфере подвержено непрерывным колебаниям, большим, чем количества других составляющих ее газов. Колебания эти, однако, не достигают того огромного размаха, какой наблюдается для паров воды. Все же эти колебания углекислоты в области, доступной растительности суши, могут доходить до очень больших величин, обычно десятков процентов, временами больше 100%⁷⁷⁴.

Эти колебания гораздо меньше в слоях атмосферы, удаленной от почвы, и в ней они менее устойчивы. Для этих слоев можно говорить о постоянстве ее среднего содержания с большим правом, чем мы это делаем для паров воды. Постоянно присутствующая в тропосфере масса углекислоты близка к $2,2 \cdot 10^{12}$ т. Гораздо большее ее количество ($1,84 \cdot 10^{14}$ т) находится в морской воде, частью в газовом растворе, частью связанной с бикарбонатами⁷⁷⁵. Масса воды в океане, как это доказал Шлезинг⁷⁷⁶, есть мощный регулятор угольной кислоты в биосфере. Вода океана возвращает ее в воздух, когда упругость паров угольной кислоты воздуха уменьшается, и поглощает ее обратно, когда эта упругость увеличивается. Т. Шлезинг открыл в 1878 г. этот важный факт

в химии земной коры, подтвержденный позднейшими независимыми исследованиями⁷⁷⁷. Этот факт, несомненно, имеет большое геологическое значение, так как отношение между площадями океана и суши очень изменчиво в течение геологического времени. Все его геологическое значение еще далеко не выяснено⁷⁷⁸.

Океан всегда содержит угольную кислоту в количествах, потребных для жизни и благоприятных ей. Морская вода слегка щелочная; в ней не хватает очень немного ионов водорода для того, чтобы сделать ее нейтральной. Но этот недостаток H^+ имеет огромное влияние на жизнь организмов, и чем глубже изучается ионное состояние воды, тем ярче выступает ее значение.

Прав Л. Гендерсон⁷⁷⁹, что регуляция этой ионизации – количества ионов водорода в воде – совершается с такой точностью, которая недоступна современным средствам наших лабораторий и напоминает точность хода небесных светил; это утверждение не является преувеличенным.

Океан – наиболее могущественный регулятор, но режим угольной кислоты атмосферы одновременно находится под влиянием двух других явлений земной коры – водных поверхностей суши и живого вещества. Правда, масса этого последнего по сравнению с океаном невелика: она немного превышает $10^{-20}\%$ массы Всемирного океана. Но его влиянием нельзя пренебрегать, так как угольная кислота входит в жизненный цикл, и в то время как поверхность океана, выделяющая углекислоту, ни в коем случае не может определяться его массой и в течение года остается неизменною, – поверхность быстро размножающихся мельчайших организмов дает в течение года место таким выделениям углекислоты, которые могут не только сравниться или стать величиной одного порядка с поверхностью океана, но, может быть, ее превзойти.

Биогенный процесс выделения углекислоты не имеет того предела, который для океана устанавливается упругостью пара углекислоты в биосфере.

Однако существование этих регуляторов сказывается и для жизни: они меняют, может быть и понижают, существующие для организма оптимальные условия в среде жизни и уменьшают то количество живой массы, которое могло бы быть в их отсутствие создано размножением.

В земной коре существует сила, равнозначная с геохимической энергией жизни, и эта сила уравнивает ее влияние, связывая угольную кислоту воздуха. Всемирный океан и площади пресной воды являются такой силой. Ее проявление выражается в упругости паров угольной кислоты в земных водных растворах, в образовании бикарбонатов в этих водах. Эта сила не позволяет живому веществу извлекать из воздуха или из воды все то количество угольной кислоты, какое оно могло бы извлечь и которое оно потребляет, когда ему представляют газообразную угольную кислоту в избытке. Подобно всякому явлению равновесия масса живого вещества (так же как и его размножение, являющее функцией угольной кислоты, поглощенной живым веществом) ограничивается другим явлением природы, не менее могущественным, чем она сама.

Явление, здесь наблюдаемое, очень сложно, и мы не можем еще учесть его во всем его масштабе. По-видимому, для зеленой растительности суши регуляция ее количества может сказываться только тем влиянием, какое океан оказывает на углекислоту тропосферы: главная часть углекислоты уста-

навливается дыханием почвы, создается самим же живым – не зеленым веществом и от тропосферы не зависит.

Выходя на сушу в форме зеленого вещества, жизнь выходит из того сдерживающего ее количества напряжения, какое оказывает на нее Всемирный океан.

Однако сам океан не представляет простой водный раствор: он переполнен жизнью. Должно существовать сложное равновесие, нам еще неизвестное, между количеством живого вещества моря, богатого животными, химическими свойствами бикарбонатов, массой углекислоты морской воды, биохимическим «дыханием» почвы и массой зеленой растительности суши.

Таким образом, углекислота находится в состоянии сложного динамического равновесия в тропосфере.

Подводя итоги, мы видим, что угольная кислота освобождается в атмосфере: 1) путем вулканических выделений, горячих минеральных источников, природных газов, при выветривании изверженных пород, в которые она включена (ювенильная или фреатическая угольная кислота); 2) из растворов в морях и пресных водах (озера и реки) в связи с упругостью угольной кислоты воздуха (вадозная, частью биогенная углекислота)⁷⁸⁰; 3) через дыхание животных и растений во время их жизни, через химические и биохимические процессы, связанные с их разложением после смерти путем гниения, через почвы (всегда только биогенная углекислота). И наконец четырехсложной, по-видимому, является углекислота, которая выделяется в каменноугольных месторождениях – весьма часто в Западной Европе⁷⁸¹. Часть ее, должно быть, биогенная, но часть, должно быть, связана с газовыми выделениями подземных атмосфер⁷⁸².

Биогенными являются выделения углекислоты человеком в ходе его технической работы: в печах заводов, при обжигании извести, в брожениях и многом другом. Очень интересен и характерен факт в истории углерода, что количество угольной кислоты, этим путем выделяемое человечеством, увеличивается с ходом цивилизации. Оно уже достигло такого порядка, что должно быть принимаемо во внимание в геохимической истории биосферы. Так, количество угольной кислоты, выделяемое потреблением каменного угля, достигло в 1904 г., согласно вычислениям А. Крога⁷⁸³, $7 \cdot 10^8$ т, а в 1919 г., согласно Ф. Кларку⁷⁸⁴, поднялось до $1 \cdot 10^9$ т. Это уже составляет 0,05% всей существующей в атмосфере массы угольной кислоты. Такое увеличение повышает значение важного геохимического явления.

Цивилизованный человек нарушает этим путем установившееся земное равновесие. В цивилизации *Homo sapiens* создалась новая геологическая сила, значение которой в геохимической истории всех химических элементов все растет. Мы увидим, что это лишь отдельный факт великого общего, исторического нового природного явления.

Мы можем здесь лишь упомянуть еще об одном источнике угольной кислоты – угольной кислоте космической, значение которой нам сейчас совсем неясно⁷⁸⁵. Углерод – элемент, играющий большую роль в планетном пространстве, как нам показывают метеориты и кометы. Несомненно, что сгорание угольных метеоритов и падающих звезд является источником непрерывно к нам проникающей космической угольной кислоты.

Всякую минуту устанавливается динамическое равновесие. Угольная кислота, тем или иным путем проникающая в атмосферу, не остается там; она уходит в соседние области. Главная ее часть дает на земной поверхности – в биосфере – растворимые карбонаты, захватывающие металлические окиси, щелочные и щелочноземельные, которые были связаны с кремнеземом. Как мы видели, силикаты и алюмосиликаты разлагаются на земной поверхности, давая коллоидальную кремнекислоту, кремневый ангидрид и каолиновые глины. Количества такой угольной кислоты, замещающей кремневый и алюмокременевые ангидриды, очень велики. Часть этой кислоты в виде карбонатов или бикарбонатов – в ионах CO_3'' и HCO_3' – захватывается природными водами и постоянно уносится реками в океан: это – масса, отвечающая приблизительно $1 \cdot 10^9 \text{ CO}_2$ в год⁷⁸⁶. Вся же углекислота, связываемая выветриванием силикатов и алюмосиликатов (ими поглощаемая), не меньше $5 \cdot 10^9 \text{ т}$, вероятно больше $1 \cdot 10^{10} \text{ т}$ в год⁷⁸⁷.

Наименьшая масса поглощается живым веществом и находится в теле живых организмов. Весь углерод живых организмов происходит в конечном итоге из угольной кислоты атмосферы. В какой-нибудь момент он, несомненно, существовал в виде газообразной CO_2 . Принимая данные об углероде ныне существующего живого вещества, можно думать, что общее количество угольной кислоты, потребовавшейся для его получения, отвечает приблизительно порядку $1\text{--}2 \cdot 10^{13} \text{ т}$ – количество, гораздо более значительное, чем угольной кислоты атмосферы ($2,2\text{--}2,4 \cdot 10^{10} \text{ т}$)⁷⁸⁸.

Обычно его считают меньшим. Так, Аррениус⁷⁸⁹ полагает, что количество угольной кислоты, ежегодно собираемое живым веществом, не превосходит $\frac{1}{50}$ всей массы угольной кислоты атмосферы.

Аррениус основывается на данных Ю. Либиха⁷⁹⁰. Либих оценивал средний урожай почв в Центральной Европе в $2,5 \text{ т}$ сухого органического вещества в год на гектар. Принимая же это число за среднее для всей земной поверхности, Аррениус получает $1,3 \cdot 10^{10} \text{ т CO}_2$.

Уже указано, что эти числа не соответствуют действительности⁷⁹¹.

Я критикую здесь не числа, данные шведским ученым, но лишь его оценку порядка явления. Этот порядок иной, чем он думал.

Количество угольной кислоты, задерживаемое в каждую данную минуту в живом веществе, не меньше, но, напротив, по крайней мере в десятки раз больше количества ее в земной атмосфере.

Живое вещество постоянно теряет свой углерод, выделяет его большую часть при жизненных процессах в виде биогенной угольной кислоты. Очевидно, что для сохранения равновесия своего состава оно должно извлекать ежегодно из атмосферы гораздо большие массы углерода, чем те, которые в нем содержатся в каждую данную минуту. Если это соответствует действительности, то отсюда следует, что вся угольная кислота тропосферы должна много раз пройти через живое вещество в течение одного года. Угольная кислота проникает в живое вещество с помощью особого механизма – бесчисленных рассеянных в зеленых растениях хлорофилльных пластид. Этот аппарат дает способность разлагать молекулу угольного ангидрида и переводить углерод в углеводы или другие органогенные соединения⁷⁹². Самая большая масса углекислоты захватывается не зеленой растительностью суши, кото-

рую мы видим вокруг нас, но планктоном океана, т.е. невидимыми одноклеточными водорослями, его переполняющими.

И в океане и на суше такие биогенные поглощения, выделение и синтез углекислоты происходят в биосфере, главным образом в особых областях ее, где сосредоточены организмы, – *в пленках и сгущениях жизни* – неизменных, геологически вечных, несмотря на резкое изменение составляющих их форм жизни.

Существует, наконец, еще третий источник, поглощающий и выделяющий угольную кислоту воздуха. Это – океан и поверхность других вод, на огромную роль которых было уже указано.

Неизбежно, таким образом, что поверхностные водные массы должны управлять количеством угольной кислоты воздуха. Равновесие должно непрестанно устанавливаться. Нарушение равновесия, если бы оно было, должно было бы сейчас же отразиться на всей химии океана.

Но химия моря нам представляется неизменной. В течение геологического времени мы видим всегда те же реакции, те же минералы, что и ныне. И так же присутствуют всегда в океане те же «сгущения жизни»⁷⁹³.

Постоянство химического состава и свойств морских осадков указывает, что за все геологическое время не было больших и внезапных изменений в количестве угольной кислоты атмосферы. Могли быть – и несомненно были – лишь ее колебания. Средняя этого количества всегда оставалась близкой к современной. Динамическое равновесие угольной кислоты должно было всегда существовать в течение геологического времени. Мы в геологическом прошлом не видим никаких указаний на изменения ее в определенном направлении – ни на ее уменьшение, ни на ее увеличение⁷⁹⁴.

Колебания в содержании CO_2 в течение геологического времени теоретически представляются неизбежными, однако ясные геологические указания отсутствуют. Аррениус⁷⁹⁵ их видел в повторном появлении ледниковых периодов в течение геологического времени, объясняемом им изменением термической прозрачности атмосферы вследствие различного количественного содержания ею угольной кислоты. Однако причины появления ледниковых периодов гораздо более сложны, и колебания в содержании угольной кислоты явно не могут их объяснить⁷⁹⁶.

Допуская существование вековых или даже геологически длительных колебаний, можно предположить, что количество угольной кислоты в атмосфере не остается *вопне* устойчивым и в настоящее время. Аррениус⁷⁹⁷, заканчивая свои исследования, выражает мнение, что ее количество в настоящую эпоху постоянно увеличивается. Он указал на новый факт в ее истории, отсутствовавший в прошлые геологические эпохи, – деятельность цивилизованного человека. Мы уже видели значение этой деятельности в выделениях угольной кислоты. Но итог человеческой деятельности еще не подведен, и ясно, что влияние человека простирается не только на выделение, но и на поглощение угольной кислоты, связанное, например, с изменением человеком количества зеленого живого вещества в биосфере. Это изменение, по-видимому, идет в противоположную сторону в аспекте создания углекислоты. Культурные площади несравнимы в целом с теми природными сгущениями жизни, на месте которых они созданы.

Увеличение массы зеленого живого вещества в результате культурной работы человека неизбежно должно поглощать создаваемую технической деятельностью человека углекислоту⁷⁹⁸.

Может быть, и здесь бессознательно, «стихийно» для человека выдерживается в среднем динамическое равновесие, столь характерное для явлений в биосфере.

16. Жизненный цикл

Я буду называть равновесие между угольной кислотой и живым веществом *жизненным циклом*. Он имеет громадное значение в геохимии углерода.

Наиболее выдающейся чертой жизненного цикла является его неполная обратимость, так как он возвращает окружающей среде лишь часть поглощенной жизнью угольной кислоты. Часть ее атомов всегда задерживается в жизненном цикле, другая выделяется в виде углеродных биогенных минералов. Этот последний углерод покидает геохимический цикл и возвращается в него иногда лишь через геологически долгое время.

Главными группами таких биогенных углеродных минералов являются карбонаты извести, каменные угли, нефти и битумы. Все остальные происходят из них или образуют незначительные по сравнению с ними массы.

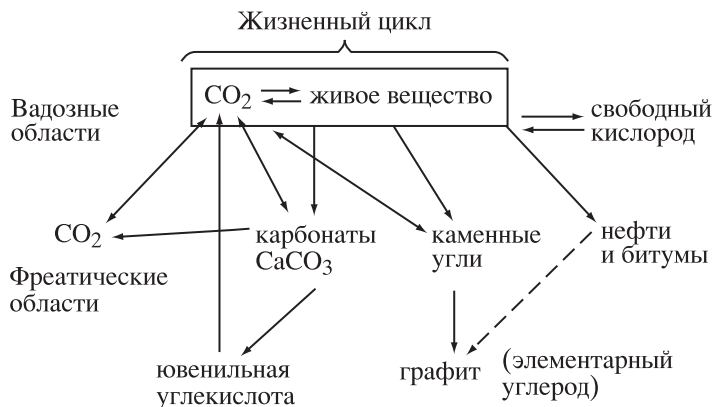
История угольной кислоты – жизненный цикл – может быть, таким образом, представлена нижеследующей схемой (табл. 15).

Количества углерода, потерянные для жизненного цикла в виде карбонатов, каменного угля, нефти, соответствуют лишь незначительной части общего органического углерода. *Живое вещество удерживает углерод в жизненном цикле*. Это наиболее характерная черта геохимии этого элемента.

Большая часть угольной кислоты, поглощенная организмами, всегда задерживается живым веществом. Даже когда угольная кислота выделяется одними из этих организмов, она мгновенно захватывается другими (дыхание почвы).

Этот факт был установлен великим натуралистом К.М. фон Бэр в 1838 г. как закон *бережливости природы по отношению к живому веществу*. К.М. фон Бэр⁷⁹⁹ заметил, что переход органического углерода в углерод

Таблица 15



неорганический, т.е. создание вадозных углеродистых минералов, совершается с чрезвычайной медленностью. Углерод выходит из жизненного цикла:



лишь с большим трудом и в малом количестве.

Но все же он частью покидает цикл, и цикл, таким образом, становится *необратимым*. Это факт, имеющий огромное значение в истории Земли.

17. Неполная обратимость жизненного цикла

Интересно, что важность этого явления и его закономерность были отмечены еще раньше в очень замечательных и ныне забытых работах Е. Снядцекого, выдающегося польского ученого-врача. Снядцкий⁸⁰⁰ думал, что этот углерод вновь возвращается в жизненный цикл благодаря различным геохимическим процессам, например через вулканы; это соответствует действительности, если рассматривать вулканические явления широко, принимать во внимание магмы фреатических оболочек, сжигающие органические вещества и разлагающие карбонаты.

Нет сомнения, что такое исчезновение углерода из жизненного цикла – не случайный факт.

Карбонаты извести, каменные угли, битумы и нефти, в состав которых они входят, произошли в конце концов из живого вещества. В организмах можно всегда найти определенные стойкие химические соединения, обыкновенно в минимальных количествах, образующиеся еще при жизни, – соединения, которые после смерти и разложения организма дают начало углеродистым вадозным и фреатическим минералам. Лишь небольшая часть углеродистых соединений переходит в минералы, т.е. надолго или на короткое время выходит из жизненного цикла. Сложный механизм этого превращения стал лишь в последние годы выясняться во всей своей всеобщности.

Эта подготовительная стадия была давно известна для известняков. Они образовались в значительной мере из раковин или скелетных частей организма, состав которых соответствует тесному прорастанию углекислого кальция и особых устойчивых азотистых органических соединений. Даже если углекислый кальций известняков образуется не этим путем, его синтез в природе в большинстве случаев биогенный; он отлагается в теплых водах океанов, морей и соленых озер одноклеточными водорослями в виде оолитов⁸⁰¹ или выделяется огромными массами под влиянием бактерий, например *Bacillus calcis* Dr. и низших грибов (*Actinomyces*). Этот огромный важности бактериальный процесс⁸⁰² был установлен в 1903 г. Г.А. Надсоном⁸⁰³ для соленых озер и для морей. Он был забыт и только в 1914 г. установлен вновь для океана и морей молодым, так рано оторванным от науки смертью, ученым Дрю. Это явление оказывается по мере углубления в его изучение все более значительным, начинает выявляться как часть еще более сложного биогенного процесса.

Взятый в целом, биогенный процесс создания известковых отложений не ограничивается выделением известковых (богатых органическим веществом) покровов организмов и их механическим скоплением после смерти водных организмов или биогенным водным выделением кальциевого карбоната в твердом виде микробами. Одновременно деятельностью сверлящих водо-

рослей разрушается и вновь осаждается – цементируется – рыхлая механически скопленная масса известковых остатков, – процесс, значение которого в миграции кальция представляется мне очень важным, едва начинает перед нами открываться⁸⁰⁴. Также еще не осознан, еще вызывает сомнения и другой, чрезвычайно вероятный и заслуживающий внимания процесс – осаждение в морях углекислого кальция под влиянием продуктов разложения тела организмов (бактериальный?)⁸⁰⁵.

Как бы то ни было, бактерии и другие микробы создают значительную часть известняков.

Вероятно, их роль в этом процессе пассивна, так как осаждение иона Са из окружающей среды происходит под действием выделяющегося при их жизненных процессах CO_2 .

Первостепенное значение микробной жизни выясняется сейчас и по отношению к каменному углю. Я указывал уже на геологические условия его образования и на связь его с определенными организмами⁸⁰⁶.

Как указано, господствующая часть – гумусовая масса – каменного угля генетически связана с лигнином, образующимся еще в живом организме и имеющим определенное химическое строение⁸⁰⁷.

В создании гумусовой массы угля огромную роль играют микроорганизмы, различным образом относящиеся к углеродистым соединениям, строящим тело растения, уничтожающим – превращающим в CO_2 и H_2O – одни, не трогающим другие. Сперва (1917) Р. Розе и Лиске указали роль грибов в этом процессе, потом Ф. Фишер и Шрадер – роль бактерий (1921).

Исходным продуктом массы каменного угля является не целлюлоза, как долго думали, но тела ароматического строения – лигнины, количество которых увеличивается во время превращения растений в торф и лигнит, так как процесс их разрушения микробами идет различным образом. Аэробные бактерии и грибы разрушают и лигнин и целлюлозу, анаэробные не разлагают или почти не разлагают лигнины (С. Ваксман, 1927)⁸⁰⁸.

То же явление наблюдается и для нефтей: их азотистые и кислородные соединения – метилхинолиты – и, должно быть, производные холестерина изготавливаются *живыми* организмами еще во время жизни; они временно теряются затем для жизненного цикла. История *углеводородов*, их составляющих, нам пока еще темна, но их основа создается живым веществом.

Лигнины в углях и метилхинолины в нефтях представляют лишь ничтожные по весу части живого организма, но они в конце концов в виде своих производных собираются в огромных количествах в вадозных или фреатических минералах углерода.

К тому же они сохраняются только при особых условиях, обычно они не выходят из жизненного цикла. Организмы имеют множество приспособлений для их разрушения, для направления их химических элементов в жизненный цикл. Углекислый кальций, так же как и лигнин, разрушается особыми многочисленными организмами, которым они нужны для жизни.

Таким образом, большая часть атомов углерода живого вещества всегда обращается обратно или в живое вещество или в угольную кислоту; ничтожная часть этой массы сосредоточивается в вадозных минералах – в углекислом кальции, в органических веществах – гумусовых или смолистых. Эти но-

вые продукты всюду рассеиваются, проникают, как мы видели, всю земную материю.

Лишь в особых случаях они дают скопления и концентрации углерода, месторождения каменных углей, смолистых сланцев, асфальтов, нефтей, известняков.

В общем, живое вещество на суше – высшие растения, животные – не дает сколько-нибудь значительных скоплений углеродных вадозных минералов. Гумусы почв и гуано тропических стран представляют самые большие скопления, образовавшиеся в результате наземного разложения остатков и отбросов живого вещества.

Если эти вадозные минералы и их смеси претерпевают дальнейшие изменения в более глубоких слоях земной коры, – количество углеродных фреатических минералов, в них образующихся, всегда ничтожно по массе.

Углерод выводится из жизненного цикла на суше главным образом в форме пыли, праха – выявляется в рассеяниях. Этот прах только в глубоких фреатических или ювенильных областях может давать скопления новых углеродистых минералов, так как в этих областях раздробленное вещество неустойчиво, идет его перекристаллизация и агломеризация и, наконец, его сгорание в CO_2 .

Большие скопления углерода, теряющиеся для жизненного цикла, образуются при определенных условиях не на суше, но в водной среде.

При этом в водных бассейнах суши осаждаются продукты, из которых образуются каменные угли, битумы, нефти. Изредка они связаны с окраинами морей. В морях же образуются иным, биогенным же путем главным образом отложения карбонатов.

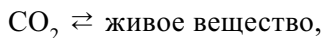
В течение геологического времени моря и суши сменяются – там, где была суша, создается море, и обратно. Там, где углерод биогенно мигрировал в форме углекислого кальция, он начинает отлагаться в форме органических минералов, и обратно.

Лишь просторы океанов находятся вне области этих явлений. В них нет скоплений органогенных соединений углерода.

Мы видим, таким образом, что скопления углеродистых минералов являются частью огромного физико-географического процесса, связанного с геологическим временем и с жизненным циклом живой природы.

18. Геологический цикл углекислого кальция

Очевидно, что большая часть углерода, могущего выйти из цикла:



удаляется из него в виде углекислого кальция, так как самая большая масса живого вещества сосредоточена в морях, неразрывно связанных с Всемирным океаном.

Между вадозными углеродистыми минералами преобладают карбонаты. Количество их определяется еще тем, что среди карбонатов преобладает карбонат *кальция*; их образование связано с историей этого элемента, количество которого в земной коре в несколько раз превышает количество углерода. Если количество углерода в земной коре соответствует:

$$1,3 \cdot 10^{17} \text{ т},$$

1. CO ₂ известняков	$3,1 \cdot 10^{16} \text{ Т}^{809}$
2. CO ₂ , отвечающая всему углероду живого вещества	$5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ Т}^{810}$
3. CO ₂ океана	$1,0 \cdot 10^{14} \text{ Т}$
4. CO ₂ , отвечающая всем каменным углям, согласно исчислениям Международного геологического конгресса	$2,2 \cdot 10^{13} \text{ Т}^{811}$
5. CO ₂ атмосферы	$2,2 \cdot 10^{12} \text{ Т}$

то количество кальция приблизительно равняется:

$$1,1 \cdot 10^{18} \text{ Т.}$$

Эти общие числа для всей земной коры представляют лишь предельные величины для непосредственной среды жизни – для биосферы.

Ибо сейчас нельзя численно учесть в биосфере отношение Са : С (по весу). Можно лишь утверждать, что величина, равная 7,8 для земной коры, в биосфере резко снижается и едва ли достигает одной трети, едва ли превышает 3,0.

В биосфере создаются все условия для биогенного создания углеродистых соединений кальция, так как в живом веществе концентрируются оба эти элемента.

Углеродные вадозные минералы находятся в биосфере всюду и иногда, как, например, известняки или каменные угли, в огромных количествах.

Получается даже иллюзия о большем, чем есть в действительности, их значении в геохимической истории кальция и углерода, так как требуется усилие, чтобы не забыть, что они лишь малые остатки массы когда-то существовавшего живого вещества, их создавшего. Количество углерода, каждый год выходящего из жизненного цикла, невелико, но в течение геологического времени его набираются огромные массы.

В табл. 16 расположены в убывающем порядке количества CO₂, отвечающие углероду в подавляющей части биогенного происхождения, находящемуся в биосфере и в стратисфере.

Эти числа выявляют огромную массу угольной кислоты, которая перешла из живых организмов в известняки в течение геологического времени и не была обратно включена в геохимическую миграцию в течение того же времени. Очевидно, мы имеем дело лишь с малой частью углекислоты, которая находилась в зонах протекших времен в виде СаСО₃. Тем более эти числа могут дать понятие о порядке явления. Несомненно, по-видимому, что количество CO₂, освободившееся из жизненного цикла в виде углекислого кальция, сохранившегося как таковой, во много сот раз больше всего количества угольной кислоты, находящейся в данный момент в атмосфере, в океане, в живом веществе, и угольной кислоты, соответствующей углероду пластов каменного угля, технически доступных (с учетом содержания углерода).

Требуется еще проверки, – но, по-видимому, углекислота этого происхождения останется неизменно большей по массе, если даже мы прибавим к указанным ее источникам годовой баланс углекислоты, выделяющейся в биосферу в газовых струях, в минеральных источниках, в вулканических извержениях. И в то же время все указывает, что масса органогенных, в конце концов, из-

известняков и других органогенных концентраций углекислого кальция биосферы и стратисферы и верхней метаморфической геосферы *меньше* массы угольной кислоты, отвечающей *рассеянными* углеродистым соединениям, битумам, углеводородам, гумусовым веществам, карбонатам, элементарному углероду различных форм. Все земное вещество проникнуто этим углеродом, и нельзя найти вадозных или фреатических пород, в которых он отсутствовал бы. Его может быть меньше в ювенильных породах, но все же несомненно больше, чем мы это сейчас учитываем.

Несколько чисел могут дать понятие о порядке этих количеств. Так, реки ежегодно изливают в океан органические вещества в количествах, превышающих $2 \cdot 10^8$ т⁸¹². Количества этих веществ, растворенных в морской воде, соответствуют по меньшей мере массам в $5 \cdot 10^{12}$ т и, вероятно, еще гораздо более значительным⁸¹³. Но воды представляют не больше 7% массы земной коры (до 16 км мощностью), и те же следы в гораздо больших количествах находятся и образуются повсюду. Огромные количества их рассеяны в осадочных породах, за исключением известняков и доломитов. Согласно Ф. Кларку⁸¹⁴, в таком состоянии находится не менее $7 \cdot 10^{15}$ т углерода. Однако Ф. Кларком были приняты во внимание лишь сланцевые и глинистые породы и оставлены в стороне песчаники; но мы знаем, что нет осадочного кварца, в котором бы отсутствовали органические вещества. Указанное выше число $7 \cdot 10^{15}$ т углерода следует увеличить по меньшей мере до нескольких единиц – 10^{16} т органических и других углеродсодержащих веществ⁸¹⁵.

Это рассеяние углерода сопутствует каждому химическому явлению, каждому жизненному процессу. Я упоминал о большом количестве угольной кислоты, ежегодно выделяемой человеком в атмосферу при сжигании различных горючих веществ. Это количество до войны, несомненно, превышало $1 \cdot 10^9$ т CO_2 . Согласно опытам, правда давним, А. Смита⁸¹⁶ в 1871 г., рассеивалось в виде тонкодисперсных битумов и сажи по крайней мере $1 \cdot 10^7$ т в год. Очевидно, это число сейчас должно быть увеличено во многие сотни раз, учитывая и рост нашей технической цивилизации и то, что Смит брал лишь часть культурных стран того времени.

Таким образом, можно считать доказанным два факта: 1) что большая часть массы углерода, освобождающаяся из жизненного цикла, находится в состоянии тонкого распыления и рассеяния в каждом земном веществе, и 2) что наибольшая часть этого углерода находится там в виде карбонатов, главным образом в виде углекислого кальция.

Это образование карбонатов – в этой форме и в форме известняков – имеет большое значение в геохимической истории кальция. Я не могу здесь входить в эту историю. Скажу лишь несколько слов о громадном биогенном значении этого явления. Мы почти не встречаем неорганических известняков, химически чистых осадков CaCO_3 . Внимательное изучение земных реакций все яснее доказывает, что это по большей части осадки биохимические. В настоящее время мы не знаем ни одной вадозной химической реакции, дающей значительные скопления карбонатов кальция, которая была бы независима от жизни. Несомненно, есть случаи, когда карбонат кальция образован чисто химическими реакциями, но он тогда рассеян, образует небольшие распыленные концентрации, которые почти всегда немедленно вновь поглощаются организмами.

Мы видели, что кальций – наиболее распространенный в организмах металл. Он принадлежит в них ко II декаде, его количество в живом веществе в среднем должно превышать 1% по весу; порядок его в живом веществе тот же, что углерода и азота. Организм его всюду выискивает: если он находит его среди доступных ему рассеяний кальция, он его немедленно поглощает, например из пыли, всегда содержащей углекислый кальций. В силу этого углекислый кальций в рассеянном состоянии немедленно вступает в живое вещество, в жизненный цикл. Организм совершает огромную работу, чтобы его добыть. Так, например, согласно расчетам К. Бишофа⁸¹⁷, одна устрица для построения своей раковины должна провести через свое тело количество воды, превышающее от $2,7 \cdot 10^4$ до $6,6 \cdot 10^4$ раза ее вес. Эта работа совершается теперь так же, как совершалась в течение всего геологического времени, главным образом в океане, бесчисленным количеством организмов.

В воде океана углекислый кальций не существует как таковой. Кальций вносится в нее в виде карбонатов и бикарбонатов реками, большею частью разложенным на ионы; в морской воде его количество уменьшается чрезвычайно быстро под влиянием жизни, и невероятно, чтобы он мог существовать там в форме карбонатов.

Углекислый кальций образуется в море в твердом состоянии почти исключительно в живом веществе или биохимическим путем. Часто указывали на образование углекислого кальция в поверхностных частях моря, но становится все более очевидным, что это также биохимический процесс, связанный с жизнью микробов.

В организмах углекислый кальций кристаллизуется в тканях в очевидной связи с физиологическими функциями. Он всегда тесно смешан с азотистыми органическими материями.

При отсутствии или бедности жизни, в природных условиях, при быстром испарении и концентрации соленой воды кальций выделяется главным образом в виде сульфатов.

Биогенное же выделение кальция в морской воде, в океане, дает только карбонаты. В морской воде, наполненной жизнью, осаждение карбонатов происходит биохимическим путем; сульфаты начинают образовываться лишь в концентрированных водах, уже лишенных жизни⁸¹⁸.

Это явление не зависит от геологического времени, оно существует, по крайней мере, с кембрийского периода.

Но далеко неясно сейчас, можно ли идти дальше и утверждать, что так было в течение всей геологической истории.

Мы стоим сейчас перед одной из огромных задач геологии – о внезапном появлении высоко развитой жизни с начала кембрия, примерно миллиард лет назад.

По нашим современным представлениям надо предполагать, что сотни миллионов лет протекли, прежде чем выработались эти формы живого вещества. А между тем нет их остатков в предшествующих слоях.

Сейчас нельзя уже это объяснить недостаточной геологической изученностью, ибо в общем геологическое исследование охватило весь земной шар. Можно даже внести поправку и присоединить к кембрию, вероятно, и альгонкскую эру, куда спускаются некоторые кальциевые организмы, схожие с кембриевыми. Мы спустимся еще ниже, на несколько сотен миллионов лет,

перейдем за $1,1-1,2 \cdot 10^9$ лет. Но все-таки факт останется. Ниже кембрия (вероятно, верхнего альгонка) кальциевых организмов, т.е. имеющих кальцевый скелет, нет.

Приходится, следовательно, допустить или 1) что примерно в эту эпоху произошел резкий перелом в истории кальция в земной коре и появились впервые организмы с кальцевым скелетом, или 2) что это явление кажущееся и есть следствие того, что в явлениях метаморфизма происходит – с ходом времени – накопление неизбежных процессов растворения и весь кальцевый скелет *всех* организмов не сохраняется⁸¹⁹. Однако это представление мало вероятно, так как общая метаморфизация многих кембрийских отложений очень мала и не соответствует этому предположению.

Точно так же нельзя допустить, чтобы кальцевая функция живого вещества⁸²⁰ до альгонка отсутствовала в той или иной форме⁸²¹, ибо никакого изменения в характере выветривания отложений кембрийского периода не наблюдается, и в толще докембрийских отложений наблюдаются мощные известковые слои, ничем не отличающиеся от обычных органогенных известняков и пород, из них метаморфически происшедших (например, гренильская серия в Канаде). Нет никаких оснований, учитывая совершенно исключительное значение кальция в явлениях жизни, придавать этим известнякам особое происхождение.

Следовательно, если не будет каких-нибудь неожиданностей, надо допустить, что *кальцевая геохимическая функция изменила более или менее резко свою морфологическую структуру в биосфере самое позднее в верхнеальгонское, если не в доальгонское время.*

Нет надобности в представлениях, допускающих геологически быстрое морфологическое изменение чрезвычайно сложного верхнеальгонского живого мира – массового создания содержащих скелет организмов или резкое изменение состава океана – геохимическую катастрофу, – если нет для этого никаких других указаний, кроме отсутствия остатков кальцевых организмов в древних пластах. Ибо нет отрицательных данных для одного из тех основных проявлений кальцевой биогеохимической функции, которая и сейчас имеет место в самой коре, в форме *бактериального процесса* – создания карбоната кальция. Он мог идти все время и тогда⁸²¹.

Можно, имея это в виду, утверждать, что в океане в общем того же состава, как теперь, неизменно существовали в течение всего геологического времени бесчисленные виды организмов – концентраторов кальция, *кальцевых и богатых кальцием организмов*. Первые содержат более 10% кальция в своей живой массе. Кальций в них находится в большем количестве, чем углерод, и его процентное содержание того же порядка, как содержание кислорода и водорода. Эти организмы, начиная с альгонка – моллюски, брахиоподы, иглокожие, кораллы и гидроиды, черви, водоросли, криноидеи, корненожки, бактерии и т.д. – оставляют в своих отбросах после смерти огромные количества кальция и углерода в виде карбонатов. Часть этих карбонатов вновь растворяется и в жизненном цикле немедленно вступает в живое вещество, другая часть поглощается другими организмами и не покидает больше жизненного цикла. Но очень заметная часть раковин и скелетных частей или жизненных отложений карбоната (бактерии и их продукты) остается более или менее нетронутой и образует скопления кальция и углерода. Когда благодаря геоло-

гическим явлениям, например отложениям новых осадков, она изолируется от влияния живого вещества, она дает известняки путем дальнейшего диагеза.

Теперь очевидно, что большая часть отложений углекислого кальция не образуется этими более молодыми *большими* организмами, привлекающими наше внимание, среди великого богатства жизни океана. Самая большая часть образуется организмами, *невидимыми* глазу, существующими с археозоя. Долго принимали во внимание лишь фораминифер. Их значение в образовании известняков было доказано почти сто лет назад Эренбергом⁸²², введшим вновь в науку старый принцип Линнея⁸²³: «omne calx e vermibus» – вся известь происходит из червей, т.е. беспозвоночных животных, согласно нашей современной терминологии. Лет 20 назад было открыто, что еще гораздо большее значение имеют существа, несравненно более мелкие: одноклеточные водоросли планктона – кокколитофориды, коккосферы, рабдосферы. Они водятся в огромных количествах и размножаются с невероятной быстротой. Рост хлорофилльных кальциевых организмов связан с быстротой их хлорофилльного синтеза, и этим вызвано значение их и zooxantella, живущих в полипах, для построек кораллов⁸²⁴.

В XX в. открыли еще новые организмы, еще меньшие кальциевые бактерии, по-видимому представляющие еще более могущественный механизм для образования углекислого кальция.

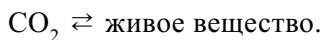
Возможно определить количество или, вернее, порядок количества углекислого кальция, осаждаемого жизнью на дне океана. Оно огромно. Можно сказать, что вся масса кальция, ежегодно вливаемая реками в океан в виде карбонатов и бикарбонатов, отлагается в нем в *той же срок* в виде биогенного углекислого кальция.

Числа Ф. Кларка это ясно показывают (табл. 17).

Таблица 17

Количество кальция, ежегодно вливаемого реками в океан в растворенном состоянии, связанного с ионами CO_3^{2-} и HCO_3^-	} $4,56 \cdot 10^8 \text{ т}^{825}$
Количество кальция, ежегодно осаждаемого в океане в виде известняков	
	$6,6 \cdot 10^8 \text{ т}^{826}$

Таким образом, вторичный геохимический цикл углерода на земной поверхности является жизненным циклом, не вполне обратимым. Часть углерода постоянно из него уходит. Количество этого выходящего углерода, как бы ни казалось оно нам великим, представляет лишь ничтожную долю всего углерода жизненного цикла:



Главная часть этого углерода отлагается, как мы видели, в виде CaCO_3 . Таким способом ежегодно отлагается в океане $2,2 \cdot 10^8 \text{ т}$ углерода. С первого взгляда кажется, что это большая часть того углерода, который в каждый данный момент находится в живом веществе. Но масса углерода, прошедшего в океаны в течение одного года через живое вещество, без сомнения больше, чем его масса, заключающаяся в живом веществе в данный момент. Мы знаем, что она огромна, но еще не можем сейчас выразить ее числом.

Мы должны сравнивать углерод углекислого кальция *со всей* массой углерода, связанного с жизненным циклом, а не с углеродом живого вещества. Очевидно, что он в таком случае будет отвечать незначительной части такого углерода, долям процента всего углерода жизненного цикла. Но эти небольшие доли процента, собранные в течение геологических веков, дают огромную массу вещества, и процесс их образования имеет первостепенную важность в химии земной коры.

По-видимому, масса эта ограничена и не растет беспредельно в течение геологического времени. Благодаря этому углерод ее вновь входит в газообразную угольную кислоту и возвращается в жизненный цикл.

Можно предположить (и уже старые натуралисты, как Е. Снядецкий, это думали), что весь углерод жизненного цикла в конце концов возвращается в него через достаточно продолжительное время из земных глубин, т.е. из фреатической области.

Мы не можем этого, однако, сейчас доказать. И мы даже должны допустить, что если он и возвращается в жизненный цикл, то это происходит за счет энергии, независимой от солнечного излучения, питающего жизненный цикл.

Лишь небольшая доля *рассеянного* углерода мало-помалу под влиянием озона и, вероятно, кислорода превращается на земной поверхности в угольную кислоту и таким образом вновь увлекается в жизненный цикл⁸²⁷. Большая часть такого углерода превращается в CO_2 лишь в глубине, в метаморфических и в ювенильных областях под влиянием тепла глубоких слоев земной коры. Пока углерод так далеко не проникает, он остается вне жизненного цикла. Рассеянный углерод может оставаться неопределенное время в таком состоянии.

Но, оставаясь иногда в течение геологических эонов в форме связанного углерода, карбоната кальция, углей, нефтей, битумов, вне жизненного цикла, по выходе из него углерод своим выходом создает и поддерживает в механизме биосферы явление огромного первостепенного значения, *так как только этим путем создается возможность для существования в биосфере соответственных масс свободного кислорода.*

В процессе жизни живое вещество, разлагая угольную кислоту и воду, выделяет кислород⁸²⁸, собирающийся в свободном состоянии⁸²⁹. Это – кислород атмосферы и водных растворов.

Весь кислород атмосферы и водных растворов имеет такое происхождение.

Если бы углерод не выбывал из жизненного цикла в виде углеводов, углей, битумов, графитов или в виде карбонатов кальция, – свободного кислорода не существовало бы вовсе, не было бы также, следовательно, тысяч важнейших химических реакций биосферы, с ним связанных, ибо свободный кислород земной коры чрезвычайно активен; он одарен свободной химической энергией в степени, несравнимой с другими химическими элементами.

Должно, следовательно, существовать простое числовое соотношение, еще нам неизвестное, между количеством свободного кислорода нашей планеты, ее биосферы, и массой каменных углей, битумов и нефтей, карбонатов, в ней существующих.

Таким образом, изучение необратимости жизненного цикла приводит нас к еще более глубоким проблемам. Оно приводит нас в научную область, находящуюся в процессе образования и касающуюся великих задач жизни и энергетики. Эта наука есть область будущего – будущая *энергетика нашей планеты*.

Приблизительно 90 лет назад немецкий врач *Р. Майер*⁸³⁰ первый понял, что зеленые растения в силу факта своего существования изменяют энергетику земной коры. Они превращают лучистую энергию Солнца в новую форму и захватывают ее в благоприятной для химических процессов, развивающихся на нашей планете, форме. Эти идеи Р. Майера остались непонятыми даже долго спустя после проникновения в научную мысль его же идей о единстве и сохранении энергии. Р. Майер несколько раз возвращался к этим представлениям после первого их опубликования⁸³¹, он из них вывел заключение (с тех пор само собой разумеющееся), что каменные угли содержат энергию потенциальную, энергию солнечных лучей, принадлежащую прошлым геологическим эпохам, и что человек, употребляя эти горючие ископаемые, вновь пускает эту ископаемую энергию в ход.

Живое вещество в форме зеленого растительного мира накапливает солнечную энергию; собранная этим путем сила может быть сохранена миллионы лет в виде каменного угля, вадозного по началу генезиса минерала углерода.

Мы теперь должны обобщить идею Р. Майера. *Солнечная энергия, через посредство живого вещества, пребывает в потенциальном состоянии не только в каменном угле, происходящем прямо из зеленых растений, но во всех вадозных минералах углерода, в углекислом кальции и в других биогенных минералах, в большинстве вадозных минералов, думаю, в существенной мере во всех*⁸³².

Несомненно, что все химические соединения, связанные с жизнью, являются собирателями солнечной энергии. Если даже энергия проявляется в них в виде молекулярной или химической энергии, ее существование стало возможным только благодаря лучистой энергии Солнца, захваченной живым организмом, превратившим ее в химическую энергию.

Мы здесь касаемся явлений жизни самых глубоких из всех, какие были до сих пор изучаемы наукой. Нельзя обходить их молчанием, чтобы понять все философское и научное значение затронутых идей и сделать научной работой и философским анализом те выводы, которые пока в них скрыты.

19. Принцип Реди

С этой точки зрения два общих явления в ходе жизни на земной поверхности сразу захватывают наше внимание.

Во-первых, существование резкой границы между живым и косным веществом. Во-вторых, совершенно особый характер энергии, связанной с проявлением жизни. Эта энергия кажется нам отличной от энергии почти всех других природных процессов.

Оставаясь в области эмпирических фактов, мы констатируем, что нигде и ни в какой момент на нашей планете не создавалась *новая жизнь*, материально не связанная со старой. В геохимических явлениях, изучаемых нами, она всегда существовала как таковая. Если были отдаленные космические периоды истории Земли, которые не оставили следа в геологической истории, в

«камнях» планеты, – они не подлежат научному изучению геологии и геохимии. Мы должны всегда различать положительные научные факты от неизбежно гипотетических, космогонических предположений, даже если эти последние излагаются в научной форме. Я не сомневаюсь в их полезности для успехов науки, но они по точности и по значению совершенно несоизмеримы с фактами наблюдения и опытов. Нельзя опираться на космогонические выводы, когда нет соответствующих точных эмпирических фактов, подтверждающих без всяких сомнений космогонические выводы или их вызывающих. Я не буду здесь касаться вопроса о вечности или начале жизни вообще, мне пришлось коснуться истории и положения этого вопроса в другом месте и я не имею оснований изменять мою точку зрения⁸³³. Не буду касаться того, что я сделал в другом месте, и условий, необходимых для появления жизни на нашей планете⁸³⁴. Но одну основную оговорку необходимо сделать: *с геохимической и геологической точек зрения вопрос стоит не о синтезе отдельного организма, а о возникновении биосферы*. Условия этой возможности должны быть для нас ясны. Проблема абиогенеза, создания homunculus'a не может интересовать геохимика; может интересовать и иметь значение только проблемы создания комплекса жизни в биосфере, т.е. создание *биосферы*. Есть или нет абиогенез в окружающей природе? Был ли он в геологическое время? Для ответа на этот вопрос необходимо точно выявить форму передачи жизни из поколения в поколение, обеспечивающей ее существование в ходе геологического времени (явление, наблюдаемое только в биосфере).

Прошло уже больше 265 лет с той поры, как флорентийский ученый, врач, поэт и натуралист Ф. Реди (1626–1697) первый высказал в XVII в. совершенно новую в истории человечества идею⁸³⁵. Несколько десятилетий после него она была обобщена и углублена в начале XVIII в. другим крупным итальянским натуралистом А. Валлисньери⁸³⁶. Окен в XIX в., следуя мыслям Валлисньери, высказал эту идею в форме афоризма: «Omme vivum e vivo» («Все живое из живого»)⁸³⁷. Это было отрицание самопроизвольного зарождения и абиогенеза и провозглашение непрерывного единства живого вещества в окружающей нас среде – в биосфере – с самого его начала, если таковое было. После работ Л. Пастера стало чрезвычайно трудно поколебать этот взгляд на природу, этот эмпирический принцип, который трудно отвергнуть в настоящее время и который опирается на огромное число точных научных фактов; и хотя до сих пор существование абиогенеза пытаются доказать, но тщетно.

Эти многовековые стремления вызываются не эмпирическими *фактами*, но привычками философской мысли, очень глубокими традициями, на которых основаны представления о мире, связанные с философскими, религиозными и поэтическими, чуждыми науке, воззрениями⁸³⁸.

Изучая геохимическую историю углерода, мы не видели в ней следов абиогенеза; нигде не существует органических соединений, независимых от живого вещества, которые свидетельствовали бы о существовании такого процесса в течение геологического времени⁸³⁹.

Геохимия доказывает тесную связь живого вещества с историей всех химических элементов, она нам являет его как часть организованности земной коры, совершенно отличную от косной материи. Нет в ее данных места для абиогенеза, для произвольного самозарождения и нет признаков его существования.

Мы должны сохранить эмпирический принцип Реди и признать за научный факт, до сих пор не поколебленный, что во все течение геологического времени все время существовала непроходимая граница между живым (другими словами, между совокупностью всех организмов) и косными веществами, что вся жизнь происходит из живого и что в течение всего этого времени имели место те же явления обмена химическими элементами между этими двумя проявлениями природы, как это и теперь наблюдается.

В рамках этих эмпирических фактов кажется совершенно законной идея *вечности* жизни, в столь высокой степени заполняющая религиозную и философскую жизнь Азии и в настоящее время начинающая проникать в научные представления и в философские искания Запада.

Живое вещество всегда, в течение всего геологического времени, было и остается неразрывной закономерной составной частью биосферы, источником энергии, ею захватываемой из солнечных излучений – веществом, находящимся в активном состоянии, имеющим основное влияние на ход и направление геохимических процессов химических элементов во всей земной коре.

Обычно *косная* материя Земли ничего подобного на всем протяжении миллионов лет не представляла и не представляет.

20. Энергия живого вещества и принцип Карно

Мы приходим, таким образом, ко второму эмпирическому обобщению, отличающему в общем аспекте природы явления жизни: к особому характеру энергии этих процессов.

История идей, относящихся к энергетике жизни, взятой в рамках космоса, указывает на почти непрерывный ряд мыслителей, ученых и философов, приходивших более или менее независимо к одним и тем же идеям, но не углублявших поставленных ими проблем. Кажется, будто давно уже парила благоприятная современным идеям атмосфера. Мы находим краткие, но совершенно ясные указания, мысли и факты на энергетическое отличие живого и мертвого – уже в трудах основателей термодинамики – у Р. Майера⁸⁴⁰, В. Томсона (лорда Кельвина)⁸⁴¹, Г. Гельмгольца⁸⁴². Эти указания не были поняты и оценены. Уже позже и самостоятельно рано умерший С.А. Подолинский⁸⁴³ понял все значение этих идей и старался их приложить к изучению экономических явлений. Эти идеи играют большую роль в концепциях философов, в философии Г. Бергсона⁸⁴⁴ в особенности.

Но мне кажется, что дублинский профессор Д. Джоли⁸⁴⁵ наиболее полно первый установил особый энергетический характер *живого вещества* – совокупности живых организмов, – как противоположного *косной* материи, и несколько раз выводил из этого положения важные следствия. С той поры к этому не раз возвращались независимо от него и в XX в. Эти идеи все больше проникают в нашу науку, хотя они еще не приобрели необходимой устойчивости и не внедрились в наши представления о мире.

Геохимическая история углерода, неизбежно теснейшим образом связанная с живым веществом, приводит к иному энергетическому аспекту биогеохимических явлений по сравнению с геохимическими явлениями, вне влияния жизни происходящими.

Природные явления, выраженные энергетически, обыкновенно сводятся к принципу Карно. Мы знаем, что они всегда связаны с деградацией энергии; количество свободной энергии, способной производить работу, падает с каждым природным явлением. Энергия рассеивается в виде тепла, – энтропия мира, как говорил Клаузиус, увеличивается, и уровень тепла выравнивается. Если мир имеет границу, если совокупность природных явлений конечна, – из этого должен последовать конец мира – уравнивание энергии, которое не позволит проявиться никакому природному явлению, связанному с энергией. Долгое время эти выводы считались достоверными следствиями, законом природы; не находили исключений из этого правила, приведшего к важным научным открытиям. Философская идея о конце мира вместе с тем соответствовала глубоким человеческим настроениям, идеальным антропоморфическим представлениям о природе. И до сих пор ценность и общность принципа Карно очень разнó оценивается учеными и философами. К уточнению этой оценки все больше приводит нас эволюция современной научной мысли. Перед ней вскрывается здесь кажущееся свободным новое поле математических и философских построений, ибо глубоко меняется наше представление о *соотношении между материей и энергией*. Не только резко, коренным образом изменилось наше понимание материи. Давно отошла в прошлое материя не только С. Карно (1824), но и материя Р. Клаузиуса (1854). Само представление об энергии под влиянием эмпирических обобщений начинает меняться; ход и последствия этого изменения нами в нужной мере еще не могут быть даже представлены. Принцип Карно неизбежно получит новое понимание. Проявления жизни являются эмпирическим фактом, с трудом входящим в рамки других природных явлений в аспекте принципа Карно. Уменьшение энергии, ее рассеяние в виде тепла, не имеет места в жизни (такой, как мы ее понимаем) зеленых хлорофилльных растений или автотрофных микробов, взятых в природном аспекте, т.е. неразрывно от биосферы.

Наоборот, в силу факта существования этих организмов количество свободной энергии, способной производить работу, очевидным образом увеличивается к концу их жизни в окружающей природе, в конце концов с ходом геологического времени. Свободный кислород, изготавливаемый зелеными растениями, каменный уголь, образующийся из их остатков, органические соединения их тел, питающие животных, движения и другие физические и химические проявления, очень различные и многочисленные, представляют выявления новой деятельности энергии, не сопровождаемой никоим образом, деградацией исходной лучистой энергии Солнца. Эта энергия перешла в такую форму, которая создает организм, обладающий потенциальным бессмертием, не уменьшающим, а увеличивающим действенную энергию исходного солнечного луча⁸⁴⁶. Физиологи, изучающие отдельно взятый – вне среды – организм животных, особенно высших, не считая себя обязанными делать эти выводы. Однако мир животных существует лишь за счет растительного живого вещества и отдельно существовать не может. И если бы зеленые растения погибли, он неминуемо должен был бы разделить их судьбу. Это одно нераздельное явление природы.

Мир животных сам по себе не представляет жизни. Животный организм рассеивает внутри своей физиологической машины энергию, накопленную зелеными хлорофиллсодержащими организмами. Но вся совокупность жи-

вотных, особенно цивилизованное человечество, по-видимому, соответствует тем же энергетическим проявлениям, которые столь характерны для зеленых растений. В своей совокупности животные и растения, вся живая природа представляют природное явление, противоречащее в своем эффекте в биосфере принципу Карно в его обычной формулировке. Обыкновенно в земной коре в результате жизни и всех ее проявлений *происходит увеличение действенной энергии*.

Если обратить внимание на всю биогеохимическую работу, производимую живыми организмами, от них неотделимую и ими создаваемую за счет захватываемой ими энергии, мы видим, что создается этим путем сложный, единый комплекс самодовлеющих организмов, активная энергия которых при одной и той же исходной, непрерывной, но не увеличивающейся энергии Солнца – увеличивается. Она увеличивается в ходе геологического времени. Это увеличение активной энергии сказывается хотя бы в увеличении сознательности и в росте влияния в биосфере в геохимических процессах единого комплекса жизни. Одно создание, медленно шедшее в геологическом времени, такой геологической силы, какой является характерное для нашей психологической эры цивилизованное человечество, ясно это показывает.

Но то же самое показывает нам процесс эволюции видов, теснейшим образом связанный с ростом действенной геохимической энергии⁸⁴⁷ и с полной переработкой биосферы по-новому.

Воздействие жизни на биосферу увеличивается при единообразном притоке действенной (солнечной) энергии. Живое вещество ее накапливает и создает, а не рассеивает.

То же сказывается и в расширении и углублении геохимических функций жизни в ходе геологического времени, во все большем и большем разнообразии морфологических форм ее, очевидно, неизбежно связанным с расширением химического разнообразия.

В явлениях биосферы, в силу существования жизни, энтропия вселенной должна была бы уменьшаться, а не увеличиваться. Это эмпирическое обобщение вызвало новые спекуляции. Немецкий физик Ф. Ауэрбах⁸⁴⁸ увидел в нем выражение нового принципа, противоречащего энтропии. Он назвал его эктропией. Он и другие исследователи старались вывести из него космогонические следствия.

Ничто, однако, не заставляет нас делать новые гипотезы. Энтропия Клаузиуса не имеет реального существования; это не факт бытия, это математическое выражение, полезное и нужное, когда оно дает возможность выражать природные явления на математическом языке. Оно верно только в пределах посылок. Отклонение такого основного явления, каким является живое вещество в его воздействии на биосферу, в биосфере от принципа Карно указывает, что *жизнь* не укладывается в посылки, в которых энтропия установлена.

Основным является обстоятельство, что жизнь в своих самых резких проявлениях неразрывно и теснейшим образом (подобно радиоактивности) связана с микроскопическим разрезом мира, где такие законности, как законности термодинамики, не имеют приложения. Именно в биосфере эта теснейшая связь – нам еще не понятная – жизни с явлениями, идущими вне обычного гравитационного поля, должна особенно резко сказываться, так как связь

жизни с биосферой нерасторжима в тех ее явлениях, которые нами изучаются, и сказывается в огромных перемещениях земного вещества.

Уже одна способность проявления в особом аспекте биогеохимических явлений указывает, что явления мира атомов – микроскопического разреза мира – могут играть основную роль в формах выявления конечного результата жизни в биосфере.

Сейчас происходит как раз в этом направлении работа мысли физиков, которая указывает на возможность именно такого объяснения энергетической особенности явлений жизни в биосфере – неподчинения ее здесь принципу Карно.

Может ставиться и более глубокий вопрос о самой возможности в этом разрезе ее изучения – изучения живого, а не умершего – нашими методами работы⁸⁴⁹.

Как мы увидим в следующем очерке, в XX в. были открыты новые природные явления, явления радиоактивности, вызывающие те же противоречия принципу Карно в его обычном понимании, к каким приводит и живое вещество, связанное с тем же проявлением микроскопического разреза мира в макроскопических явлениях земной коры.

21. Свободная энергия биосферы и живое вещество

Но вернемся к геохимической истории углерода и живого вещества. Мы видим в ней очень ясное выражение того же энергетического проявления жизни.

Живое вещество увеличивает действенную энергию земной коры двумя различными способами. Оно увеличивает ее благодаря своим обратимым процессам, прежде всего выделением газов, тесная связь которых с жизнью была уже указана. Жизнь создает не только газы, но всю земную атмосферу, так как все главные газы ее в своей господствующей массе биогенны – и кислород, и азот⁸⁵⁰, и углекислота.

В смысле создания свободной, действенной энергии планеты основным является перевод лучистой энергии Солнца через живое вещество в свободный кислород, охватывающий всю поверхность планеты, дающий ей совсем особые, нигде вне ее не наблюдаемые свойства.

Другое явление того же характера, ведущее к тому же результату – росту действенной энергии планеты, – есть растекание жизни по планете путем размножения.

Аппарат размножения организма является своеобразным и ни с чем несравнимым механизмом растекания геохимической энергии жизни, регулирующей миграцию элементов в биосфере, и тем самым всей земной коры. Скорость растекания в наиболее приспособленных для этой цели организмах достигает предела, физически возможного⁸⁵¹.

Живое вещество становится, таким образом, регулятором действенной энергии биосферы. Оно распределяет ее по всей земной поверхности более или менее единообразно. Весь поверхностный слой планеты становится, таким образом, через посредство живого вещества полем проявления кинетической и химической энергии.

Это растекание свободной энергии, по-видимому, взятое в целом непрерывно и неизменно, так же как неизменная солнечная радиация. Вместе с тем

благодаря химическим обратимым процессам живое вещество собирает лучистую энергию Солнца. Оно передает ее более глубоким слоям коры в виде химических соединений, могущих при определенных условиях вызывать выделение свободной энергии, в значительной мере в виде органогенных углеродистых тел и карбонатов. Количество этой накопленной потенциальной энергии увеличивается с течением времени до предела, определяемого геологическими условиями. Лучистая энергия Солнца таким же образом концентрируется через посредство живого вещества во всех химических соединениях, образованных свободным кислородом (всегда биогенным), во всех биогенных и, вероятно, во всех вадозных минералах без исключения, которые всегда более или менее связаны с жизнью.

Эта энергия постепенно выделяется по мере разложения таким способом образованных соединений и их превращения в устойчивые соединения при новых термодинамических условиях.

Для углерода мы знаем две несомненные формы этих устойчивых соединений, почти уже не содержащих накопленной энергии солнечных лучей. Это чистая угольная кислота и графит, самородный углерод. Чистая газообразная угольная кислота возвращается на поверхность и там вновь входит в жизненный цикл – замыкается круговой процесс. Графит остается в биосфере совершенно инертным, если только в тонкодисперсном и в распыленном состоянии он не окисляется под влиянием бактерий⁸⁵², или когда, выйдя из биосферы, достигнув ювенильных областей или магм, он вновь вступает в различнейшие химические реакции под влиянием свободной энергии высокой температуры этих областей.

Эти химические реакции могут идти для стойких углеродистых веществ только благодаря их чрезвычайной распыленности. Распыленность – рассеяние углерода очевидно, связана с живым веществом, т.е. она в конце концов производится солнечной энергией.

В общей экономике земной коры большие скопления известняков, каменных углей или нефтей являются господствующей формой углерода. Но их мелкие массы, рассеянные «следы», всюду находимые, играют гораздо более значительную роль. Они химически деятельны, окисляются, всюду становятся центрами химической деятельности. Вследствие их малых размеров, благодаря молекулярным силам их поверхностей, они вызывают невозможные с обычной энергетической точки зрения химические реакции, проявляющиеся в грандиозных геохимических явлениях.

С геологической точки зрения важно отметить, что это состояние рассеяния сконцентрировано в главной массе не в океане и в морях, где собрана самая большая масса живого вещества, но на континентах и островах, особенно в газообразной атмосфере.

Мы видим здесь новую форму геохимической роли этих частей земной коры.

22. Геохимическая деятельность человечества

Геохимический цикл углерода и с ним вместе геохимическая история других химических элементов не остаются неизменными в продолжение геологического времени. Несомненно, что во время эволюции животных и растительных видов химические молекулы, их образующие, не остаются теми

же самыми. Но это изменение химического состава проявлялось в течение геологического времени лишь внутри, в живом веществе. Вне его, в косной материи, начиная с архейской эры до плейстоцена, создавались одни и те же ассоциации одних и тех же минералов⁸⁵³.

Но в нашу геологическую эпоху – в психозойскую эру, в эру разума⁸⁵⁴, – появляется новый геохимический фактор первостепенной важности. В течение последнего десятка-двух тысяч лет геохимическое воздействие человечества, захватившего посредством земледелия зеленое живое вещество, стало необыкновенно интенсивным и разнообразным. Мы видим удивительную быстроту роста геохимической работы человечества. Мы видим все более яркое влияние сознания и коллективного разума человека на геохимические процессы. Человек ввел в структуру планеты новую форму действия живого вещества на обмен атомов живого вещества с косной материей. Раньше организмы влияли на историю только тех атомов, которые были нужны для их роста, размножения, питания, дыхания. Человек расширил этот круг, влияя на элементы, нужные для техники и для создания цивилизованных форм жизни. Человек действует здесь не как *Homo sapiens*, а как *Homo sapiens faber*⁸⁵⁵.

И он распространяет свое влияние на все химические элементы. Он изменяет геохимическую историю всех металлов, он образует новые соединения, воспроизводит их в количествах того же порядка, какой создался для минералов, продуктов природных реакций⁸⁵⁶. Этот факт исключительной важности в истории всех химических элементов. Мы видим в первый раз в истории нашей планеты образование новых тел, невероятное изменение земного лика. С геохимической точки зрения все эти продукты – массы свободных металлов, таких, как металлический алюминий, никогда на Земле не существовавший, железо, олово или цинк, массы угольной кислоты, произведенной обжиганием извести или сгоранием каменных углей, огромные количества серного ангидрида или сероводорода, образовавшихся во время химических и металлургических процессов, и все увеличивающееся количество других технических продуктов – не отличаются от минералов. Они изменяют вечный бег геохимических циклов⁸⁵⁷. С дальнейшим развитием цивилизации влияние этих процессов должно все возрастать, миграция атомов на биогенном базисе будет все больше расширяться и в то же время будет расти число ею захваченных атомов⁸⁵⁸.

Очевидно, что это неслучайный факт, что он был предзаложен всей палеонтологической эволюцией. Это такой же природный факт, как и остальные. Мы видим в нем, однако, новое явление, в котором живое вещество действует как будто резко в противоречии с принципом Карно.

Где остановится этот новый геологический процесс? И остановится ли он?

Поэты и философы дают нам ответы, которые человеку науки часто не кажутся невероятными и невозможными. Изучение геохимии доказывает важность этого процесса и его глубочайшую связь со всем химическим строением земной коры. Он находится еще в состоянии эволюции, конечный результат которой от нас еще скрыт. Но таков, как он уже есть теперь и каким наверно останется через века, он является фактором, все резче изменяющим обратимые геохимические циклы всех элементов. Он вводит в земную кору новые соединения, и это соединения еще более неустойчивы в термодинамических

условиях земной коры, чем те, которые существовали раньше; они являются источником более интенсивной активной энергии, увеличивают свободную энергию земной коры, остававшуюся неизменной с незапамятных времен.

Человек всюду увеличивает количество атомов, выходящих из старинных циклов – геохимических «вечных циклов». Он усугубляет нарушение этих процессов, вводит туда новые, расстраивает старые. С человеком, несомненно, появилась новая огромная геологическая сила на поверхности нашей планеты. Равновесие в миграции элементов, которое установилось в течение геологических времен, нарушается разумом и деятельностью человечества. Мы находимся в настоящее время в периоде изменения этим путем условий термодинамического равновесия внутри биосферы⁸⁵⁹.

Очерк шестой

РАДИОАКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ РЯДОВ УРАНА, ТОРИЯ И АКТИНОУРАНА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Радиоактивные ряды урана, тория и актиноурана

Радиоактивные элементы являются такими химическими элементами, атомы которых непрестанно разбиваются, испуская излучения и образуя новые атомы, новые химические элементы.

Это открытие, совершенно изменившее мышление натуралистов XX столетия, было сделано А. Беккерелем в 1896 г., но понято и выявлено к 1902 г. в результате совместной работы Э. Резерфорда и Ф. Содди в Монреале в Канаде в 1898–1902 гг. и быстро и глубоко было охвачено экспериментальной работой, стало научной истиной. Оно было понято и независимо П. и М. Кюри в Париже примерно в то же время или даже раньше, но благодаря тяжелым тогда условиям научной работы супругов Кюри оно там не могло в должной мере развиваться⁸⁶⁰.

Ход радиоактивного распада совершенно независим от земных полей и форм энергии, от сил природы, на Земле известных. Как указывал П. Кюри, он может быть и неизбежно становится «эталоном времени»⁸⁶¹.

Изучая его, можно установить *генеалогические* ряды вновь образующихся в его результате элементов, количественные соотношения между которыми неизменны, так как, разбиваясь, радиоактивные атомы дают начало определенному числу новых элементов, имеющих свою совершенно отличную индивидуальность.

Явление радиоактивности самым основным образом изменяет, таким образом, наши представления об окружающем прежде всего тем, что оно связывает материю, которую физики до того отождествляли с протяженностью и с движением протяженных тел, – связывает ее с временем. Оно связывает ее с временем в том смысле, что элемент материи современной науки – атом – имеет строго определенную длительность, конечное существование и неизбежно распадается в ходе времени.

Бренность бытия является характерной чертой атома и резко проявляется в земной коре. Атом не является только формой пространства, он является для нас элементарной формой пространства-времени⁸⁶².

Одновременно отпадает возможность, как это логически неизбежно следует из отождествления атома с элементом пространства-времени, с признанием его основной единицей протяженности – деления, – отделять проявления энергии от проявлений материи. Они отделимы только в нашем воображении. В реальном мире они неотделимы.

Изучая в геохимии историю атомов нашей планеты, мы тем самым изучаем ее не только в пространстве – в протяженном, в веществе, – но и во времени, от него неотделимом, и изучаем не только материю, но и с ней нераздельную энергию, которая в радиоактивности, подобно энергии жизни, проявляется в земной коре в действенной форме.

В двух проявлениях энергия получает в геохимии особое выражение. Во-первых, в том, что при распаде образуются новые атомы с новыми свойствами, которые меняют скачками, резко и определенно, химические свойства той среды, в которой они находятся. Во-вторых, все циклы геохимических миграций меняются, и с ходом времени эти изменения становятся все большими, накапливаются. Благодаря радиоактивному распаду идет заметное только в большие промежутки времени (порядка миллиардов лет) изменение атомного состава планеты – эволюция ее вещества и ее активной энергии. Химически наша планета сейчас и два миллиарда лет позже или раньше – *равные тела*. Этот распад неизменно сопровождается нагреванием, являющимся функцией атомного состава.

Эти два основных явления коренным образом меняют проблематику геохимии.

С одной стороны, приобретает в ней огромное значение атомное число (порядковый номер) и должно быть обращено внимание на возможность различных темпов и форм миграций для одного и того же химического элемента, характеризуемого одним и тем же атомным числом для всех его изотопов. Нового рода задачи появляются в геохимии, так как масса, равновесие, физико-химические процессы материальной среды получают новое значение в этой меняющейся в своей сущности в ходе времени среде. Атомные веса окружающих элементов материи меняются в связи с геохимическими процессами. Новые явления должны быть учитываемы при научном суждении. По этому пути научная мысль только что направляется. Надо учитывать, например, что путем изменения веса урановых и ториевых тел меняется геохимия свинца⁸⁶³, что исчезновение в виде газов новых элементов дает пустоты в твердой среде в геохимической истории урана⁸⁶⁴, быстро заполняющиеся газами и водными растворами, и т.п. Все радиоактивные тела находятся в *радиохимическом изменении*, отличном от выветривания и метаморфизма. Химия их меняется с ходом времени^{864а}.

С другой стороны, тепловой эффект радиоактивных распадов оказался столь значительным, что позволяет отбросить гипотезу о расплавленной некогда планете и дает начало новому научному учету атомного нагревания вещества планеты, резко различного в разных ее местах.

Несмотря на огромное значение уже этих изменений проблематики в геохимии, ясно, что это только начало; в ближайшее время должны быть поставлены новые, не меньшего значения вопросы.

Две стороны явлений радиоактивности оставались сейчас без систематически поставленного исследования и не прилагались последовательно к исследованию геологических (в широком понимании) и геохимических проблем. Во-первых, остаются в общем в стороне химические изменения, вносимые радиоактивным распадом в химические равновесия земной коры, создание им новых *соединений*, и, во-вторых, проявление радиоактивного распада всех элементов, кроме U–Th–AcU и элементов их рядов.

Между тем все больше накапливается данных, заставляющих не только думать, но и научно исследовать химические проявления радиоактивного распада в области земных химических реакций и равновесий. Химическое действие α - и β -лучей сказывается в земной коре в *радиохимических явлениях*, не связанных с образованием новых элементов. В радиологии на очереди стоит систематическое выявление радиоактивных свойств всех химических элементов.

Возможность этого явления должна быть принята во внимание при изучении температуры земных тел – больших и малых – как функции радиоактивного распада составляющих их атомов.

Как мы увидим из истории тория и урана и их производных, здесь рассматриваемых, выясняется с огромной ясностью, что тепловой режим планеты в значительной мере определяется радиоактивным распадом, причем атомы этих элементов играют в нем преобладающую роль. Но уже сейчас ясно, что не входящие в эти ряды калий и рубидий не могут быть оставлены без внимания.

Очевидно, надо идти дальше по открывающемуся пути.

Надо принимать во внимание распад – первичный или вторичный – всех элементов. В зависимости от этого каждое тело в земной коре должно обладать своей температурой и излучать или воспринимать теплоту из окружающей среды в зависимости от своего химического состава.

Здесь открываются не только геохимические, но и геологические проблемы большой значимости. Мне кажется, научная мысль сейчас как раз стоит на пороге перед огромной важности проблемами, в решении которых геохимия должна занять видное место. Я могу это здесь только указать. Создается новая научная область – *радиогеология*.

* * *

Я остановлюсь здесь почти исключительно на трех радиоактивных рядах урана, актиноурана и тория, из которых недавно еще считалось, что урановый ряд распадается на два – урановый и актиниевый, но в конце 1932 г. А.В. фон Гроссе доказал, что вывод, сделанный А. Пиккаром (1917–1921), правилен и что ряд актиноурана независим от рядов урана и тория. Многочисленные и важные вытекают из этого следствия⁸⁶⁵.

Учитывая изотопы, мы имеем здесь дело с элементами 12 атомных чисел (из 92), генетически между собой связанными; из них 2 – водород и гелий, генетически с остальными связанными, находятся в особом положении.

Изотопы следующих 10 атомных чисел входят как таковые в ряды U–Th–AcU: Tl (№ 81), Pb (№ 82), Bi (№ 83), Po (№ 84), Rn (№ 86), Ra (№ 88), Ac (№ 89), Th (№ 90), Pa (№ 91) и U (№ 92).

Но сверх того являются радиоактивными K (№ 19), Rb (№ 37), Sm (№ 62); последний выявлен в 1932–1933 гг.

В связи с этим надо допустить, что с ними связаны изотопы Ca (№ 20), Sr (№ 38), Nd (№ 60).

Таким образом для 20–21 из 92 атомных чисел химически различных элементов, т.е. для 21,7–22,9%, уже радиоактивный распад установлен*.

Количество известных для U–Th–AcU изотопов превышает 40.

Два главных – по массе – ряда U и Th, выражаются следующими диаграммами распада (табл. 18а и 19)**.

Еще до сих пор эти ряды не могут считаться окончательно исследованными. Постоянно открываются новые явления, и, может быть, дальнейшее изучение изменит их весьма существенно. Так, например, не исключена возможность, что торий явится генетически связанным с одним из изотопов урана. Это, конечно, пока лишь спекуляция, но важно помнить, что мы имеем дело с явлением, в котором выяснены лишь общие черты, и *нельзя смотреть на эту таблицу как на вполне законченную*.

В этой таблице указаны, с одной стороны, новые образующиеся атомы, отвечающие разным химическим элементам, а с другой стороны, связанные с их выделением излучения, состоящие из заряженных (+) атомов гелия (α), электронов (–) (β) и световых излучений с очень короткой длиной волны (γ), которые можно связать с выделением одного фотона.

Открытие положительного электрона (1933) заставляет быть особенно осторожным. Возможно полное изменение наших взглядов на эти таблицы распада. Это вытекает, между прочим, и из опытов Дебьерна⁸⁶⁶, считающего вероятным существование связанного с выходом фотона изотопа радия – *неорадия* и его аналогов.

Одним из крупнейших обобщений в этой области, много выяснившим ход распада радиоактивных элементов, явилось открытием *закона смещения* атомов в периодической системе элементов, сделанное в 1911 г. независимо друг от друга в Англии Ф. Содди и А. Ресселем и также независимо в Германии К. Фаянсом. Содди создал понятие изотопов и наиболее глубоко охватил явление. Флекк и дон Гевеши вскрыли изменение химических свойств. Создалась радиохимия, обобщенная впервые Содди⁸⁶⁷. Закон смещения указывает, что образование нового атома связано с выделением им α -частицы (заряженного двумя положительными зарядами атома гелия) или β -частицы (отрицательного электрона). В первом случае новый элемент перемещается в периодической системе на *два места налево* от исходного элемента и явля-

* Новое открытие И. Кюри и Ф. Жолио – открытие нового рода радиоактивности, связанного с выделением положительного электрона (позитрона), очевидно, должно сильно раздвинуть область этих явлений. Уже сейчас (март, 1934) ясно, что радиоактивные изотопы могут дать три элемента – N (№ 7), P (№ 15), Si (№ 14), т.е. радиоактивный распад установлен для 24 из 92 порядковых (атомных) чисел (26,09%).

** Табл. 20, 21 и 23 печатаются без изменения по сравнению с изданием “Очерков геохимии” 1934 г., табл. 18, 18а, 19 и 22 приведены по тексту издания: “В.И. Вернадский. Труды по геохимии”, М.: Наука, 1994 г. – *Прим. ред.*

Семейство актиноурана

VI	U	92	U^{235} , AcU (актиноуран) $7,07 \cdot 10^8$ лет				
V	Pa	91	$\downarrow \alpha$	Pa^{231} , Pa (протакийний) $3,2 \cdot 10^4$ лет			
IV	Th	90	Th^{231} , UY (уран Y) 25,6 часа	β $\downarrow \alpha$	Th^{227} , RdAc (радиоактивный) 18,9 дня		
III	Ac	89		Ac^{227} , Ac (актиний) 21,7 года	$\beta(98,8\%)$ $\downarrow \alpha$		
II	Ra	88		$\downarrow \alpha$ (1,2%)	Ra^{223} , AcX (актиний X) 11,2 дня		
I	Fr	87		Fr^{223} , AcK (актиний K) 21 мин.	β $\downarrow \alpha$		
0	Em	86			Em^{219} (актинон) 3,92 сек.		
VII	At	85			$\downarrow \alpha$	At^{215}	
VI	Po	84			Po^{215} , AcA (актиний) $1,83 \cdot 10^{-3}$ сек.	$\beta(5 \cdot 10^{-4}\%)$ $\downarrow \alpha$	Po^{211} , AcA (актиний C')
V	Bi	83			$\downarrow \alpha$ (~100%)	Bi^{211} , AcC (актиний C) 2,16 мин.	β (0,32%) $\downarrow \alpha$
IV	Pb	82			Pb^{211} , AcB (актиний B) 36,1 мин.	β $\downarrow \alpha$ (99,68%)	Pb^{207} , AcD (свинец)
III	Tl	81				Tl^{207} , AcC'' (актиний C'') 4,76 мин.	β

ется изотопом находящегося на этом месте элемента, т.е. химически от него неотличимым. Во втором случае (при потере одного отрицательного заряда) новый атом обладает химическими свойствами элемента, следующего в периодической системе *направо* от элемента, теряющего электрон.

Эта важная закономерность открыла возможность точно количественно представить и предвидеть механизм явления радиоактивного распада. В обоих случаях надо принимать, что выход заряженного двумя положительными зарядами атома гелия и заряженного одним отрицательным зарядом электрона причинно зависит от ядра исходного атома и связан с его разрушением.

Семейство урана – радия

VI	U	92	U^{238} , UI (уран I) $4,5 \cdot 10^9$ лет		U^{234} , UII (уран II) $2,33 \cdot 10^5$ лет			
V	Pa	91	$\downarrow \alpha \nearrow \beta$	Pa^{234} , UX ₂ 1,14 мин. Pa^{234} , UZ 6,7 часа	β (99,85%) $\downarrow \alpha$ β (0,15%)			
IV	Th	90	Th^{234} , UX ₁ (уран X ₁) 24,5 дня		Th^{230} , Io (ионий) $8,3 \cdot 10^4$ лет			
III	Ac	89			$\downarrow \alpha$			
II	Ra	88			Ra^{226} , Ra (радий) 1590 лет			
I	Fr	87			$\downarrow \alpha$			
0	Em	86			Em^{222} , Rn (радон) 3,825 дня			
VII	At	85			$\downarrow \alpha$ At ²¹⁸ несколько секунд			
VI	Po	84			Po^{218} , RaA (радий A) 3,05 мин.	$\downarrow \alpha$ Po^{214} , RaC' (радий C') $6 \cdot 10^{-4}$ сек.		Po^{210} , RaF (полоний) 168 дней
V	Bi	83		$\downarrow \alpha$ (99,97%)	Bi^{214} , RaC (радий C) 19,7 мин.	β (99,96%) $\downarrow \alpha$ 5,0 дней	Bi^{210} , RaE (радий E) β (~100%) $\downarrow \alpha$	
IV	Pb	82		β Pb^{214} , RaB (радий B) 26,8 мин.	$\downarrow \alpha$ (0,04%) Pb^{210} , RaD (радий D) 22 года	$\downarrow \alpha$ ($5 \cdot 10^{-5}\%$)	Pb^{206} , RaG (свинец)	
III	Tl	81			Tl^{210} , RaC'' (радий C'') 1,32 мин.	β Tl^{206} , RaE'' (радий E'') 4,23 мин.		

Сейчас мы переживаем одно из крупнейших изменений по отношению к γ -излучению. После того как Коваржик⁸⁶⁸ указал на то, что при γ -излучении (первичном) выделяется фотон (1925), сейчас (1933) начинает казаться, что подходит коренная перестройка наших о нем представлений. Их изучение важно в связи с ролью позитрона.

Надо иметь в виду, что γ -излучения отвечают наиболее интенсивным, коротким радиациям, образующимся на нашей планете⁸⁶⁹. Наиболее интенсивные γ -лучи доходят до $1,55 \cdot 10^{-11}$ см длины для MsThII (Йованович); напряжение достигает 10^7 в. Возможно, что поступающие на Землю извне космические лучи достигают длины волн 10^{-12} см и напряжений выше 10^9 в⁸⁷⁰.

Семейство тория

IV	Th	90	Th ²³² , Th (торий) 1,39 · 10 ¹⁰ лет		Th ²²⁸ , RdTh (радиоторий) 1,90 года		
III	Ac	89	↓ α	Ac ²²⁸ , MsTh ₂ (мезоторий O) 6,13 часа	β (~100%) ↓ α		
II	Ra	88	Ra ²²⁸ , MsTh ₁ (мезоторий I) 6,7 года	β ↓ α	Ra ²²⁴ , ThX (торий X) 3,64 дня		
I	Fr	87		Fr ²²⁴ (франций)	β ↓ α		
0	Em	86			Em ²²⁰ , Th (торон) 54,5 сек.		
VII	At	85			↓ α	At ²¹⁶ (астатин) 3 · 10 ⁻⁴ сек.	
VI	Po	84			Po ²¹⁶ , ThA (торий A) 0,158 сек.	β (0,013%) ↓ α	Po ²¹² , ThC' (торий C') 3 · 10 ⁻⁷ сек.
V	Bi	83			↓ α (~100%)	Bi ²¹² , ThC (торий C) 60,5 мин.	β (66,3%) ↓ α
IV	Pb	82			Pb ²¹² , ThB (торий B) 10,6 часа	β ↓ α (33,7%)	Pb ²⁰⁸ , ThD (свинец)
III	Tl	81				Tl ²⁰⁸ , ThC'' (торий C'') 3,1 мин.	β

В части уранового ряда между UI и Io, несомненно, существуют пропуски. Существует еще элемент UZ, положение которого вызывает некоторые сомнения. Очень вероятно, что он связан с UII. Но еще нельзя заключить, что здесь есть какие-либо неизвестные до сих пор элементы.

Учитывая работу А.Ф. фон Гроссе⁸⁷¹, третий ряд актиноурана получает следующее выражение (табл. 18).

В этих рядах существует 41 химический элемент – изотопы, генетически связанные между собой. Очень возможно, что есть еще несколько элементов; соотношение между UIII, UZ, вероятно, более сложно, чем мы ныне это предполагаем.

Мне кажется, что независимость актиноуранового ряда в той форме, в какой она вытекает из представлений Пиккара – фон Гроссе, указывает на существование зауранового элемента. Ураном периодическая система не кончается⁸⁷².

Большинство элементов существует в этих рядах лишь очень короткое время. Однако это существование далеко не безразлично с точки зрения гео-

**Длительность существования радиоактивных элементов рядов U–Th–AcU
(в секундах)**

<i>T</i>				
Года	UI ⁸⁷³	$1,4 \cdot 10^{17}$	92	(уран)
Дни	UX ₁	$2,12 \cdot 10^6$	90	(торий)
Сек.	UX ₂	$6,84 \cdot 10^1$	91	(протактиний)
Часы	UZ	$2,4 \cdot 10^4$		
Года	UII	$9,4 \cdot 10^{12}$	92	
”	AcU	$4,0 \cdot 10^8$	92	(уран)
Дни	UY	$8,8 \cdot 10^4$	90	
Года	Io ⁸⁷⁴	$2,31 \cdot 10^{12}$	90	
	Ra	$5,02 \cdot 10^{10}$	88	(радий)
Дни	Rn	$3,03 \cdot 10^5$	86	(радон)
		$3,05 \cdot 10^5$		
Мин.	RaA	$1,83 \cdot 10^2$	84	(полоний)
”	RaB	$1,61 \cdot 10^3$	82	(свинец)
”	RaC	$1,18 \cdot 10^3$	83	(висмут)
Сек.	RaC’	Ок. 10^{-6}	84	
Мин.	RaC’’	$7,92 \cdot 10^1$	81	(таллий)
Года	RaD	$6,94 \cdot 10^8$	82	
Дни	RaE	$4,32 \cdot 10^5$	83	
		$4,26 \cdot 10^5$		
”	RaF	$1,21 \cdot 10^7$	84	(полоний)
Года	Pa	$3,2 \cdot 10^4$	91	(протактиний)
”	Ac	$6,3 \cdot 10^8$	89	(актиний)
Дни	RdAc	$1,63 \cdot 10^6$	90	
	AcX	$9,7 \cdot 10^5$	88	
		$9,85 \cdot 10^5$		
Сек.	An	$3,92 \cdot 10^0$	86	
”	AcA	$2 \cdot 10^{-3}$	84	
Мин.	AcB	$2,16 \cdot 10^3$	82	
”	AcC	$1,30 \cdot 10^3$	83	
Сек.	AcC’	Ок. $5 \cdot 10^{-3}$	84	
Мин.	AcC’’	$2,86 \cdot 10^2$	81	
		$2,83 \cdot 10^2$		
Года	Th	$5,6 \cdot 10^{17}$	90	
	MsThI	$2,1 \cdot 10^8$	88	
Часы	MsThII	$2,21 \cdot 10^4$	89	
Года	RdTh	$6,10 \cdot 10^7$	90	
Дни	ThX	$3,14 \cdot 10^5$	88	
Сек.	Th	$5,45 \cdot 10^1$	86	
”	ThA	$1,4 \cdot 10^{-1}$	84	

Таблица 20 (окончание)

		T		
Часы	ThB	$3,82 \cdot 10^4$	82	
Мин.	ThC	$3,63 \cdot 10^3$	83	
Сек.	ThC'	10^{-9} (??)	84	
		$< 10^{-6}$		
Мин.	ThC''	$1,86 \cdot 10^2$	81	

химических явлений, особенно когда, как мы увидим, преходящие тела выделяются в газообразном состоянии, как, например, «эманации»:

Радон Rh	3,825д	} изотопы № 86
Торон Th	54,4с	
Актинон An	3,92с	

В таблице 20 приведены (с поправкой для AcU-ряда) числа (Международного стандартного комитета по радию, 1931) реальной длительности радиоактивных элементов, наблюдаемых вследствие радиоактивного распада в веществе земной коры, где находятся элементы ряда U-Th-AcU.

В этой таблице T – половинный период жизни. Из этой таблицы видно, что амплитуда существования радиоактивных элементов чрезвычайно велика и выражается числом порядка не менее 10^{23} , может быть, 10^{26} сек.

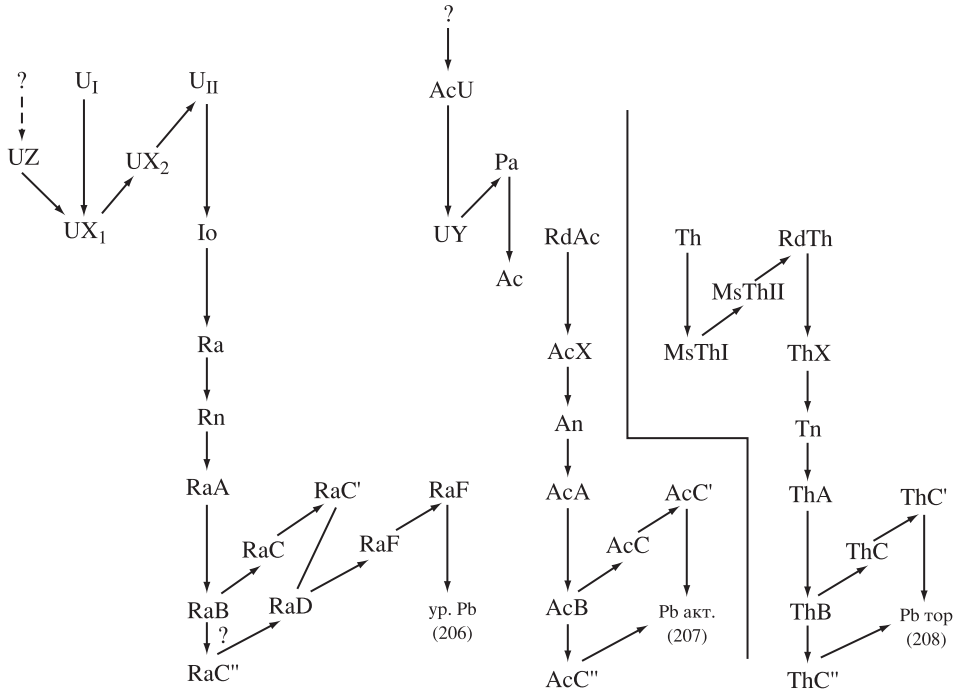
Существуют элементы, длительность существования которых отвечает:

Таблица 21

Доли секунды	$10^{-1} \dots 10^{-3} \dots 10^{-6} \dots 10^{-9}?$	} В секундах
Секунды	$10^0 \cdot 10^1$	
Минуты	$10^1 \cdot 10^2 \cdot 10^3$	
Часы	10^4	
Дни	$10^5 \cdot 10^6 \cdot 10^7$	
Годы	$10^8 \cdot 10^9 \cdot 10^{10} \dots 10^{12} \cdot 10^{13} \dots 10^{17}$	

Таблица 22

Изотопы	Период полураспада	Атомный номер	Элементы
UI	$4,55 \cdot 10^9$	92	Уран I
UII	$2,3 \cdot 10^5$	92	Уран II
Io	$8,2 \cdot 10^4$	90	Ионий
Ra	$1,6 \cdot 10^3$	88	Радий
Pa	$3,2 \cdot 10^4$	91	Протактиний
AcU	$7,7 \cdot 10^8$	92	Актиноуран
Th	$1,389 \cdot 10^{10}$	90	Торий



Некоторые более устойчивые тела существуют сотни тысяч, миллиарды лет. Их значение в геохимических процессах еще больше: это перечисленные в табл. 22 элементы.

Для RaG , AcD и ThD долговечность, вероятно, того же порядка, а может быть, большего, чем у тория и урана.

Таким образом, с химической точки зрения в этих рядах элементов мы можем отличать 5 химически различных элементов (U , Th , Pb , Pa и Ra), встреченных в значительных массах в природе. Существует еще 1) актиний (№ 89), долговечность (t) которого гораздо меньшая, она достигает приблизительно 19,5 лет; 2) полоний (№ 84) с продолжительностью жизни 136,5 дня; для полония и актиния более устойчивые элементы неизвестны; 3) газы – радон (Rh) и его изотопы – совершенно эфемерные и 4) также недолговечны изотопы таллия и висмута.

Резкое изменение при радиоактивном распаде химических свойств земного вещества и связанные с этим миграции химических элементов делают удобным представление происходящего процесса в форме таблицы, в которой видно происходящее изменение химических свойств. Я с этим изменением даю здесь таблицу (табл. 23).

С этими радиоактивными элементами, кроме прочных свинцов, генетически связан еще один прочный элемент. Это газ *гелий*, непрестанно образующийся в течение радиохимических превращений. Излучения α представляют атомы гелия, обладающие двумя положительными зарядами. Эти атомы быстро теряют или компенсируют свои положительные заряды и превращаются в нейтральные атомы, представляющие обычные атомы гелия.

Предполагавшееся не раз выделение при природном нормальном распаде положительно заряженных атомов водорода пока не доказано.

Все эти генетически связанные химические элементы более или менее долго остаются не только в тех же месторождениях, но и в тех же минералах.

Таким образом, с точки зрения химических реакций все урановые минералы содержат U, Th, Po, Ra, He, Pb, Ac, Pa, Rn, и, может быть, H, и все минералы тория содержат Th, He, Pb, Ra, Tn. Их количество в этих минералах связано с их долговечностью.

Можно его теоретически определить; эти определения вполне соответствуют наблюдаемым фактам.

Древние минералы, образовавшиеся в отдаленном прошлом, порядка долговечности атомов урана и тория ($4,5 \cdot 10^9$ лет для первых и $1,5 \cdot 10^{10}$ лет для вторых), могут содержать максимальные количества этих тел, соответствующих их радиоактивным равновесиям.

Так, например, максимальное количество Ra в уране составляет $3,4 \cdot 10^{-5}\%$ массы урана, ибо если Ra непрерывно образуется из атомов иония (химически Th), происходящих из UП и т.д., он непрерывно, в свою очередь, разлагается, давая эманацию. Определенное количество – $3,4 \cdot 10^{-5}\%$ Ra – в уране соответствует равновесию этих двух явлений: образованию и разрушению радия.

В следующей таблице даны эти максимальные величины согласно последним таблицам Международного радиового комитета 1931 г. (в весовых процентах от урана), могущие находиться в древних минералах (табл. 24).

Эти отношения, установленные путем вычисления, часто наблюдаются в земных минералах. Они с очевидностью показывают порядок величины их возраста: они существуют в том состоянии, в каком мы их теперь наблюдаем, по меньшей мере десятки миллионов лет⁸⁷⁵.

В каждой урановой массе находятся еще элементы актиноуранового ряда. Их количества, однако, менее значительны, ибо 96% атомов UI попадают в ряд разложения Ra и только 4% – в ряд актиноурана⁸⁷⁶. Самый важный элемент актиноурановой серии – протактиний – составляет $2,73 \cdot 10^{-5}\%$ всей массы урана⁸⁷⁷. По Гроссе⁸⁷², в уране 0,4% по весу AcU.

Минералы изменяются, когда переходят из одной термодинамической оболочки в другую и даже когда они находятся в различных внешних условиях в той же оболочке. Начинаются самопроизвольные миграции их атомов.

Таблица 24

Урановый ряд		Ториевый ряд		Урановый ряд		Ториевый ряд	
UП	$2,0 \cdot 10^{-2}$	MsThI	$4,2 \cdot 10^{-8}$	RaA	$3,1 \cdot 10^{-13}$	ThB	$8,5 \cdot 10^{12}$
UX ₂	$8 \cdot 10^{-11}$	MsTsII	$5,2 \cdot 10^{-12}$	RaB	$2,7 \cdot 10^{-12}$	ThC'	$7,9 \cdot 10^{-13}$
UX ₁	$1,4 \cdot 10^{-9}$	RdTh	$1,5 \cdot 10^{-8}$	RaC'	$2,0 \cdot 10^{-12}$	ThD(Pb)	$1,2 \cdot 10^{-14}$
Io	$3,9 \cdot 10^{-4}$	ThX	$7,4 \cdot 10^{-11}$	RAD	$8,6 \cdot 10^{-7}$		
Ra	$3,4 \cdot 10^{-5}$	Th	$1,2 \cdot 10^{-14}$	RaE	$7,1 \cdot 10^{-7}$		
Rn	$5 \cdot 10^{-10}$	ThA	$3,1 \cdot 10^{-17}$	RaF(PO)	$1,9 \cdot 10^{-8}$		

Сила, которая возбуждает это движение в радиоактивных минералах, особая, межуатомная.

Химические свойства новых атомов, образовавшихся в результате изменения старых, так же как само это изменение, являются одной из причин различных новых химических реакций, совершающихся в этих минералах, когда последние находятся в устойчивом состоянии в их среде. Химические свойства этих новых атомов очень отличаются от свойств элементов, из которых они происходят, они входят в новые химические циклы и отделяются от атомов, с которыми они были генетически связаны.

Так, атомы Ra, Pb, Io образуют новые соединения и отделяются от урана, первые два и от тория. Ионий – изотоп тория, и отвечающая ему часть вещества урановых минералов оказывается резко отличной по химическим свойствам от урана. Атомы иония попадают в геохимические циклы тория, как мы увидим, резко отличные от урановых. Любопытно, что такая же реакция происходит и с веществом тория: часть его вещества – мезоторий I, изотоп радия – собирается в водах вместе с последним, отделяясь от тория.

Эти вновь возникающие элементы вследствие позже происходящих химических процессов могут скопляться далеко от исходных урановых и ториевых минералов. Для сильно радиоактивных элементов, например для радия, можно отметить, что до сих пор при этом никогда не встречены его концентрации, равные их равновесию в урановых или ториевых минералах или большие. Новые *нерадиоактивные* элементы, как гелий или ториевый свинец, легко дают, например, подобные концентрации, собираются в значительные массы.

Перед нами открывается совершенно неожиданная картина окружающего нас вещества, которую раньше никто не мог представить себе даже в самой смелой фантазии. Часть вещества находится в нерушимом покое в своих системах атомов за все геологическое время – $n \cdot 10^9$ лет. Другая достигла нерушимости или подходит к ней – нерушимости в смысле *радиоактивных равновесий* (столько атомов создается, сколько разрушается), это древние радиоактивные минералы. Третья находится в стадии неустойчивого равновесия, правда направленного в одну сторону (изменение направления потребовало бы приложения такой энергии, которая невозможна на нашей планете; она ее бы разрушила). Ее неустойчивость затухает, приближается с ходом времени к радиоактивному равновесию.

В нашем современном представлении косная земная материя кажется составленной из двух резко различных форм. Одна непрерывно выделяет энергию, другая кажется совершенно инертной.

С таким представлением сейчас больше из-за соображений логической последовательности, чем на основании эмпирических данных, не мирится человеческая мысль.

Кажется странным, что такое основное свойство – резкое проявление атомной энергии – было особенным свойством урана, актиноурана и тория, трех химических элементов, которые в других отношениях ничем не отличаются от остальных простых тел. После открытия радиоактивности высказана была гипотеза (по-видимому, впервые Г. ле Боном)⁸⁷⁸, что радиоактивность есть общее свойство всех химических элементов, что это общее свойство ма-

терии. Явления, установленные для урана, актиноурана, тория, представляют факт общего характера⁸⁷⁹.

Как указывалось, научная мысль начинает все определеннее идти в этом направлении. В 1907 г. была открыта Кемпбелем и Уудом радиоактивность рубидия и калия. Для них сперва были открыты β -, потом γ -лучи. В 1932 г. открыта радиоактивность самария (α -лучи) фон Гевеши и Палем, в 1933 г. М. Кюри – радиоактивность № 61 (β -лучи). Сейчас появляются известия о радиоактивности бериллия. Радиоактивность калия и рубидия должна учитываться в ее геохимическом эффекте уже сейчас, и мы встретимся с ней позже⁸⁸⁰.

Надо думать, что эти открытия направят сейчас внимание в эту очень мало научно затронутую область и через некоторое время можно будет судить об этой гипотезе с большей уверенностью, чем сейчас.

Мне кажется, сейчас вопрос стоит не столько о трудностях исследования, сколько о том, что в этих областях недостаточно работают.

Так, только из-за этого пока нельзя установить для рубидия и калия, геохимическое значение распада которых, несомненно, гораздо больше, чем распада урана и тория, ввиду их распространенности (особенно калия), опытным путем те законности, которые выяснены для обычных радиоактивных элементов. Едва ли однако можно ожидать, чтобы эти законности оказались иными, но проверка должна быть сделана. Прежде всего необходимо установить образование из калия и рубидия изотопов кальция и стронция. Это геохимическая задача, обсуждение которой выходит за пределы этой книги. Она ждет исследователя⁸⁸¹.

То же самое наблюдается и в другой области. Несомненно, что отрицательный результат проб, попыток открыть распад атомов других элементов отнюдь не доказывал его отсутствия. Явление может идти в огромном масштабе, но мы его не замечаем нашими современными приемами. Это давно отмечено. На это указывал уже в своей замечательной, оказавшей огромное влияние, книге о радиоактивности Ф. Содди в 1904 г.⁸⁸² Он указывал предел, ниже которого радиоактивность, даже сильная (α -частицы с пробегом в 2000 см/сек) не улавливалась тогдашней методикой. Сравнивая с этой книгой новое ее издание (1932), можно видеть, как далеко, несравнимо далеко, ушло дерзание и изменилось понимание мира в направлении, совершенно неожиданном для самих творцов переживаемого, частью пережитого, переворота⁸⁸³.

Как бы то ни было, мысль не смело решалась идти по пути, для которого как будто клался предел, хотя отдельные указания были⁸⁸⁴. Теперь, после открытия радиоактивности самария, надо ждать дальнейшего движения⁸⁸⁵.

Такое состояние знаний вызвало к жизни другую гипотезу, наиболее ярко выраженную 10 лет назад (1923) Резерфордом⁸⁸⁶, который допускал возможность, что все другие элементы, кроме радиоактивных, представляют устойчивый остаток от распада исчезнувших элементов. Наши радиоактивные элементы ураноториевого рядов – последние могикане – тоже исчезнут, оставив свинец.

Оба представления приводят к большим и противоположным картинам космоса, любопытным образом связанным с очень старинными исканиями человечества. В новизне их слышится глубокая старина.

Взгляд, высказанный Резерфордом, приводит к представлению, близкому к тому, который вытекает из учения об энтропии – о конце мира. Химические элементы приходят к неизбежному установлению неизменного состояния атомов.

Разложение всех атомов, их бренность – идея ле Бонэ – неизбежно вызывает искание обратного процесса, их где-то идущего синтеза.

С этой точки зрения эта идея научно более плодотворна, так как будит мысль к исканию. Нернст⁸⁸⁷ и Джинс⁸⁸⁸ дали яркую картину возможных областей, где этот синтез может иметь место. Сейчас на научном горизонте появились факты, которые заставляют думать, что существуют новые области атомных явлений, связанные с синтезом или с распадом особых атомов; космические области (некоторые звездные миры) должны быть особыми областями энергии. Отсюда, может быть, идут ультраизлучения, открытые Глоккером и Гессом⁸⁸⁹, – «проникающие, космические лучи», постоянно охватывающие и переполняющие биосферу и несравненно более могучие, чем самые жесткие лучи наших радиоактивных веществ. Ничего подобного нет в пределах нашей планеты⁸⁹⁰.

Мы приближаемся здесь к новой области природы. Здесь одно время думали видеть выход к решению той загадки, какую представляют сейчас причина радиоактивного распада.

Лучи с таким запасом энергии, какой несут эти лучи, могут вызвать радиоактивный распад, но весь характер этого явления на Земле, взятый в целом, они объяснить не могут уже потому, что явление идет неизменно там, где этих лучей нет, и там, где они есть.

Причина радиоактивного распада атома остается неизвестной. Ее искали в действии какой-нибудь внешней энергии, но все усилия изменить ход этого процесса какой-нибудь нам доступной формой энергии оставались до сих пор тщетными.

Мы должны ее искать либо в особом строении атомов радиоактивных тел, либо в неизвестных до сих пор формах энергии. Перрен⁸⁹¹ несколько лет назад высказал предположение о существовании особой энергии в форме очень проникающих излучений, идущих из внутренности Земли и охватывающих всю земную кору.

Когда в геологических объяснениях прибегают к внутренности Земли, это обыкновенно означает, что наших знаний не хватает для точного и определенного ответа, для объяснения явления. То же относится и к исканиям физика.

Однако внутренность Земли существует, и возможно, что она будет проявляться в явлениях, которые можно наблюдать на поверхности. Гипотеза Перрена, опирающаяся на косвенные указания, таким образом, теоретически допустима, и так как она может быть проверена, то вполне законна. Но проверка ее привела к отрицательным результатам⁸⁹². Открытые Глоккером и Гессом проникающие излучения идут сверху, обладают энергией, зарождение которой на Земле по ее мощности невероятно, и все же вызвать это разложение реально не могут. Хотя они непрерывно проникают и охватывают все вещество биосферы (очевидно, производят в нем еще неизвестные нам, вероятно, величайшего значения изменения), они ниже биосферы не идут. А там идет главный радиоактивный распад.

Вернее кажется мысль об автономном распаде – о бренности по существу индивидуальных атомов⁸⁹³.

Из всего вышесказанного вытекает чрезвычайно важное следствие для учета явлений радиоактивности в геохимии и в геологии.

Мы имеем здесь явление, законообразно меняющееся во времени, которое не зависит от процессов Земли и которое в то же время находится не в окружающем Землю пространстве, а в земном веществе.

Мы получаем возможность перенести всю систему наших физических единиц, точку прочной опоры для научных представлений о космосе, в вещество, строящее нашу планету, в ту часть вселенной, которую одну мы можем знать с максимальной глубиной и точностью, максимально, разнообразно и полно, – в биосферу.

Мы получаем здесь эту опору не в явлениях макроскопического характера, не в поле тяготения, а вне его – в микроскопическом разрезе мира, где, как мы видели, надо сейчас искать основы проявления жизни.

Это – процесс, одинаковым неизменным темпом проникающий всю научно изучаемую реальность, зарождающий основную свойственную ей энергию. Он по существу, мне кажется, лежит за пределами той критики, которая привела к теории относительности. Этот вопрос требует отдельного обсуждения, и не здесь следует его касаться.

Здесь мне важно только отметить, что существует процесс, ход которого можно точно измерить, с которым связаны величайшие явления Земли, жизни, солнечной системы в их макроскопическом – в поле тяготения – проявлении и который сам от этого поля и ни от чего нам в нем известного независим.

Это – явление, которое в научном смысле «случайно». «Случайно» – неудобное и двусмысленное слово, которое житейски и философски мы разное привыкли понимать; оно в данном случае указывает только то, что данный процесс или данное явление не зависит от всех тех явлений, с которыми мы можем его сравнивать, находится вне всех связанных с ними сил. Можно утверждать, что в радиоактивном распаде атомов, в его нами точно измеряемой форме, мы имеем неизменное («случайное»), в делении геологического времени по крайней мере (вернее, времени солнечной системы), явление, которое оставалось, должно и может оставаться в таком от него независимом проявлении не только в нашей Земле, но и во всей солнечной системе, ибо та сила, которая смогла бы изменить его ход, неизбежно тем самым разрушила бы и саму Землю и саму солнечную систему⁸⁹⁴.

В частности, мы имеем здесь *эталон времени*, как его назвал П. Кюри⁸⁹⁵, совершенно независимый от всего, что может существовать, по крайней мере, в пределах солнечной системы, а вероятно, и галаксии.

Но натуралист может идти дальше и применять его во всей реальности – космосе, пока не встретится с противоречиями.

2. Радиоактивные элементы ториевого и уранового рядов в земной коре

Геохимическая история урана и теория при всей ее неполноте опирается уже на достаточное количество прочно установленных научных фактов.

Масса (вес) этих элементов, существующих в земной коре, известна, быть может, с большей точностью, чем вес многих других простых тел, более рас-

пространенных, ибо мы в радиоактивности имеем верный и могущественный способ устанавливать их присутствие и количественно измерять их массы даже в состоянии ничтожных следов.

Уран и торий принадлежат к пятой декаде табл. 2. Они образуют $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-20}\%$ всей массы земной коры, или, иначе говоря, около $10^{14} - 10^{15}$ т. Торий более распространен, чем уран.

Наиболее характерным фактом является их *всеобщее рассеяние*. Вероятно не существует земного вещества, в котором не было бы урана и тория их продуктов разложения.

Уран находится во всех земных породах, в большем количестве в кислых породах, в меньшем – в основных.

Согласно А. Холмсу⁸⁹⁶, содержание урана в различных породах следующее (в %):

Породы вулканические, кислые	$9,1 \cdot 10^{-4}$
” основные вулканические	$3,2 \cdot 10^{-4}$
” плутонические	$8 \cdot 10^{-4}$
” осадочные глинистые	$4,3 \cdot 10^{-4}$
” известняки	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Средние числа, данные А. Холмсом для кислых пород, по-видимому, слишком низки, так как он исключил из своих вычислений все породы, более богатые радием. Мы имеем другие точные определения, дающие гораздо большие количества урана⁸⁹⁷. Так, в кислых породах Симплона количество урана колеблется между $2,2 \cdot 10^{-3}$ и $2,7 \cdot 10^{-3}\%$ U⁸⁹⁸. В гранитах Ааргорна Гирши нашел (1924) $4,7 \cdot 10^{-3}\%$ U⁸⁹⁹, а Д. Джоли еще большие количества нашел (1909) в вулканических породах Везувия (до $3,7 - 3,8 \cdot 10^{-3}\%$ U).

Также и для основных пород наблюдаются значительно большие содержания урана – до $n \cdot 10^{-30}\%$ U, с большим коэффициентом n ⁹⁰⁰.

К сожалению, эти важные земные константы известны не в той форме, в которой они должны быть даны, – важна не только средняя величина, но и пределы колебаний.

Имеющийся материал должен быть пересмотрен и переработан. Имеющиеся измерения для этого недостаточны.

По-видимому, породы в разных областях дают разные числа – есть области земной коры, бедные и богатые U или Th.

Все эти определения урана были сделаны с помощью радиометрических методов, определяли количество *эманации радия*. Небольшое число химических определений, которые при известных условиях ни более точны, ни более достоверны, дают числа такого же порядка⁹⁰¹.

Однако не столь благополучно обстоит дело с условиями, при которых производятся радиометрические определения.

Для радия определение по Rh связано с доказанностью существования радиоактивного равновесия, т.е. максимального отношения $3,4 \cdot 10^{-7}$ г Ra к 1 г U. Это равновесие существует для древних пород, но для целого ряда пород и минералов, возраст которых много меньше сотни тысяч лет, необходимо химическое определение урана.

В свою очередь, возможно обогащение радием молодых минералов и пород в том случае, когда тело, захватывающее радий, содержит его излишек благодаря миграции атомов радия, пришедших со стороны. Это может иметь место только по отношению к молодым, немногие тысячелетия существующим твердым телам.

Но это явление может получить большое значение в природных водах, может быть, живых организмах. Здесь мы встречаем случаи, где есть радий и практически нет урана.

Еще хуже дело обстоит с торием. Фактически определяют торий по ThX, изотопу радия. Определение, которое делается, может относиться к Tn, RaTh (изотопу тория) или MsThI (изотопу радия). Без проверки на Th химически или без длительного наблюдения (годы и месяцы) нельзя решить, имеем ли мы дело с Th, RdTh или MsThI.

Открытия последних лет показали существование в природе миграций этих трех элементов, всех одинаково дающих ThX, миграций различной интенсивности для каждого.

Такие явления были впервые открыты В. Барановым и И. Курбатовым, в пластовых водах, не заключающих ни Th, ни RdTh, а только MsThI, т.е. заключающих изотопы радия и не содержащих изотопов тория⁹⁰².

Опыты Б. Бруновского и К. Кунашевой указали то же самое для рясок⁹⁰³.

Приходится ставить вопрос и для океана: что именно открывают в нем радиометрические определения – Th, или Th и MsThI, или один MsThI⁹⁰⁴ и есть ли в нем U в радиоактивном равновесии.

Уран (имея в виду приведенные оговорки) открывается всюду вокруг; он рассеян не только в породах, но также находится во всех минералах. Так, например, Стретт⁹⁰⁵ определил с помощью радиометрических способов следующие количества урана, исходя из измеренного радона (в %):

Галенит из Кумберленда	$0,8 \cdot 10^{-6}$
Цинковая обманка из Денби (Валис)	$5,7 \cdot 10^{-5}$
Касситерит из Сент-Остель	$2,9 \cdot 10^{-4}$

Ему удалось установить существование урана во всех чрезвычайно разнообразных минералах, не входящих в строение изверженных пород, в антимонитах, в борнитах, в целестинах, в кальцитах и т.д.

По отношению ко всем этим случаям можно говорить пока только о несомненном рассеянии Ra и возможном U, кроме тех случаев, когда изучены (что очень часто) древние минералы и породы.

Вопрос о нахождении урана в организмах находится сейчас под сомнением. Известны определения урана, но они требуют проверки. Очевидно, можно здесь идти только химическим путем. Работа сейчас поставлена в нашей Биогеохимической лаборатории⁹⁰⁶.

Но нахождение радия в организмах может считаться доказанным. Процент радия достигает 10^{-11} – $10^{-12}\%$ на живой организм. Как указывалось, в них находится и мезоторий I, пока доказанный для нескольких видов Lemna, но, очевидно, это не исключительное явление. Работа в этом направлении сейчас идет систематически⁹⁰⁷.

Указание на торий требует проверки⁹⁰⁸, о нахождении мезотория I в Lemna (ряске) уже говорилось.

В водных растворах – в минеральных источниках, пластовых, наземных и тому подобных водах – радий обнаруживается всюду, но следует ли с ним уран – неясно. Я вернусь к этому вопросу ниже.

Для тория явление изучено мало. Тут требуется всюду проверка на мезоторий I.

Вся атмосфера пропитана газообразными продуктами распада, главным образом Rh, которые выделяются и из поверхностных и глубоких слоев земной коры и образуют электрическое поле тропосферы – над сушей по крайней мере.

Эманации Rh, Tn, An, очевидно, всегда находятся в рассеянном состоянии и в своей миграции. Изучение вод давно указало, что Rn находится в количествах, превышающих равновесие, т.е. мигрирует независимо от радия. Гензер недавно⁹⁰⁹ охватил это как общее явление и разделил как разные тела: 1) воды, богатые Ra, и 2) воды, богатые Rn. Радон следует миграции газов, радий – миграции вод.

Из других элементов имеются еще данные для протактиния. По указанию Г. фон Гевеши и его сотрудников, в изверженных породах среднее его содержание равно $7 \cdot 10^{-11} \%$, т.е. того же порядка, как радий⁹¹⁰.

Атомы урана, тория и всех элементов их распада продолжают разлагаться даже в этом состоянии крайнего рассеяния. Мы поэтому всюду находим следы других радиоактивных элементов, сопровождающих их в еще меньших количествах. Зная закон распада урана и тория, можно вычислить их количество.

Совершенно ясно, что Ra, Rn, Tn, An, Pa, ThX, MsThI, RdTh находятся всюду сами в состоянии рассеяния в форме отдельных атомов. Для газов (Rn, Tn, An) можно говорить об одноатомных молекулах; для Ra можно думать о захвате его кристаллическими решетками минералов свинца и бария – может быть, даже об образовании его ничтожных по весу, очевидно быстро распадающихся соединений⁹¹¹.

Но в каком состоянии находятся, помимо рассеяния, уран и торий? Геохимия этих элементов резко, различна. Для тория чрезвычайно характерно, что в природных условиях он никогда не встречается в водных растворах. Нет ториевых соединений или соединений с изоморфной примесью тория, которые выделились бы из каких бы то ни было водных растворов. Это типичный пирогенический элемент, соединения которого связаны с расплавленными магмами или же с пневматолитическими их разностями. Уран, наоборот, принимает деятельное участие в водных растворах.

Очень характерно, что в горных породах, содержащих количества урана, достигающие $4,1 \cdot 10^{-3} \%$ и более, неизвестны никакие первичные минералы урана, никакие урановые ювенильные соединения, входящие как таковые, в их состав. Не менее характерно и то, что его не находят и в составе изоморфных смесей ни в каких *породообразующих* минералах. Лишь иногда он, по видимому, встречается в таких минералах, богатых торием, – в монацитах, ксенотимах, торинитах и, быть может, в некоторых литинистых слюдах в больших количествах, чем его рассеяние в породах, но эти концентрации не могут объяснить его нахождение в таком количестве в форме рассеяния в изверженных породах⁹¹². Мы должны поэтому предполагать, что он там находится в формах, не связанных с химическими соединениями, что он там

рассеян в *атомах*, более или менее *свободных*, проникающих всю земную материю, или растворенных в волосной воде пород⁹¹³.

Распределение атомов *тория* в земной коре иное.

Их рассеяние в веществе земной коры явно существует, ибо торий, подобно урану, находится *во всех* изверженных, метаморфических и осадочных породах. Количества его бóльшие, чем количества урана. Для изверженных пород Джоли дает $2,6 \cdot 10^{-3}\%$ Th⁹¹⁴. По Г. Блану, количество его в кислых породах окрестностей Рима еще больше ($8,28 \cdot 10^{-3}$ – $1,45 \cdot 10^{-2}\%$)⁹¹⁵. Число А. Холмса⁹¹⁶ для кислых изверженных пород близко к числу Джоли ($2,9 \cdot 10^{-3}\%$).

Более новые определения урана и тория для базальтов дали в среднем, по Джоли (1925)⁹¹⁷: U – $3,4 \cdot 10^{-6}$ Th – $7,7 \cdot 10^{-4}\%$.

Для тория имеются не только радиохимические, но и химические определения, дающие числа такого же порядка, хотя их очень мало. Необходима проверка.

Чрезвычайно характерно резкое по сравнению с ураном обогащение торием осадочных пород и почв, где его количество не меньше, чем в кислых изверженных породах. В первичных массивных породах его нахождение резко иное, чем урановое; в отличие от урана среди породообразующих минералов (например, монациты и ортиты) наблюдаются ториевые минералы и его изоморфные подмеси. В горных породах не существует резкого преобладания рассеяния тория над кристаллами его соединений, наблюдаемого для урана.

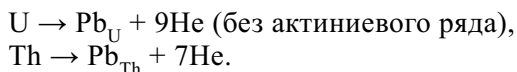
Но очень большая часть тория, несомненно, находится в рассеянии, особенно в минералах первичных и в продуктах выветривания. Рассеяние его, по-видимому, гораздо меньше в телах, выделяющихся из растворов, простых или гидротермальных. По-видимому, в *рассеяниях* уран преобладает над торием. Едва ли это может объясняться большей чувствительностью методов исследования для продуктов распада урана, чем тория.

Как мы дальше увидим, торий, не входя в водные растворы, концентрируется в биосфере в нерастворимых, частью детритовых остатках разрушения его более первичных находений и в твердых новообразованиях природных растворов.

Распределение и концентрация атомов урана и тория в земной коре и даже во всей нашей планете имеют особое значение, не существующее для других химических элементов, ибо уран и торий переходят в конце концов в свинец и гелий, накапливающиеся в земной коре при исчезновении урана и тория. При этом распаде постоянно выделяется тепло, имеющее, как мы увидим, первостепенное, решающее значение в тепловом режиме земной коры.

Превращение атомов Th (или MsTh) в свинец начинается через сравнительно короткое время: половина атомов MsTh превращается в свинец за $8,6 \cdot 10^9$ лет, между тем как урану для этого нужно несравненно большее количество времени. Исходя от UII, его атомы дают свинец больше чем через 100 тысяч лет для главной их части и через десятки тысяч лет для меньшей части (актиноуранового ряда)]. Эта разница вызвана тем, что при этом переходе в урановом ряде происходит образование долголетних атомов иония и радия, с одной стороны, и протактиния – с другой. Идет задержка в образовании свинца.

Можно выразить происходящую реакцию следующими уравнениями:



Надо иметь в виду, что остановка радиоактивного распада на ториевом свинце для тория не может считаться доказанной. Не исключена возможность, что ториевый свинец распадается дальше, может быть, переходит в изотоп висмута⁹¹⁸.

Как бы то ни было, эти два явления – образование свинца и выделение тепла – заставляют обращать внимание на *концентрации* урана и тория в разных местах земной коры, с одной стороны, и, во-вторых, на их *распределение* на нашей планете в связи с глубиной их нахождения.

Очевидно, в том установившемся динамическом равновесии, какое представляет сейчас земная кора, большие скопления урана и тория не могут иметь места, иначе будет идти нарушение геохимических равновесий, так как чем больше атомов урана и тория скопится в определенном участке земной коры, тем большим нарушителем равновесия их они явятся. Мы увидим, что это резко скажется в характере их руд (их скоплений). Оно же обуславливает значение состояния рассеяния этих элементов, которое так бросается в глаза в их истории⁹¹⁹.

Еще большее значение имеет уменьшение их количества с глубиной; это явление становится ясным, с одной стороны, благодаря определению их содержания в глубинных, основных породах, а с другой стороны, благодаря притоку тепла, которое сообщают земной коре массы этих радиоактивных элементов. Сравнение этого тепла с теплом, наблюдаемым на нашей планете, сразу указывает на его исключительное значение в ходе геологического времени.

Представляется несомненным, что наблюдаемый тепловой режим нашей планеты может существовать лишь в том случае, когда количество урана и тория быстро падает уже на небольшом расстоянии от земной поверхности.

Мы можем установить это только в общих чертах. Необходимое количество точных числовых данных, которые бы соответствовали современным научным требованиям в отношении их надежности, еще отсутствуют.

Мы не можем поэтому выразить количественно точно реально существующее распределение атомов урана и тория в строящих земную кору массивных породах, не имеем точных данных для геологических разрезов. Уменьшение их числа с глубиной от поверхности геоида является характерной чертой планетного строения нашей Земли – во всяком случае связано с самыми глубокими нам известными геологическими явлениями. Для термодинамики земной коры такой характер их распределения в ней имеет первостепенное значение⁹²⁰.

Однако даже неполный и во многом случайный материал, имеющийся в наших руках, позволяет установить, что между кислыми и основными породами существует резкое различие в отношении содержания в них урана и тория. Концентрация его в кислых породах, по-видимому, в несколько тысяч раз больше, чем в основных. Самые основные (перидотитовые) породы содержат все уменьшающиеся количества урана и тория.

В глубоких частях земной коры основные породы преобладают. Они приближаются к земной поверхности под океаническими бассейнами. Очевидно, в связи с этим существует большая концентрация урана и тория в поверхностных участках земной коры и в толщах суши, чем в глубинных ее областях и в областях, подходящих к океанам. С этим связано и разное количество тепла, постоянно ими выделяемого. Его больше в областях, близких к земной поверхности, больше в толщах суши, чем в океанах и в подстилающих эти последние породы.

Характер нахождения атомов тория различен. Ториевые минералы и ториевые изоморфные смеси, известных в кислых, главным образом гранитных породах, исчезают в основных породах. *Торий в них находится только в рассеянии.*

Неизвестны и месторождения минералов урана, связанные с этими породами.

Для минералов урана и тория все нам известные их скопления соответствуют кислым породам, особенно гранитным. Но эта слабая концентрация атомов урана и тория в основных породах, как она ни мала, все же вносит в эти породы огромные количества энергии. Джולי⁹²¹ показал, что эти количества достаточны для того, чтобы в течение $2,5 \cdot 10^7$ лет расплавить всю толщу базальта, в которой они рассеяны. Мы увидим ниже, какие из этого проистекают следствия.

Исследования теплового режима Земли показывают с несомненностью, что и такие основные породы не могут идти глубоко внутрь планеты. Ниже их должны лежать породы, еще более бедные ураном и торием. Температуры, господствующие в земных глубинах, много меньше тех, которые в них были бы, если бы количество атомов урана и тория отвечало их наблюдаемому количеству в известных сильно основных породах.

Итак, уран и торий (даже в рассеяниях) могут концентрироваться только в поверхностной части планеты, в тонкой наружной ее пленке. По мере изучения свойств Земли в связи с тепловыми явлениями, вызываемыми радиоактивными элементами, мощность этой пленки уменьшается. В начале Стретт (1906)⁹²² и А. Холмс (1911) допускали, что она едва ли много превышает 16 км⁹²³. Необходимость принимать во внимание тепло, испускаемое вследствие радиоактивности атомами калия и рубидия, уменьшает (А. Холмс, 1926) мощность этой оболочки до 6–8 км⁹²⁴.

Где-то, в масштабе планеты, неглубоко от ее поверхности, должна лежать максимальная температура вещества земной коры. И это связано с распределением таких тяжелых элементов, как торий и уран. Причина этого явления представляет загадку. Раньше, в эпоху господства представлений об инертности химических элементов, казалось естественным (как это, например, и указывал Эли де Бомон)⁹²⁵, что уран как наиболее тяжелый элемент собирается ближе к центру планеты. В связи с выяснением активности элементов появились попытки связать, так же как и прежние, геогенетически обратные явления. Но удачными их считать нельзя⁹²⁶.

Сосредоточение урана и радия (и калия) в поверхностном слое планеты мы должны принять как факт, остающийся пока необъяснимым⁹²⁷. Может быть, можно считать вероятным, что он связан с космическими причинами и будет понят, когда начнут выясняться законности распределения атомов в

космическом пространстве. Есть уже ряд указаний на своеобразный и близкий химический состав наружных оболочек разных небесных светил⁹²⁸. Возможно, что в распределении урана–тория–калия (должно быть, рубидия) на Земле, в их сосредоточении в наружной оболочке планеты, мы имеем дело с тем же пока непонятным для нас явлением.

Такое сосредоточение свинца должно находиться в тесной связи с историей урана–тория–актиния и их сосредоточением в земной коре. Ясно, какое значение должно иметь такое распространение в земной коре урана и тория для геохимической истории в ней свинца. Оно в нужной мере научно не учтено.

Тут мы работаем еще в очень мало изученной области. Однако факт превращения в конечном процессе всех трех изученных рядов (U–Th–AcU) радиоактивных элементов в изотопы свинца существует и с ним уже сейчас приходится считаться.

Первый вопрос, который в связи с этим стоит перед нами и который должен быть прежде всего решен, касается происхождения господствующего *обычного свинца*.

Господствует представление, что обычный свинец (атомный вес 207,2) независим в подавляющей своей части или даже вообще от уранового (атомный вес 206,0) и ториевого свинцов (атомный вес 208,0) которые накапливаются в месторождениях урановых и ториевых минералов.

Обычному свинцу придают тогда догеологическое происхождение, считают его, подобно всем остальным элементам, первичным элементом, космическим, не созданным на Земле⁹²⁸. Известным основанием этого может быть то, что характер изотопических смесей элементов, выделенных из метеоритов (например, Mg, Si, S, Fe) и из земного вещества, один и тот же, что видно по определению их атомных весов, которые идентичны. Однако это не может служить доказательством, так как точно происхождение метеоритов нам неизвестно и вполне отрицать их связь с солнечной системой нельзя; определение времени их существования, например, совпадает с временем существования солнечной системы⁹²⁹.

С другой стороны, учитывая то время, которое протекло от существования Земли (с археозоя, примерно $2 \cdot 10^9$ лет), должна была образоваться радиоактивным распадом огромная масса свинца, и она немедленно должна была входить в химические реакции.

Изотопическая смесь обычного свинца состоит из ряда изотопов 204, 206, 207, 208. Из них только подчеркнутые принадлежат к рядам урана–тория, причем количество изотопа с весом, равным 207, слишком велико, чтобы его без каких-нибудь новых гипотез можно было приписать только актиноурану.

Исходя из ряда соображений, которые я здесь не буду приводить, я высказал рабочую гипотезу, что наш обычный свинец образовался из двух (собственно четырех или пяти) рядов радиоактивных элементов – Th, U, AcU, № 85 и 87, причем для этих последних характерен свинец с атомным весом 207⁹³⁰. Проверка ее позволит систематизировать работу.

Все же сколько бы ни было в свинце другого, кроме U–Th–AcU, свинцового компонента, значительная часть его будет состоять из U–Th–свинцов.

Из измерений Астона следует, что изотопы с атомным весом 208 (ториевый свинец) и 206 (урановый свинец), с преобладанием первого над изотопом

206, являются компонентами обычного свинца. К ним прибавляется еще следующий изотоп, не встречающийся в радиоактивных рядах U–Th–AcU в таком количестве, – свинец с атомным весом 207⁹³¹. Точно установленные факты указывают, что вновь возникающие ториевый и урановый изотопы свинца в условиях, господствующих на Земле, смешиваются друг с другом, ибо они в ряде случаев создаются в тех же местах, даже в тех же ураново-ториевых минералах.

Если бы обычный свинец состоял только из изотопов уранового и ториевого свинцов, то получился бы атомный вес обычного свинца – 207,22, при преобладании ториевого свинца.

Можно здесь подойти даже с точным наблюдением. Хенигшмидт⁹³² нашел, что атомный вес свинца торрианитов из Цейлона равен 207,2, т.е. равен атомному весу обыкновенного свинца (урановый свинец 206,0, ториевый свинец 208,0). Этот свинец образуется из 68,9% Th и 11% U, содержащихся в торрианите. Он содержит еще RaD (долговечность 16 лет), третий изотоп свинца. Приблизительно через 200 лет этого изотопа уже в нем не будет, и свинец торрианита данного строения не будет отличаться от обыкновенного свинца⁹³³. Согласно поставленной гипотезе отношение в природе (в земной коре) тория и урана должно в таком случае соответствовать Th : U = 6,27 : 1.

Торий действительно более распространен, чем уран, и порядок различия, здесь найденный, вполне допустим. Но, конечно, это не решает вопроса, так как свинец не состоит только из уранового и ториевого свинцов; они в нем, по Астону, только преобладают.

Но в первом приближении это представление может быть принято как исходное для решения, если только можно будет вычислить (что вскоре будет возможным) процентное содержание в нем $Pb_{Th} + Pb_U$. Тогда можно будет вычислить и процент свинца с преобладанием свинца с атомным весом 207,0, который, возможно, есть конечный продукт распада элементов № 85 и 87.

Сейчас, однако, нельзя идти по этому пути бесчисленных возможностей, а следует стремиться решить вопрос опытом и наблюдением. Пути к этому ясны. Необходима экспериментальная работа.

Загадка изотопов до сих пор не разгадана. За последние годы было обращено усиленное внимание ученых на ее разрешение⁹³⁴. Одна часть проблемы дала большие результаты. Удалось выяснить, что огромное большинство химических элементов состоит из смесей изотопов, удалось определить их отдельные атомные веса. Постоянно открываются все новые и новые изотопы. Другая же сторона проблемы не может считаться окончательно выясненной. Нельзя утверждать, что атомный вес элементов, выделенных из разных природных тел, всегда идентичен, т.е. чтобы все эти смеси были количественно неизменны и чтобы не существовало в земной коре таких явлений, которые разделяли бы изотопы.

Как раз для свинцов мы имеем такие указания⁹³⁵. Искусственно такие разделения возможны, хотя идут с трудом⁹³⁶. Но эти явления должны быть систематически исследованы в природе, такое исследование должно углубить изучение геохимических миграций.

На два обстоятельства надо обратить внимание. Во-первых, на поставленный мною в 1926 г. вопрос о возможности разделения изотопов в про-

цессе жизни⁹³⁷; он не дал указаний для калия, но исследование не оставлено. Во-вторых, необходимо обратить внимание на химические элементы из минералов резко различного генезиса. С этой точки зрения систематически вопрос никогда не исследовался, а между тем многое заставляет думать, что в земной коре идут в большом масштабе такие реакции, к каким мы подходим в лаборатории при решении проблемы о разделении изотопических смесей, строящих химический элемент.

Совпадение атомных весов химических элементов, полученных из минералов аналогичного генезиса, ничего не доказывает, сколько бы таких определений ни было: надо исследовать элементы, выделенные из их природных соединений резко разных условий образования.

Необходима здесь одновременно работа минералога и химика. Только после того как окажутся одинаковыми атомные веса химических элементов, в таких условиях определенные после систематической проверки как атомного веса, так и различия парагенезиса, можно принять *положение о неизменности в природе изотопических смесей* (т.е. атомных весов). *Имеющийся сейчас материал недостаточен для этого заключения.*

Только тогда можно будет искать причины постоянства изотопических смесей, если оно подтвердится. Сейчас все объяснения недостаточны и не выдерживают критики⁹³⁸.

3. Несколько замечаний о минералах урана и тория

Минералы урана и тория принадлежат к одной из химически наименее известных групп⁹³⁹. Их состав иногда очень сложен, и анализы их представляют значительные и почти непреодолимые в настоящее время трудности. Вместе с тем химия урана и тория не объясняет в должной мере их природных соединений.

Первичные минералы – ювенильные и фреатические – образуются при совершенно иных условиях, чем те, в каких получаются в лабораториях соединения урана и тория. Достаточно отметить, что нет ни одной химической реакции в природе, где бы торий выделялся из водных растворов; вся же химия тория, сравнительно очень бедная фактическим материалом, исходит из водных растворов⁹⁴⁰.

Противоречия здесь очень глубоки. Они связаны прежде всего с основным эмпирическим обобщением химии, до сих пор заброшенным теоретической мыслью, обобщением о кислом или основном характере соединений элементов.

Окись тория в термодинамических условиях наших лабораторий при обыкновенном давлении и при не слишком высоких температурах представляется основанием; она дает как будто соли, например ториевые сульфаты и нитраты.

Однако в минералах окись тория (ThO_2) аналогична SiO_2 , ZrO_2 или TiO_2 ; она едва ли может считаться основанием; в то же время и кислотный характер окиси тория выражен слабо. Чистые ториевокислые соли в природе неизвестны – комплексные соединения окиси тория представлены сложными ангидридами, и их соли редки (циркелит и др.). Здесь не только неясна химическая функция этих тел, но и точность фактического материала невысока; поэтому необходимо углубление теоретической мысли – оно вызовет опыт.

Химические свойства окиси тория своеобразны и должны изменяться при изменении давления и температуры. Эти положения, конечно, требуют проверки и исследования, но они вызываются резко существующим различием земных и искусственно полученных соединений тория, своеобразием природных, что обычно в химии оставляется без внимания.

Еще большие различия являет уран. Все его соединения, воспроизведенные и изученные в наших лабораторных синтезах, резко отличаются от большинства урановых минералов, от всех его ювенильных и большей части фреатических природных тел.

Это становится особенно очевидным при сравнении их физических свойств. Урановые соли наших синтезов – те, которые хорошо изучены, – кристаллы, желтые и зеленые, прозрачные со стеклянным блеском. Подобные минералы существуют также и в природе, но самые важные и первичные минералы урана совершенно иные, почти неизвестные в наших лабораториях. Они красно-коричневые, непрозрачные, с металлическим или полуметаллическим блеском, очень темные, почти черные. Они, по-видимому, образовались при высокой температуре в среде свободной или бедной кислородом. Их химическое строение кажется очень отличным от строения урановых желтых и зеленых солей. Соли лабораторий и часть природных продуктов являются или солями «уранила», где комплекс UO_2 играет роль основания (что мало вероятно), или солями окиси UO_3 , которая имеет свойства ангидрида. Первичные минералы могут рассматриваться как соли ангидридных комплексов $pUO_{3q}UO_2^{940a}$ и сложных ангидридов UO_2 с TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , строение и химические свойства которых неизвестны. Для UO_2 при этих условиях существует аналогия с SiO_2 , CeO_2 , ThO_2 .

Окиси урана в этих соединениях имеют не только свойства ангидрида, но их соединения находятся в металлическом состоянии; они встречаются в жилах с другими металлическими телами, как, например, с сульфидами и сульфосолями тяжелых металлов. Таким образом, в различных термодинамических средах совершается глубокое изменение строения урановых тел, ибо переход в металлическое состояние связан, по всей вероятности, с особым распределением электронов в атомных сетках. Присутствие природного тела в металлическом или диэлектрическом состоянии всегда должно быть различаемо; это факт большой важности в его истории. Однако здесь я не могу углубляться в этот вопрос.

Мы лишь очень поверхностно знаем минералы урана и тория. Их число довольно значительно. Мы в настоящее время знаем больше 100 урановых минералов, но с некоторой достоверностью можно дать – и то мало точную – химическую формулу едва ли для пятой части их. Наиболее важные минералы урана, как, например, группа урановой смоляной руды (настураны, нивениты и т.д.), из которой добыт первый радий, едва начинает выясняться и отчетливо различаться. Здесь под одним именем до сих пор соединяются тела различного химического строения и резко различных свойств⁹⁴¹.

То же самое относится и к ториевым минералам. Из них было описано больше сорока, но можно сказать, что точный их состав совершенно неизвестен, так как *указываемые для них формулы никогда не соответствуют анализам*. Быть может, некоторые изоморфные смеси, бедные ThO_2 , как монациты, фосфорноцериевые и фосфорнолантановые ангидриды, содержат в

твердом растворе соединения ThSiO_4 , чуть ли не единственное ториевое природное соединение, формула которого точно установлена.

Это состояние наших химических и минералогических знаний не должно быть забыто при всем нашем дальнейшем изложении. Оно прежде всего связано с особым состоянием урановых и ториевых минералов – их непрерывным медленным *радиохимическим* сложным *изменением*. Я могу здесь его едва коснуться.

Очень характерно, что эти соединения всегда окислены. Они очень прочны, и поле их существования очень велико; ториевые и урановые тела выделяются и образуются в расплавленных магмах, в пневматолитических магмах пегматитовых жил; урановые – в гидротермальных условиях и в водах – поверхностных холодных. Поле их устойчивости измеряется 1000–1200 градусами, сотнями атмосфер.

Изучение этих тел вводит нас в новую область. Я остановлюсь на одном примере. Только недавно обратила на себя внимание новая группа урановых и ториевых тел, имеющая совершенно новые свойства и своеобразная в своем строении. Это *углистые соединения* этих элементов, наблюдаемые в пегматитовых образованиях. Открытые И. Обальским в Канаде, они не сразу обратили на себя внимание и, вероятно, окажутся разного происхождения и разного строения. Только более тщательное исследование пегматитовых жил обратило на них внимание в 1927 г. А. Лабунцова в Карелии и в 1928 г. Г. Эльсворта в Канаде.

Эльсворт определил особый характер этих тел и выделил одну богатую торием, ураном и содержащую редкие земли их разность – *тухолит*. Больше 50% этих тел состоит из углерода; они переполнены газами (главным образом водородом и CO , богаты водой, которая была газом при условиях их образования), превышающими 25–30% их весового состава. Они выделялись в последних стадиях пегматитового раствора и дают псевдоморфозы по уранинитам, ранее образовавшимся. Находки А.Н. Лабунцова в 1927 г. и позже этих тел в ряде пегматитовых жил Карелии указали на новые их разности; здесь они не заключали (по исследованиям К. Ненадкевича и моим) ни тория, ни редких земель (карбуран); и, наконец, И.Д. Старынкевич-Борнеман нашла в 1932 г. третью разность в хибинских пегматитах, не заключающую урана, но богатую редкими землями⁹⁴².

Тела эти не имеют себе аналогов среди известных нам минералов и указывают на своеобразный химический процесс их образования, совсем необычный. Их исследование, очень затруднительное, пока возбуждает вопросы, но еще не имеет решения. Обращает на себя внимание замещение ими уранинитов с сохранением их кристаллической формы и богатство газами. Выяснение их характера – дело ближайшего будущего. Пока здесь можно и, мне кажется, следует подчеркнуть ту проблему, которую их исследование вызывает. Для них всех (для Хибин это пока неизвестно, но очень вероятно) чрезвычайно характерно нахождение их в самых древних нам известных породах литосферы. По определению К.А. Ненадкевича в Карелии мы имеем дело с образованиями, которые делятся около 2 миллиардов лет, в Канаде – около 1,3 миллиарда⁹⁴³.

Невольно возникает мысль, не имеем ли мы здесь дело с проявлением тех свойств радиоактивного распада, которые, до сих пор, хотя несомненно

реально существуют и должны, очевидно, оказывать огромное влияние на историю земной коры, наукой не захватываются и с ними пока не считаются.

Это *радиохимические* процессы, которые должны иметь место под влиянием атомной энергии урано-ториевого ряда.

Не является ли образование углистого тела результатом разложения летучих углеродистых и водородистых газов (CO_2 , CH_4 и H_2O) или полимеризации углеводородов (CH_4)? Не видим ли мы это явление только благодаря миллиарды лет идущему процессу действия α -частиц?⁹⁴⁴

4. Торий в земной коре

Вся геохимия тория определяется одним замечательным его свойством, резко отличающим его от урана и его радиоактивного ряда или рядов.

Торий принадлежит к числу тех химических элементов, которые стоят вне геохимии воды, вернее водных растворов.

Он не переходит в раствор, не входит в водное равновесие Земли, и надо думать, что его концентрации в земных условиях должны быть ничтожны, — он может находиться в растворе только в виде рассеянных атомов⁹⁴⁵.

Он принадлежит в этом отношении к пирогеническим химическим элементам, к которым относятся Zr, Hf, Au, Pt, Rh, Ru, Ir, Os, элементы земель Nb и Ta. Для этих элементов только в состоянии рассеяния — большой, по-видимому, концентрации — возможно нахождение их атомов в водных земных растворах. Должны находиться и содержащие их мути в мельчайших коллоидальных или механических дисперсных частицах. Однако очень небольшая часть их атомов может находиться в таком состоянии. Для тория это явление выражено очень резко. Я могу здесь его только отметить⁹⁴⁶.

В геохимии тория это обстоятельство выражается большими и характерными явлениями, которые легко могут быть точно установлены и проверены.

Для тория, во-первых, отсутствуют минералы, как вадозные, выделившиеся из водных растворов, так и гидротермальные. Известны для него только минералы, выделяющиеся из магм и пегматитовых образований, может быть, контактовых месторождений.

Не только не будут наблюдаться — и не наблюдаются — минералы тория водного происхождения, выделенные из растворов, но и богатые им кристаллические структуры, т.е. торий не будет находиться и в изоморфных подмесах минералов водного генезиса.

На контакте с водными растворами торий будет наблюдаться только в золях и гязях их осадков, где, по-видимому, выступают на первое место сорбционные, физические и физико-химические явления, но не химическое средство и не законы кристаллических решеток.

Но, благодаря радиоактивности тория и скорости его превращения в ториевый свинец, из ториевых рассеяний и из ториевых минералов должны выщелачиваться и переходить в водные растворы другие химические элементы, создаваемые распадением его атомов. Его распад в свинец в среднем заканчивается в 13 лет, при этом он дает изотоп радия — мезоторий I, который легко растворяется в водной системе Земли. Он непрерывно выделяется непосредственно из атомов тория и легко из него выщелачивается. Неудивительно, что образование *мезоториевых растворов* является характерным проявлением

ториевых атомов в земных условиях⁹⁴⁷. Мезоторий улавливается и организмами. Вероятно, что этим путем переходит в водную систему Земли и ториевый свинец, образующийся в конечном распаде мезотория.

С этих точек зрения приходится учитывать геохимию тория, и здесь мы встречаемся с рядом кажущихся противоречий, основанных на недостаточно точных и углубленных наблюдениях и определениях.

Первое – это указываемое в морской воде присутствие тория порядка $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}\%$ ⁹⁴⁸. Есть ли здесь торий, или его производное – изотоп радия – мезоторий I?

Содержание тория в морской воде должно быть сейчас проверено прежде всего по отношению к форме его нахождения. Находится ли он в виде раствора, или же золя, или в дисперсной пыли океана, или только в планктоне (мезоторий I)? Учитывая все эти возможности, вновь должны быть определены торий и мезоторий количественно в морской воде⁹⁴⁹. Это незнание – основное затруднение в выявлении геохимии тория.

Но незнание идет глубже. Находится ли торий в поверхностных водах и в связанных с ними и с морскими водами в пластовых?

Для последних во всех до сих пор изученных случаях торий и его изотопы не находятся – находятся только его производные, изотопы радия – ThX и MsThI. Нет ни тория, ни радиотория. Это крупное открытие В.И. Баранова и И. Курбатова подтвердилось всей дальнейшей работой нашего Радиевого института в пластовых нефтяных водах Кавказа и др.⁹⁵⁰ Процент MsThI достигает $10^{-13}\%$. В изученных термах – в глубинных минеральных источниках – торий и его производные не определены, но есть несколько указаний на ThX⁹⁵¹. Это еще не указывает на Th. Для вадозных вод нет указаний на нахождение тория. Известные нам фреатические, содержащие торий, минералы не выделяются в гидротермальных процессах. Другими словами, тория нет в горячих водах стратисферы и метаморфической геосферы.

Он характерный элемент пегматитовых пневматолитическо-магмовых выделений, и измененные ториевые коллоидальные минералы, в них находящиеся, – не продукты выветривания, а результат воздействия последних стадий этого процесса или, вернее, химического воздействия α - и других радиоактивных излучений в присутствии паров воды и газов на сложившуюся кристаллическую неустойчивую торсодержащую структуру, – аналогично тому, что выявляется для его углеродистых тел⁹⁵². Это проявление радиохимического изменения.

Торий сосредоточивается в кислых массивных породах в трех различных формах. Во-первых, он находится в кристаллических структурах⁹⁵³ первичных породообразующих минералов, главным образом в минералах, богатых редкими землями, по-видимому больше цериевыми⁹⁵⁴. Таковы особенно две группы: 1) комплексы церо- и иттрофосфатов – монацит и ксенотим и 2) церо- и иттро-силикатов в изоморфной смеси в алюмосиликатах – ортиты и иттроортиты⁹⁵⁵. Это всегда минералы первых выделений, рассеянные в магме после ее застывания в виде отдельных кристаллов, обычно отвечающие небольшим долям процента общего веса пород. Монациты и ортиты находятся в различных гранитных массивах, возможно, что они друг друга в них заменяют⁹⁵⁶. Очень было бы важно выяснить, насколько это мое эмпирическое

обобщение верно, ибо этим определяется миграция атомов тория в их очень существенной части⁹⁵⁷. Необходима проверка на большем ряде случаев.

В этой области явлений, мне кажется, даже основная их картина не выяснена.

В частности, возможно, что большие концентрации тория в виде *торианита*, может быть, не связаны с пегматитами. Это требует исследования; возможно, что торий здесь входит в порообразующий минерал.

Во-вторых, торий находится во многих *порообразующих минералах* в незначительных следах. Он в них рассеян, не давая, однако, концентраций и не образуя видимых соединений. Это рассеяние, по-видимому, однородное. Невозможно сказать, находится ли в нем торий в состоянии окиси или в состоянии свободных атомов. Большая часть массы тория земной коры находится в этом состоянии, часто крайнего рассеяния. Это единственная форма, в которой он встречается в средних или основных изверженных породах.

В-третьих, он находится в пегматитах кислых пород. Существуют, с точки зрения геохимии урана и тория, три очень различных типа таких пегматитов. В одних, самых обычных, минералах урана не существуют или они представлены титано-ниобо-(или тантало-) уранинитами, сравнительно *бедными* ураном, в других концентрируются минералы, *богатые* торием и ураном. Более редок третий тип пегматитов с ураном без тория. В первых торий часто находится в изоморфной смеси в монацитах и в ортитах, по-видимому иного характера, чем порообразующие; для монацитов концентрация тория превышает 20% ThO_2 . Во-вторых, он собирается в ураноториевых минералах, дающих два различных ряда – ториевый и урановый⁹⁵⁸. Эти силикаты, титанониобаты и танталаты, окиси. Окись тория ThO_2 (ангидрид) дает обычно изоморфные смеси с ей подобными другими окисями. Все эти соединения устойчивы в биосфере и не изменяются в ней. Однако в метаморфических областях они изменяются, при этом весь *торий* остается в минерале, даже если теряется часть урана; измененные минералы довольно легко разрушаются механическими агентами, и уран входит в водный раствор. Торий сосредоточивается в нерастворимых продуктах.

Характер этих соединений тория и в частности богатых кремнием и водой его природных тел и способ их генезиса требует сейчас величайшего внимания. Эти тела часто коллоидальны, но коллоидальны особым образом. Часто здесь мы встречаем явления метамиктовой структуры – явления, до сих пор загадочные⁹⁵⁹.

Мне кажется, что в пегматитовых жилах очень древнего возраста необходимо самым серьезным образом считаться с тем явлением *химического воздействия* в ходе геологического времени α -лучей и других радиаций, радиохимических процессов, на которые так мало обращают внимание.

Геохимическая история радиоактивных элементов и их минералогия не могут быть выяснены, если пренебречь этим реально существующим явлением.

Группа ториевых минералов, торием очень богатых, не объяснима в своем генезисе известными нам химическими процессами.

Единственные известные концентрации тория в биосфере – это механические концентрации, россыпи, образовавшиеся благодаря большей механи-

ческой и химической устойчивости и нерастворимости содержащих торий минералов по сравнению с другими составными частями пород.

Первичные минералы гранитных массивов, богатые редкими землями, – монациты и ортиты, в которых сосредоточивается торий – очень устойчивы в биосфере. При разрушении гранитных массивов они собираются в детрите этих пород, в остатках их массивов и с течением времени в них концентрируются. Таким путем образуются монацитовые и ортитовые россыпи, из которых человек в настоящее время пользуется лишь первыми⁹⁶⁰.

Говоря о гранитных массивах, я не делаю различия между ними и гнейсами, из них происходящими (ортогнейсами), так как в метаморфических условиях их образования монациты гранитов не подвергаются изменению.

В течение геологического времени разрушаются огромные гранитные массивы, и в их остатках сосредоточиваются большие количества монацита, которые первично были рассеяны в породах или сосредоточены в пегматитах. Количество монацитов, по-видимому, больше в массивах, *богатые пегматитами*⁹⁶¹. Возможно, что эти россыпи были обогащены монацитом еще путем позднейших переработок при действии текучих вод, постепенно уносящих все мелкие и растворенные частицы. Такие богатые монацитом, вторично обогащенные действием морских волн и прибоев россыпи встречаются на берегах Атлантического океана в Бразилии, от Мараньяо в Багии до Рио-де-Жанейро.

Эти морские россыпи иногда очень богаты монацитом, содержат его более 75%. Они образовались вследствие разрушения в течение геологического времени огромных гранитных массивов. Они часто содержат несколько процентов тория. Они играют роль концентраторов в биосфере активной атомной энергии, проявление которой с этой точки зрения требует исследования.

В чистых породообразующих монацитах количество ThO_2 редко превышает 5% (обыкновенно не больше 10%), в ортитах редко находят несколько выше 5% ThO_2 ; для них богатыми являются тела с 3% ThO_2 . Россыпи, образовавшиеся из одного и того же массива, содержат до $2 \cdot 10^6$ т монацита и, может быть, больше, как, например, россыпи в Траванкоре на юге Индии. Россыпи, богатые монацитом (может быть, ортитом?), являются самыми богатыми концентрациями тория. Эта концентрация – не химическое явление, это явление геологическое, представляющее результат особых свойств первичных соединений тория: их распределения в литосфере, их физической и химической устойчивости при выветривании пород, содержавших их в отдельных в них рассеянных минералах, нерастворимости соединений тория в земных условиях. Великое геологическое явление – выветривание гранитов, происходящее непрерывно и существующее во все геологические времена, вызывает эту концентрацию тория. Очевидно, что мы тут имеем почти неиссякаемый источник этого минерала (с точки зрения практических интересов человечества).

Россыпи, сосредоточенные в Бразилии и в Индии, являются главным источником продажного тория. Россыпи Северной Америки, Колорадо содержат не менее значительные количества тория. Они прежде разрабатывались. Экономические условия, а не исчерпание россыпей, не позволяют вырабатывать их теперь. Россыпи других стран (например, Восточной Сибири) еще не выяснены в своей благонадежности⁹⁶². Систематическое изучение терри-

тории Союза на нахождение монацитовых (и ортитовых) россыпей должно быть организовано, и вопрос настолько ясен, что можно и надо идти не на случай, как шли до сих пор, а сознательно, проводя исследования кислых пород в связи с геологическими данными, с их возрастом, со связанными с ними россыпями и с составом тяжелых компонентов кислых массивов. В геохимической истории тория эти огромные концентрации представляют лишь второстепенный эпизод. Его главная масса остается в состоянии рассеяния, вероятно атомного.

Что делается с торием в биосфере? *Ториевых минералов – вадозных минералов – нет.* Но содержащие торий минералы, например ортиты, не только истираются, но, возможно, дают, к сожалению, неизученные редкоземельные соединения по-видимому, быстро исчезающие¹¹⁰. Куда девается торий?

Он где-то собирается, по-видимому, захватывается сорбцией в коллоидальных выделениях коры выветривания – собирается в илах, глинах, осадках источников.

По-видимому, это – рассеяние, дающее слабые концентрации по сравнению с средним содержанием тория в окружающей породе.

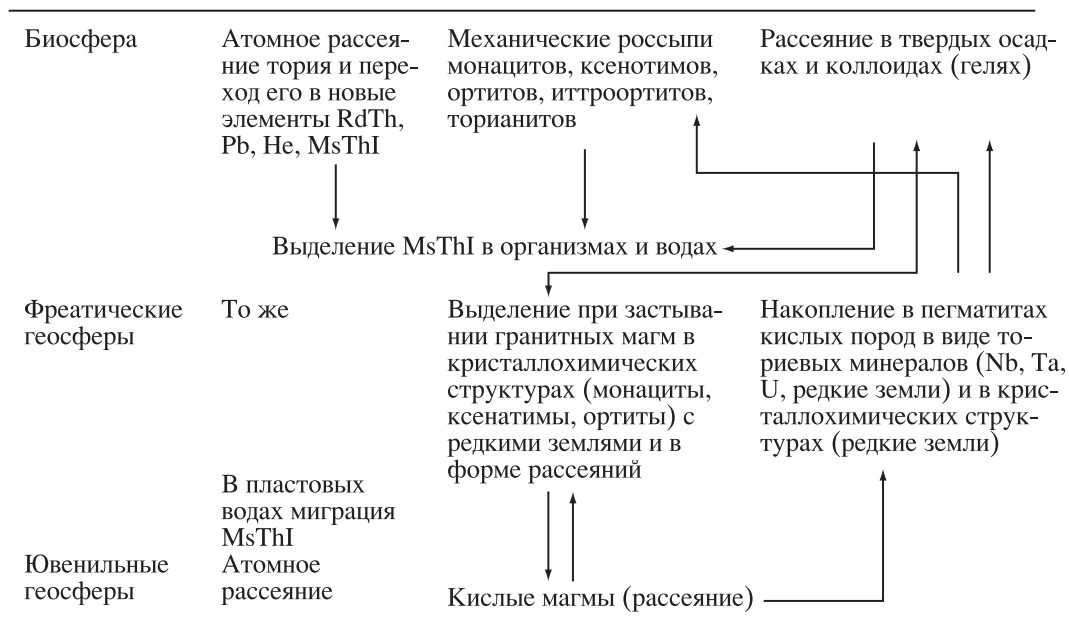
Но явление не исследовано ни наблюдательным, ни опытным путем. Оно его требует, тем более, что на предполагаемом большем выветривании ториевых минералов по сравнению с урановыми Холмс пытался объяснить те различия, какие дают при определении времени ториевые минералы по сравнению с урановыми. Мне представляется это гипотезой, не отвечающей фактам. Едва ли при процессе «выветривания», которое для ториевых соединений не известно, уносился из него свинец⁹⁶³. Геохимическая история тория может быть изображена следующей схемой (табл. 25).

5. Уран в водных нахожденииях

История урана совершенно иная. Ее характеризуют два главных явления. Во-первых, существование нескольких окисей урана, обладающих очень различными химическими свойствами и, во-вторых, существование многочисленных природных соединений, легко растворимых в воде биосферы и в подземных водах до верхней метаморфической геосферы книзу, по крайней мере. Вместе с тем уран не дает изоморфных смесей в минералах магм и в массивных породах остается в них исключительно в рассеянном состоянии⁹⁶⁴. Значительная часть атомов урана, так же как и тория, находится в состоянии крайнего рассеяния. Атомы урана проникают всю земную материю. Действительно, их можно обнаружить повсюду. Нам неизвестна форма, в которой они находятся, и мы не видим химического процесса, могущего их концентрировать. Однако продукты механических геологических явлений разрушения и денудации литосферы, как, например, осадочные породы, конечные продукты этого разрушения, менее богаты ураном. Таким образом, становится очевидным, что во время их образования часть атомов этого металла была где-то сконцентрирована, что она дала соединения, даже руды, но большая часть атомов урана осталась в рассеянном состоянии в течение самых больших и длительных геологических превращений.

В противоположность торию уран проникает жидкие массы, природные воды и находится в растворе, можно думать, в каждой природной воде, впрочем в состоянии крайнего разбавления.

Геохимия тория



Всякая природная вода радиоактивна, и эту радиоактивность следует вследствие упомянутого выше чрезвычайного распространения в биосфере легко растворимых природных урановых соединений исследовать не только на Ra и Rn, но и на уран. К сожалению, в настоящее время ничтожны прямые химические определения урана в природных водах, и утверждение, что уран в них распространен, основывается на многочисленности и характере его вадозных соединений – на косвенных, всегда менее точных доказательствах. Только этим путем обосновывается мнение, что в морской воде находятся в растворе несколько сот миллионов тонн урана⁹⁶⁵. Пока не будут сделаны прямые определения урана, эти числа не могут для нас иметь реального значения. Их нельзя, например, принимать во внимание для учета теплового режима океана⁹⁶⁶.

При таком состоянии наших знаний необходимо организовать сейчас точное химическое аналитическое определение урана в природных водах и в частности в морской воде, так же как определить нахождение его в организмах. Работа эта поставлена нашим Радиевым институтом и Биогеохимической лабораторией АН.

Основным вопросом для океана является вопрос о том, находится ли в море уран в количествах порядка радиоактивного равновесия с радием, т.е. отвечает ли 10^{-6} – $10^{-7}\%$ или нет. Пока эти числа не получены, надо считаться с положением дел и оставить все эти вопросы без рассмотрения.

Я укажу только на те немногочисленные данные, какие имеются для других вод. Для глубоких пластовых вод, наиболее богатых радием, которые нам известны, соленых и рассольных вод, связанных с нефтяными месторожде-

ниями – не найдены ни уран, ни торий, найдены лишь радий и мезоторий. Здесь мы имеем ясное отделение их от урана⁹⁶⁷.

Для решения вопроса о том, куда девался уран и почему его не находят в исследованных водах (пробы были сделаны для кавказских месторождений и для Ухты), данных еще нет. Возможно, что он поглощается нефтью и битуминозными веществами. Опыты в этом направлении ставятся.

Как уже сказано, и к чему я еще раз вернусь позже, во всех минеральных источниках, до сих пор исследованных, находятся продукты распада уранового ряда – радон или радий. Однако это может быть прежде всего проявлением самостоятельной миграции радия и радона, которая идет по своим законам, от урана независимым.

На независимый в общем ход этой миграции указывает и то небольшое, что мы знаем о нахождении урана в этих глубинных термальных водах.

Для минеральных источников имеются сейчас определения урана, которые показывают, что нет для него радиоактивного равновесия, т.е. что уран и радий мигрируют друг от друга независимо, по своим законам.

Мне кажется, что возможно обобщить этот факт, хотя данных и очень мало и хотя минеральные источники не являются геологически и геохимически однородным подцарством вод, ибо мы не можем иногда отличать пластовые воды от восходящих вод, связанных в конце концов с магматическими процессами, какими являются минеральные источники⁹⁶⁸. Уран определен химически в нескольких минеральных источниках Португалии, причем в ряде определений отношение $Ra : U$ больше нормального, т.е. радий мигрирует и концентрируется в источниках независимо. Де Карвальо, который делал такие определения, считает, что полученное в одном случае более близкое к нормальному отношению $Ra : U = 4 \cdot 10^{-7}$ (для источника Favacol) чисто случайно⁹⁶⁹.

В изученных минеральных источниках количество урана поднималось до $10^{-7}\%$ и опускалось до $10^{-9}\%$ (S. Vicente, по Лепьерру)⁹⁷⁰.

Но как бы то ни было, эти точные количественные данные португальских ученых (Лепьерр и его сотрудники) устанавливают очень важный факт в геохимии урана. Лепьерр в Лиссабоне был первым, качественно доказавшим присутствие урана в минеральных источниках⁹⁷¹.

Эти наблюдения устанавливают независимую миграцию урана и продуктов его распада, которые собираются в этих водах обычно так, что $Ra : U$ больше $3,4 \cdot 10^{-7}$: это явление нигде в других условиях, кроме водных растворов, не наблюдалось. В твердом веществе земной коры оно может наблюдаться только для случаев миграции урана, тогда, когда радий мигрирует и собирается в значительном количестве в отдельных минералах (таких, как радиобарит с $10^{-6}\%$ Ra), в которых может совсем не быть урана.

Это нахождение отношений $Ra : U$, больших, чем максимальные их содержания в твердых концентрациях – *в рудах радия*, чрезвычайно увеличивает значение минеральных глубинных вод в геохимических процессах Земли. Оно указывает, что глубокие воды стратисферы и ниже могут являться *рудами на радий*.

Значение в геохимии урана минеральных источников представляется ясным. Легкая растворимость урановых соединений в пределах земной коры, выделение его многочисленных твердых минералов из водных растворов,

в особенности из фреатических, позволяют, во всяком случае приписывать большую роль в истории урана тем его атомам, которые растворены в подземных водах, в частности и в минеральных источниках. Эти воды постоянно приносят уран на земную поверхность, в биосферу.

Кажется очевидным, что массы урана, принесенные в биосферу минеральными источниками и растворенные в тех еще более глубоких водах, которые дали им начало⁹⁷², являются в конце концов массами гораздо более высокого порядка, чем уран океанических вод. Этот уран связан (в значительной части или весь?) с магматическими процессами.

Несомненно общее количество *морской воды*, отвечающее приблизительно половине всей воды земной коры, больше количества воды минеральных источников в каждый данный момент, но процент рассеянного урана в них значительно меньше, и вода эта находится в чрезвычайно слабом обмене; молекулы ее уходят и возобновляются только сверху и снизу, и атомы урана в ней находятся в медленной миграции.

Воды же минеральных источников, напротив, находятся в постоянном движении и скорее испаряются и непрерывно приносят все новые количества атомов урана; они постоянно обновляются и в течение одного года могут приносить гораздо более значительные массы урана, чем те, которые содержатся в океане. Миграция атомов урана в термах несравненно быстрее миграции его атомов в океане.

Нахождение урана в природных водах и в минеральных источниках в частности должно иметь большое значение для определения взаимоотношения урана и тория.

Минеральные источники суть проявления в современной истории Земли и в ее биосфере вод минеральных конкреционных жил; эти жилы разрабатываются человеком в биосфере, а в глубинах земной коры – в немногих километрах от поверхности биосферы – они являются в виде создающихся, незамкнутых жил, связанных с минеральными источниками. Нормально в среднем минеральный источник должен в конце концов переходить в ходе времени в минеральную жилу.

Отсутствие в минеральных водах тория и нахождение в них урана указывают, что водный раствор является той формой миграции, в виде которой уран отделяется от тория, первичные совместные соединения которых, как было указано, существуют.

В минеральных жилах будут наблюдаться руды урана, и в них нет руд тория. Это характерное проявление тория как пирогенического элемента.

6. Три типа месторождений урана и тория

Можно отличить три типа месторождений урана (т.е. концентрации его атомов по сравнению со средним его содержанием), из которых каждый содержит минералы разного и очень определенного химического строения.

Все эти минералы урана образуются в присутствии воды или смешанных с магмой сжатых водяных паров. Как мы видели, в отличие от тория, минералов урана, выделяющихся из расплавленных алюмосиликатовых магм, нет.

Эти три типа будут: 1) минералы пегматитовых жил кислых пород; 2) минералы, осаждающиеся в минеральных жилах, из гидротермальных водных растворов при сравнительно высоких температуре и давлении; 3) минералы, об-

разованные в биосфере или в стратисфере из урансодержащих растворов при невысокой температуре.

В пегматитах уран связан главным образом с пегматитовыми жилами гранитных массивов, характерных для литосферы, – гранитные породы преобладают в составе земной коры, состав которой отвечает гранитодиоритной магме⁹⁷³. Меньшая часть его минералов сосредоточивается в пегматитах нефелино-сиенитовых пород, причем, как указал А.Е. Ферсман, в пегматитах гранитных массивов преобладает уран над торием, а в пегматитах нефелино-сиенитовых пород преобладает торий над ураном⁹⁷⁴. Согласно замеченным А.Е. Ферсманом правильностям, большая часть урана уходит из гранитной магмы до застывания пегматитовых жил и осаждается в виде минералов в гидротермальных образованиях, связанных для U, сколько известно, почти всегда с гранитными массивами, что было указано еще Эли де Бомоном в 1840-х годах. Этим объясняет А.Е. Ферсман то, что в пегматитах гранитных пород урановые минералы наблюдаются главным образом в глубоких их частях, областях не только с высокой температурой, но с большим давлением. Удерживается в пегматите остаточная часть атомов урана⁹⁷⁵.

Минералы пегматитовых жил образуются при температурах, колеблющихся приблизительно между 150° (?) и 700°, после затвердевания большей части массива; они концентрируются в узких пространствах, образовавшихся вследствие изменения объема массива⁹⁷⁶. Для этих минералов характерно, что они все образуются под влиянием пневматолитических реакций, т.е. реакций, протекающих в присутствии сжатых газообразных тел и особой кремнеземно-водной магмы. Окисленные ториевые и урановые соединения нелетучи в условиях наших синтезов. Уран же дает галоидные соединения, легко летучие в термодинамических условиях земной коры. Эти соединения должны образовываться в магмах, насколько мы состав и условия магм сейчас знаем. Раз образовавшись, они должны удаляться из гранитных магм до их застывания, до образования пегматитов, по крайней мере, для некоторой, может быть значительной, части урановых атомов. Они уходят с парами воды и растворяются в них при сжижении.

Такой взгляд на эти явления не противоречит известным нам фактам.

Химия тория отлична в этом отношении от химии урана.

Мы уже видели, что значительная часть тория выделяется в виде минералов, богатых редкими землями, в фосфатах и в церо(иттро)-силикатах до образования пегматитов.

В пегматиты попадает меньшая часть ториевых атомов, и его галоидные соединения, если они существуют, не выделяются в летучих частях магмы. Атомы тория, по-видимому, нацело остаются в пегматитовом пневматолитическом расплаве. Их нет в летучих продуктах магм. Торий находится всецело в соединении с кислородом.

ThO₂ – дно из наиболее тугоплавких тел, какие мы знаем. В виде минерала, ториянита, оно едва ли образуется под влиянием химических реакций из других неизвестных соединений тория. Условия этих реакций никогда не были воспроизведены в наших лабораториях, и все наши выводы основаны на наблюдениях, сделанных в земной коре, на изучении ассоциаций минералов, их парагенезиса.

Чрезвычайно характерно для ThO_2 , во-первых, образование в пегматитах тех же соединений, наиболее обычных для него с редкими землями, как те, которые встречаются в гранитных породах, выделяясь в них в ранних стадиях застывания задолго до создания пегматитовых жил. В этих церо- и иттрофосфатах и церо-иттросиликатах отсутствует уран, и очень обычны пегматитовые жилы, где урана вообще нет, а существуют торсодержащие ортиты и монациты⁹⁷⁷.

Другой особенностью ThO_2 в пегматитовых жилах является то, что он не дает в них химических соединений *солевого типа*. В таком представлении сказывается та особенность тория, на которую я указывал, — характер его химической функции. В монацитах ThO_2 встречается в виде ангидридного комплекса $(\text{ThSiO}_4)^{978}$, характер нахождения которого в ортитах неизвестен, но основанием его здесь считать нельзя⁹⁷⁹, а затем он выделяется в виде ThO_2 — торинита, с резко отличными от искусственного ThO_2 свойствами⁹⁸⁰. В то же самое время в пегматитовых жилах встречаются его комплексные ангидриды: ураноторинит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2^{981}$, торит ThSiO_4 , торотунгстит $p\text{ThO}_2 \cdot q\text{Wo}_3$, брёггеритовая группа $p(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2 \cdot q\text{UO}_3^{982}$. Химический характер этих тел — способность проявления их как кислотных ангидридов — здесь не выражен; комплексы окиси тория могут рассматриваться как насыщенные химические тела, не способные к соединению с другими элементами.

В пегматитовых жилах, вне гидротермальной их фации⁹⁸³, уран часто соединен с торием в тех же минералах. Есть мало изученные урановые тела без тория. Ураны в этой части жил никогда не дает соединений UO_3 — желтых или зеленых продуктов. Это кристаллические черные минералы с металлическим или полуметаллическим блеском, черные, зелено-коричневые или красно-коричневые в порошке, химически не изменяемые выветриванием в биосфере. Из этого следует, что уран и торий не отделяются друг от друга из таких соединений в коре выветривания.

Однако они очень изменяются с ходом времени в древних пегматитовых жилах радиохимическими процессами; в этом измененном виде они иногда разрушаются и в биосфере.

Их химическая устойчивость, их твердость и тяжесть благоприятствуют их концентрации в россыпях, где они иногда разрабатывались; таковы, например, россыпи торинита на Цейлоне. Однако концентраций, сравнимых по массе с россыпями монацитов (или ортитов), не наблюдается, ибо пегматитовые жилы, содержащие уран и торий, образуют лишь ничтожную часть всех гранитных массивов.



Мария Кюри-Склодовская

Можно в них отметить три отличные группы минералов, обычно находящихся в различных гранитных массивах: 1) минералы, богатые торием и ураном; 2) минералы, бедные торием, и 3) урановые минералы в собственном смысле слова.

Второй ряд соответствует тороуранатам, уранотитанатам, уранониобатам или уранотанталатам очень сложного состава и неизвестного нам строения. Часто это кальциевые соли; атомы урана (и тория, если таковые существуют) входят в строение сложного ангидрида. Минералы эти обычно сильно изменены вследствие поглощения ими воды в глубоких областях коры – процесс, шедший в первых стадиях образования пегматитовых жил и радиохимических изменений под действием α -лучей и эманации в течение эонов геологического времени.

Такие минералы становятся бледножелтыми и зелеными, как, например, столь известный мадагаскарский минерал бетафит, водный урановый титанониобат, богатый кальцием⁹⁸⁴. Свежий, почти *безводный* минерал, ему соответствующий, имеет аналогичный состав, но совершенно другие физические свойства. Это черный минерал с полуметаллическим блеском, коричневатокрасноватый в порошке, менделеевит пегматитов Забайкалья в Восточной Сибири⁹⁸⁵. При таком радиохимическом изменении торо-уранониобатов происходит глубокое изменение химического характера урановых атомов, их валентности. Вероятно, распадается комплекс $p\text{UO}_2 \cdot q\text{Nb}_2\text{O}_5$, по-видимому, в связи с постепенно длящимся окислением UO_2 в UO_3^{986} , после чего зеленые и желтые цвета становятся господствующими: максимальная концентрация урана в этих минералах достигает приблизительно 27% U (менделеевит). Все другие минералы, например самарскиты, эвксениты и пр., дают гораздо менее значительные концентрации (до 12–13% U). Количество тория гораздо меньше, до 5–6% (в блонстрандинах). Существуют, однако, мало известные члены этой серии, богатые торием и бедные ураном, например некоторые из чевкинитов, эшинитов и пр., содержащие до 19–20% Th, но не более 1–2% U.

Гораздо большая концентрация тория и урана в пегматитах наблюдается в другой группе природных соединений пегматитовых жил, в которых преобладают свободные окислы урана и тория, о чем уже говорилось. Здесь металлические окислы в них – ниобовые, танталовые, титановые – довольно редки. Часто основания не находятся в них в достаточных количествах. Зачастую в них встречаются редкие земли – до 11–12% $(\text{Y})_2\text{O}_3$ в клеветах и $(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{O}_3$ в α -торианитах. Главная часть этих минералов состоит из окисей тория и урана в виде двух рядов изоморфных смесей $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ и $p\text{ThO}_2q \cdot (r\text{UO}_2 \cdot r'\text{UO}_3)$. Приходится, следовательно, рассматривать эти тела как *свободные ангидриды* – как простые, типа ThO_2 или $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, так и сложные, типа $(r\text{UO}_2 \cdot q\text{UO}_3)$ или, вероятно $(r\text{ThO}_2 \cdot q\text{UO}_3)$. Изоморфные смеси простых ангидридов отвечают господствующему соединению – растворителю $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, в котором могут быть растворены также комплексные ангидриды типа $p\text{UO}_2 \cdot q\text{UO}_3$ и т.д. Нередко растворитель превышает 95% всей массы по весу.

Это всегда темные кристаллические минералы с металлическим блеском; в порошке они черные, коричневые или красно-коричневые. Эти свойства всегда характерны для урановых комплексов и окисей, даже когда они не преобладают, или для ураноториевых комплексов. Чистый ThO_2 , полученный ис-

кусственно, прозрачен и бесцветен, но, возможно, тождествен с природными телами, так как он кристаллизуется в той же системе – в кубах, столь характерных для ториянитов (содержащих до 93% ThO_2)⁹⁸⁷.

Концентрация урана в этих минералах может превысить 72% UO_2 , например в α -и β -уранониобитах (до 9,8% ThO_2), концентрация тория, как указано, достигает 93%⁹⁸⁸.

Отдельно должна быть поставлена мало изученная группа тел, чрезвычайно бедных торием, где растворителями являются (UO_2) или $p\text{UO}_2 \cdot q\text{U}_2\text{O}_3$. Такие *ураниниты* (Морогоро в Африке, Карелия) при радиохимическом изменении обогащаются урановым *свинцом* (206,0), тогда как обычные урановые минералы пегматитов дают изотопическую смесь $p\text{Pb}_U \cdot q\text{Pb}_{\text{Th}}$.

Эти минералы никогда не дают в земной коре скоплений урана и радия, ибо они обычно очень рассеяны в пегматитовых жилах. Ни поля таких пегматитовых жил, ни их природные обогащения – россыпи – не дают достаточно больших количеств этих минералов. Их относительно немного и в богатейших известных элювиальных россыпях Цейлона (торияниты).

В конце концов количества Ra и U в каждой пегматитовой жиле и даже в *поле* таких *жил*, в больших гранитных массивах, невелики. Количество радия резко превышает 10 г, что соответствует 30–40 т урана; наибольшее количество урана всегда остается рассеянным в гранитной массе и не попадает в пегматиты⁹⁸⁹.

Уран, концентрирующийся в пегматитах, представляет, таким образом, лишь очень малую долю всей его массы, заключавшейся в самой магме.

Другая, довольно большая часть урана исчезает из магм до или после их затвердевания в горную породу в виде водных растворов, вероятно, еще до образования пегматитов, уходя из малых летучих соединений (глубинный фумарольный процесс). Уран осаждается в конкреционных или метасоматических жилах обычно далеко от гранитного массива – остатка бывшей магмы, но всегда в генетической с ним связи. Иногда эти жилы образуются на расстоянии многих километров от гранитного массива, давшего им начало. Эти жилы содержат другие металлы, дающие летучие тела, – медь, свинец, олово, железо, тоже мигрировавшие из той же магмы; эти тела преимущественно выделяются в соединениях сернистых, реже мышьяковистых и сурьмянистых.

Здесь мы встречаемся с чрезвычайно характерным и важным явлением – *полным отделением урана и тория*. Летучих в этих условиях соединений торий, очевидно, не дает. Урановые окислы образуют *настураны*, которые должны быть отличаемы от «смоляной руды» (минералогически разнородной группы) пегматитов.

Чаще всего они осаждаются в виде коллоидальных аморфных скоплений, как например, урановая смоляная руда (настуран), перекристаллизовывающаяся с ходом времени, но сохраняющая скорлуповатую структуру геля.

Знаменитая иоахимовская руда (Иоахимсталь или Яхимов) в Чехии, в которой супруги Кюри открыли радий, образована из настурана, вероятно, частью аморфного, и из другого, не изученного минерала *урановой черни* («*Uranschwärze*»), являющегося, по-видимому, ураноуранистым сложным, может быть аморфным, содержащим фосфор, ангидридом той же группы⁹⁹⁰. Они от-

лагаются из горячих растворов при больших давлениях и при температурах, едва ли превышающих 200–150°.

В настуранах, кроме уранового свинца, образовавшегося в геологическое время, окислов урана UO_2 и UO_3 , и воды, находится сложная смесь разнообразных элементов в количествах, обычно не превышающих 1%, связанная с радиохимическим изменением. В ней *нет тория*.

Настураны – урановая смоляная руда – являются свободными от тория телами благодаря пирогеническому характеру атомов тория, не входящих в водные растворы, и отсутствию его земных летучих соединений. Жильные растворы создаются в результате этого двойного отделения.

Для хорошо изученных иоахимовских урановых руд количество Th в них равно $7,5 \cdot 10^{-4}\%$ на уран, причем половина этого тория отвечает *иону*. Учитывая, что в настуране находится около 70% урана, можно утверждать, что в ней находится около $1 \cdot 10^{-4}\%$ Th: вероятно, это число будет характеризовать рассеяние Th.

Количество Th в других настуранах (Большое Медвежье озеро в Канаде), судя по их пригодности для эталонов, также ничтожно.

По-видимому, урановая чернь является продуктом распада (может быть, радиохимического) настурана ниже кислородной поверхности, выше которой образуются только соединения UO_3 .

Настураны в верхних частях – в «железной шляпе» жил – всюду и всегда превращаются во вторичные урановые минералы. Эти изменения иногда наблюдаются в жилах очень глубоко. Интенсивность процесса увеличивается по мере приближения к земной поверхности, в среде, богатой свободным кислородом и органическими веществами.

Мы встречаем здесь в верхних частях жил много урановых минералов; постепенно открываются все новые соединения, содержащие UO_3 , – желтые и зеленые тела, аналогичные продуктам наших лабораторий.

Самые распространенные из них уранованадиевые, уранофосфорные, ураномышьяковокислые соли кальция, меди, бария, тела, могущие иногда являться главной рудой урана (с урановой чернью), как, например, в Guardia, в Португалии, и в некоторых рудниках Корнваллиса отениты, торберниты, ураноцирциты.

В меньших массах встречаются ураноарсенаты, уранованадаты, уранокарбонаты, ураносульфаты, ураносиликаты, уранотитанаты, гидраты окисей урана. Известны уже десятки разных минералов, но это, несомненно, лишь небольшая часть действительно существующих. Это обширное поле для грядущих минералогических открытий. Во всяком месторождении урана открываются новые минералы, и руды Ута, Колорадо, Ферганы, Таджикистана, Конго содержат еще много сюда относящихся неизвестных тел. Проф. Скуп в Генте⁹⁹¹ недавно еще доказал это для Бельгийского Конго установлением ряда новых интересных видов минералов. Эта неустойчивость и химическая активность урана в биосфере – глубоко важное явление. Оно связано с химическим действием радиоактивных излучений в связи с распадом атомов урана и его производных⁹⁹².

Количества урана, сосредоточенные в этих месторождениях, гораздо значительнее тех, которые находятся в пегматитовых жилах. Так, в иоахимовских жилах заключалось несколько сот тонн урана⁹⁹³. Настурановая руда связана

с Эйбенштокским гранитным массивом, отстоящим от Иоахимова примерно на 20–25 км, палеозойского, нижнепермского, возраста. Настуран выпал из водных растворов вместе с SiO_2 (кварцем) и с доломитом $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$. Это большое жильное поле, где сменялись разные формации, Co-Ni-As – самая древняя, более молодая Ag-Pb и т.д. Если учитывать примерно 200 млн лет, прошедших с его образования, потеря урана от радиоактивного распада может нами не учитываться – она достигает пока немногих процентов всего запаса атомов. По-видимому, новое недавно открытое (1931) месторождение настурана в Канаде около Большого Медвежьего озера включает гораздо большие его скопления, хотя около 16% урана уже ушло, так как возраст этих образований приближается к $1,28 \cdot 10^9$ годам. И здесь настуран находится в кварцевых и в доломитовых жилах и принадлежит к жильному полю CO-Ag ; связан с гранитным массивом⁹⁹⁴.

Выделение в связи с гранитными магмами чистых урановых скоплений вызвано ранним отделением урана от тория и уходом его из гранитных массивов.

Атомы тория не дают летучих и растворимых соединений и остаются в гранитных массивах или в их соседстве (в пегматитах), между тем как атомы урана сосредоточиваются в конкреционных жилах. Руды урана такого типа месторождений очень бедны, может быть, совсем не содержат тория⁹⁹⁵. Это, очевидно, связано с генезисом урана и с химическими свойствами тория: торий не растворяется в водных растворах и не дает летучих соединений, а уран удаляется в пневматолитической стадии застывания горных пород (в парах), выделяясь в гидротермальных жилах. Весь Th остается в породе или в пегматитовых жилах.

Вообще всякое новое растворение в земной коре очищает от тория урановые руды. Образующиеся новые кристаллизации или новые гели с каждым разом содержат все меньше тория. Они от него часто освобождаются, как, впрочем, и от всех новых химических элементов, таких, как Ra, Pa, Io, Po, химические свойства которых столь отличны от урана.

Сейчас (1933) выясняется, что особый тип гидротермальных образований представляет радиевое месторождение Конго, связанное с выделением не содержащих тория кристаллических аналогов настурана, и миграции уранового свинца, дающего особые, нигде не наблюдаемые свинцовые (Pb_{U}) минералы (кюрит и др.)^{995a}.

В верхних частях гидротермальных жильных месторождений отлагаются новые минералы урана, которые гораздо более растворимы, чем те, какие мы встречали до сих пор. Это – факт, имеющий большое значение в истории урана, так как минералы, образовавшиеся таким образом, не остаются на месте. Они в некоторых случаях входят в миграцию в водных растворах и распределяются водой во всей окружающей местности. То же самое явление имеет место во время выветривания пород, содержащих ураноносные жилы с ювенильными и фреатическими урановыми минералами, подвергнувшимися разложению благодаря радиохимическому изменению.

Благодаря этому такие водные, очень разведенные растворы благоприятствуют *рассеянию урана*; однако, существуют некоторые физико-географические условия; при которых эти воды способствуют его *концентрации* – образованию урановых месторождений, самых больших из нам известных

скоплений урана и тория. Способ образования этих скоплений, впрочем, еще не выяснен хорошо.

Мы можем наблюдать лишь конечное явление – образование на земной поверхности в биосфере, скоплений нерастворимых или мало растворимых солей урана различных кислот, отлагаемых вадозными водами вблизи земной поверхности, следовательно, в биосфере.

Ванадоурановые соединения в условиях биосферы, по-видимому, одни из самых устойчивых. Уран сосредоточивается в земных областях, в которых в водных растворах находятся окисленные ионы пентавалентного ванадия и шестивалентного урана.

Ионы урана, как мы видели пока из наблюдения парагенезиса минералов, очень распространены в вадозных водах, но ионы ванадия имеют совершенно иную историю и должны сосредоточиваться в водах и немногих местностях. Из этого следует, что история этих урановых тел определяется геохимией ванадия в биосфере. Надо иметь в виду, что этот вывод требует проверки – систематического исследования нахождения ванадия и урана в водах. Сейчас он основывается на том, что урановые вадозные фосфаты, арсенаты, силикаты образуются независимо от ванадия.

Ванадий в своих ювенильных формах в изверженных породах должен находиться в алюмосиликатах и в силикатах, входя в их состав в виде изоморфной подмеси, причем ванадий здесь трехвалентен. В биосфере ванадий всегда пентавалентен⁹⁹⁶.

Можно отметить три основных типа нахождения ванадиевых минералов: 1) они находятся в гидротермальных жилах, и ванадий вносится обыкновенно вадозными водами; поэтому он сосредоточен вблизи поверхности, в зоне вторичного металлического обогащения; 2) он находится в асфальтах, иногда генетически связанных с нефтями; процентное содержание его увеличивается при превращении нефтей в асфальты (жильные и осадочные)⁹⁹⁷; 3) ванадий собирается в наземных и морских осадочных породах, в песчаниках, богатых металлами, как Си, Zn, Ni и т.д. Это процессы, идущие при обычной или близкой к ней температуре. Очень вероятно, что большая часть этого ванадия (и это относится также и к другим металлам) происходит из живого вещества; известно большое число организмов, богатых ванадием (например, некоторые голотурии и асцидии)⁹⁹⁸. В осадочных ванадиевых месторождениях можно различить два типа его нахождения, к сожалению, не изученных сколько-нибудь основательно: во-первых, месторождения могут быть биогенного происхождения – выше кислородной поверхности, где ванадий является пентавалентным; во-вторых, месторождения ванадиевых соединений, где ванадий четырехвалентен и трехвалентен; они связаны, по-видимому, с верховодками и с верхними пластовыми водами. К сожалению, даже химическая природа этих ванадиевых соединений неясна. Особенно важно было бы точно изучить *роскоэлит* – содержащий ванадий калиевый алюмосиликат, который по внешней форме относят к слюдам, но парагенезис которого, в виде цемента песчаников, очень для слюд необычен. Роскоэлит, может быть, окажется очень важным в истории ванадия соединением. Он является сейчас ванадиевой рудой⁹⁹⁹.

Отдельно надо поставить ванадиевые концентрации в оолитовых железных рудах (во Франции 0,1–2% V_2O_5), может быть, биогенного происхожде-

ния. Эти находения никогда не бывают связаны с урановыми месторождениями.

По сравнению с массивными породами ванадий не концентрируется в осадочных породах, но широко в них распространен¹⁰⁰⁰. Здесь есть аналогия с фосфором.

В случае, когда уран находится в водах, дающих начало ванадиевым минералам, образуются легко перемещающиеся, т.е. относительно легко растворимые, урано-ванадиевые минералы – многочисленные, плохо изученные, очень изменчивые, водные неустойчивые соединения. Обыкновенно это трудно растворимые урано-ванадаты калия, кальция, реже бария.

Урановые минералы такого состава наблюдаются во всех типах месторождения ванадия, но главные их скопления известны среди осадочных пород. Уранованадаты обычно находятся совместно с другими ванадатами, и такие месторождения урана определяются свойствами ванадия, а не урана. В этих месторождениях соли окиси ванадия удерживают атомы урана из сильно разведенных водных растворов – переходят в уранованадаты.

Можно различить три типа таких ванадиево-урановых месторождений, связанных между собой иногда переходами: гидротермальный (жильный), асфальтовый и осадочный.

Гидротермальный (жильный) тип вблизи поверхности представлен туюмунитами. Таковы уранованадаты кальция в Тюя-Муюне в Фергане, откуда добыт по методу В.Г. Хлопина радий в количестве нескольких грамм¹⁰⁰¹.

Асфальтовый тип недавно найден был в горах Темпл в Ута. Уранованадиевые асфальты в биосфере дают ванадаты, в которых ванадат уранила – уванит – кажется самым обычным¹⁰⁰².

В геохимии урана наибольшие его скопления в одной местности встречаются в виде осадочных уранилванадиевых соединений. Процентное содержание урана в них много меньше его концентраций другого типа, но массы заключающих его осадочных пород несравненно больше масс содержащих его гидротермальных месторождений и негматитовых жил.

Они разрабатывались в Северной Америке, в Колорадо и в Ута¹⁰⁰³, где наблюдаются уранованадаты кальция и калия или уранила и кальция: туюмунит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, карнотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Реже уран встречается в виде урано-сульфатов, урано-карбонатов и урано-фосфатов в того же типа находениях. Это все желтые минералы в порошке и кристаллических пластинках, иногда, быть может, аморфные.

В Ута и в Колорадо ванадо-урановые минералы представляют менее распространенные тела, а господствующими являются менее окисленные ванадаты (ваноксит $2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) или роскоэлиты – алюмосиликаты и ванадосиликаты (ванадий трехвалентный), урана не содержащие. Эти тела выделялись не на поверхности.

Песчаники – юрские, но уранованадаты – третичные; лучшие определения дают $1,7 \cdot 10^5$ лет, т.е. совсем молодые (Холмс). К сожалению, для этих руд нет ясного и полного геологического и минералогического исследования. Эти минералы являются цементом песчаников, частью собираются в органических веществах, остатках деревьев, обугленных растений, на костях. Они отлагались в неглубоких бассейнах, близ берегов. Эти руды встречаются на площади в несколько тысяч квадратных километров: пласты, обогащенные

ураном, образуют чечевицы, не превышающие 35 м длины и столько же ширины (максимальная площадь около 900 м²); их мощность колеблется между 3 и 15 м. В частях, богатых ураном, содержание его колеблется между 1 и 2%.

Генезис этих месторождений не очень ясен. Они принадлежат к типу пространенных осадочных металлических месторождений, где одновременно находятся очень многие металлы – Cu, Cr, Pb, U, Zn, Ag, Ni, Co, V, Mo, Fe, история которых известна очень отрывочно. Несомненно, что все эти руды образуются из водных растворов, не очень глубоко от поверхности, в верховодках, в биосфере или в связи с биосферой, должно быть, в неглубоких водных бассейнах, состав которых определяется химическими процессами, связанными с выветриванием (в присутствии кислорода) покровов континентов и, островов. Это терригенные образования. Выделение металлических соединений идет в них вне доступа свободного кислорода или в среде, им очень бедной. Огромное значение в этой среде имеет анаэробная жизнь. В большинстве случаев ванадий и уран в таких образованиях отсутствуют; их нахождение есть частный случай.

Их изучение указывает на одни и те же физико-географические условия. Это не может быть случайностью. К сожалению, изучение этих физико-географических условий только еще начато¹⁰⁰⁴, и очень возможно, что мы имеем здесь своеобразный тип метаморфизации вблизи кислородной поверхности отложений мелководных бассейнов, подобные тем, которые дают начало сапропелям или битумам. Но отложения этих водных бассейнов не были связаны с образованием большого количества органического вещества. Может быть, эти мелкие бассейны были связаны с пустынями, с сухими местностями. Это представление, однако нужно считать предварительным, так как оно подтверждается только недостаточно надежными – единственно имеющимися – наблюдениями.

Членом того же ряда образований, но богатых органическим веществом, являются асфальтовые ванадиевые соединения, если окажется, что действительно часть их не связана с жильными месторождениями асфальта¹⁰⁰⁵. Урановых месторождений, т.е. практически важных его скоплений асфальтового типа нет, но уран в асфальтах наблюдается.

Происхождение металлов, которые они содержат, может быть различно: возможно, что отчасти оно объясняется механическим разрушением горных пород, богатых какими-нибудь месторождениями этих металлов. Но во многих случаях очень вероятно, что эти металлы сконцентрированы были живым веществом при жизни или после смерти. Оба явления обыкновенно дополняют друг друга. В подобных областях, богатых металлами, развиваются виды организмов, которые свободны накапливать эти металлы; после их смерти также разыгрываются процессы гниения при участии особого мира микробов, приспособившихся к своеобразным внешним условиям жизни.

Факт богатства этих осадков органическими веществами и остатками организмов всюду выражен очень резко. В частности, очень вероятно, что большая часть ванадия этих месторождений была собрана живым веществом.

Гесс¹⁰⁰⁶ показал значение органических веществ, происходящих от разложения организмов, для генезиса таких ванадиоурановых тел. Карнитит и тюямунит часто концентрируются в песчаниках вокруг остатков организмов;

они захвачены углистыми их веществами. Возможно, что ванадаты уранила осаждаются в этих разведенных растворах лишь в присутствии органических веществ. Это действие органического вещества играет большую роль в истории всех рассеянных металлов; здесь имеет место явление сорбции, проявление волосных сил. Во многих случаях можно установить связь живого вещества – происшедших из него органических веществ – с выпадением урана, ванадия и серы.

Соединения урана, ванадия, так же как некоторые другие металлы, захватываются в асфальтах¹⁰⁰⁷. Для урана мы знаем, так же как для меди и других металлов, нахождение его соединений в торфяных отложениях¹⁰⁰⁸. Фосфат уранила – отенит – в Мадагаскаре осаждается в богатых торфом песчаниках, где собираются воды, связанные с пегматитами, богатыми урановыми минералами¹⁰⁰⁹.

Эта концентрация урана органическим веществом – факт исключительный в его геохимической истории, так как все другие известные нам процессы способствуют его рассеянию.

Очень возможно, что во всех водных месторождениях урана агентом осаждения его соединений являются органические вещества. Карбонаты кальция, генезис которых столь тесно связан в биосфере с жизнью, также осаждают ванадаты уранила из их растворов. Так объясняют образование некоторых из этих руд¹⁰¹⁰.

Самые большие количества урана сосредоточены в таких осадочных месторождениях; таковы, например, месторождения Ута и Колорадо. Взятое в целом количество находящегося в них урана, правда очень слабой концентрации, соответствует тысячам тонн. В общем, однако, ясно, что все эти концентрации урана представляют лишь факт второстепенного значения в его истории, так как большая часть его атомов остается в рассеянном состоянии. Из $n \cdot 10^{13}$ – $n \cdot 10^{14}$ т урана, существующих в земной коре, уран в форме соединений представляет, как все указывает, лишь ничтожную долю.

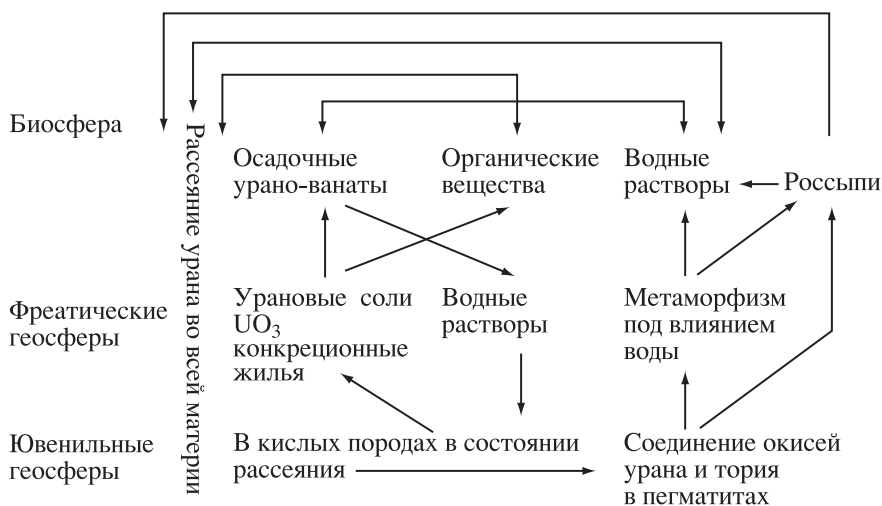
То же состояние рассеяния характерно и для тория. В этих рассеяниях атомы тория и урана неотделимы и находятся в земном веществе одновременно.

Однако и в рассеянном состоянии наблюдается резкое отличие тория от урана. Во вторичных, перекристаллизованных из водных растворов, соединениях ториевые рассеяния значительно слабее урановых, и не исключена возможность, что торий в этих вторичных рассеяниях вовсе не встречается. Этот вопрос требует серьезного изучения. Мы наблюдаем в земной коре по мере приближения к биосфере ясный процесс разделения урана от тория.

В наиболее глубинных минералах негматитовых жил оба эти элемента находятся вместе, причем очень часто торий преобладает – и иногда резко. В более отдаленных от магматического центра конкреционных жилах, переработанных водами и еще раньше пневматолитическими процессами, уран не только преобладает над торием, но в таких, как руды настурана (Иоахимов и Португалия), тория практически нет; есть только рассеянный¹⁰¹¹.

Наконец, в месторождениях урана осадочного типа тория всегда мало, по-видимому, и здесь есть урановые руды, не заключающие тория. В Тюя-Муёне, в Фергане его небольшие доли процента¹⁰¹².

Таблица 26



Мы имеем, таким образом, ясное разделение U и Th геохимическими процессами: уран уходит из магм в легколетучих соединениях и выделяется в гидротермальных жилах (настураны) без тория, кроме рассеянного, в пегматитах он частью связан с торием, во вторичных обеднен торием.

Это связано не с их генетическими соотношениями, как это иногда думают¹⁰¹³, но с геохимией природных вод, с растворимостью их соединений в условиях земной коры, как здесь указано.

Это противоречит выводу радиологов, изучавших урановые руды, высказанному, например, М. Кюри¹⁰¹⁴. Уран в земной коре встречается практически без тория, торий без урана не встречается. Такой вывод получался потому, что определяли источники получения урана и тория – руды. Такими рудами являются для тория минералы пегматитовых руд, где есть U и Th. Есть, однако, ториевые минералы без урана, каковы ортиты. Рассеяние урана в ортитах (химически в них не находимого) требует изучения.

Табл. 26 дает схему истории урана в земной коре.

7. Рассеяние радиоактивных элементов рядов урана–тория–актиноурана

Таким образом, состояние рассеяния есть наиболее характерная форма нахождения для тория и урана. Она еще резче выражена для всех сильно радиоактивных элементов, из них происходящих: Ra, Rn, Po, Pa, Ac, Th, Ap и т.д.

Их минералы неизвестны. Мы даже не встречаем концентраций их атомов. Мы видим, что максимальные количества этих элементов, могущие находиться в массах урана и тория, в их самых древних минералах, всегда ничтожны. И нигде в природе мы не встречаем *бóльших* концентраций. Урановый минерал, наиболее богатый ураном (α - и β -уранониобиты), не может содержать больше $2,5 \cdot 10^{-5}\%$ радия. Это число отвечает нескольким квадрильонам атомов радия в кубическом сантиметре минерала ($6,7 \cdot 10^{15}$). Однако и такая концентрация встречается лишь очень редко.

Радиевых минералов не существует. Это не зависит ни от неустойчивости его соединений, так как мы их воспроизводим в наших лабораториях, ни от сродства радия с его предком ураном, так как радий не остается в минерале или породе, в которых он получил начало.

Но если нет сколько-нибудь значительных концентраций элементов, производных от урана и от тория, в состоянии рассеяния они находятся всюду.

Для нас это понятно для газообразных радиоактивных элементов, таких, как Rn, Tn и An, так как мы привыкли к тому, что газы в атмосфере рассеиваются, захватывая всю атмосферу. Но для этих тел, присутствие которых и количественный учет которых может быть произведен с точностью, для обычных элементов нам недоступной, можно доказать их нахождение в таком же рассеянии и в жидких (водных растворах и нефтях) и в твердых телах.

Все земное вещество, нам доступное, однородно (при первом приближении) проникнуто их атомами, непрерывно разрушающимися и этим разрушением нагревающими земное вещество.

Я уже говорил об этом в геохимии урана и тория.

Здесь я остановлюсь на наиболее с этой точки зрения изученных 1) эманациях: Rn, Tn и An и 2) Ra. Начинает сейчас выясняться еще рассеяние мезотория I – продукта тория, но изотопа радия, и рассеяние протактиния.

Количественно учтенное рассеяние достигает дробей, до $10^{-18}\%$ по весу земного вещества, т.е. до 10^{-20} г в 1 г земной материи в некоторых случаях. Переведенные на атомы, эти ничтожные числа выражаются огромными величинами.

Появление среди продуктов распада газообразных в условиях земной коры тел – Rn, Tn, An, позволяющих нам точно измерять явления распада, имеет огромное значение в химии нашей планеты.

Эманация – Rn, Tn и An – проникают тропосферу и всю земную кору. Этим путем непрерывно вся тропосфера, атмосферы подводные и подземные – все газы биосферы и ниже – проникнуты активным веществом, выделяющим энергию, тепловые и радиоактивные излучения.

Радон с точкой кипения, равной -62° , с точкой замерзания -71° и с критической температурой $+105^\circ$ является самым тяжелым благородным газом. С 1 г радия в равновесии находится $0,63 \text{ см}^3$ Rn, по весу $6 \cdot 10^{-6}$ г (1 кюри).

Зная эти и другие константы этих газов, можно совершенно точно, измеряя их, определить содержание всех рядов U, Th, Ac в окружающей природе, так как они вызывают ионизацию воздуха, которая может быть точно измерена.

На Земле существует установившееся равновесие, и в воздухе (тропосфере) постоянно находится подвергающееся незначительным колебаниям число атомов радона в см^3 воздуха. Это число равно в среднем 1,3 атома Rn в 1 см^3 воздуха, так как, благодаря тому, что атомы радона разлагаются, устанавливается явление, совершенно необычное для земных газов: атомы радона разъединены друг от друга и находятся в таком состоянии, в каком однородные атомы находятся в ионосфере – в физическом вакууме.

В воздухе в среде живого вещества вблизи земной поверхности в секунду образуются в среднем в 1 см^3 9,5 пары ионов, из которых Rn, Tn и An создают большую часть их, 4,9 пары; β и α -излучения радиоактивных веществ почвы дают 3,1 пары и космическое излучение – 1,5 пары. С удалением от земной

поверхности увеличивается значение космических лучей, уменьшается значение эманации в порядке длительности их существования, раньше других сходит на нет An . Число пар ионов в 1 см^3 , реально наблюдаемое, не превышает 10–13. Из этого ясно значение эманации¹⁰¹⁵.

Таким образом, благодаря проникновению в тропосферу разлагающихся радиоактивных газов, создается электрическое поле нашей планеты больше чем наполовину.

Значение земного электрического поля огромно в ряде явлений.

Эманации быстро распадаются, выделяя тончайшую пыль твердых продуктов распада, активный осадок, непрерывно создающийся и столь же непрерывно разрушающийся.

Химические свойства этих пылевых частиц будут для Rn отвечать полонию (RaA и RaC'), свинцу (RaB), висмуту (RaC) и таллию (RaC''). Продолжительность их существования всех вместе взятых выражается минутами; все вместе взятые теряют половину своей массы в 50,9 мин., почти в течение часа, и переходят в свинец (RaD), который существует годами. Они быстро падают на землю, выносятся туда дождями¹⁰¹⁶.

Этот процесс, огромнейшего значения по своему кумулятивному эффекту, только что начинает изучаться. Он вызывает активность всех метеорных осадков и, помимо создания новых химических элементов, вызывает многочисленные, недостаточно учтенные химические реакции.

Торон и актинон дают изотопы тех же элементов – полония, свинца, висмута, таллия, переходят в свинец, существующий года. Процесс распада атомов актинона несколько более быстрый; половина их массы исчезает в 42,9 мин. Для торона (изотопы тех же элементов) процесс более длительный (ThV распадается наполовину в 10,6 час), и половина его атомов существует больше 12 час, больше полусуток.

Наибольшее значение имеет в атмосфере радон, который держится дольше (3,825 суток). Торон теряет половину массы в 54,5 сек., актинон – в 3,92 сек. Актинон, кроме того, и по весу ничтожен вследствие малого количества актиноурана в земной коре.

Тот же процесс распада и многочисленные, частью химические его эффекты наблюдаются для суши и для моря. В общем эти явления геохимически чрезвычайно мало учтены. А между тем, учитывая длительность геологического времени – больше $2 \cdot 10^9$ лет, когда они непрерывно действуют, – нельзя оставить их без внимания.

Для океана – гидросферы – отпадает в значительной мере действие Rn , Tn и An на ионизацию воздуха. В конце концов над ним эта ионизация практически зависит только от космического излучения, так как океан далеко от берегов почти лишен радиоактивных веществ ряда урана и тория.

Торий, как указывалось, не входит в водный режим Земли. Его не приносят в океан ни реки, ни метеорные осадки. Его не захватывают и организмы. Его приносит только детрит рек. Его не даст и та пыль, которая создается эманациями в воздухе, так как она дает не торий, а свинец и продукты его распада. Есть три источника, которые могут приносить торий и продукты его распада: детрит, приносимый реками, пыль, сносимая с суши ветрами, пыль, приносимая метеорными осадками или воздухом из вулканических извержений, космическая пыль. Мы знаем, что вулканическая пыль играет огромную

роль в поддержании равновесия соленого состава воды океана, но в ней присутствие тория сомнительно; к сожалению, это равновесие не изучено (задача, срочно требующая решения), так как фумарольные выделения вулканов не должны выделять торий, что выявляется из образования урановых руд, не содержащих тория и генетически связанных с фумарольными выделениями магм. Таким образом, торий в океане может находиться только в пыли, приносимой реками и ветрами с суши.

Вся вода океана проникнута тончайшим детритом. Это явление, может быть, объясняет то число, которое получают при определении торона в морской воде¹⁰¹⁷. Эти определения дают Th порядка 10^{-5} – $10^{-7}\%$. Однако возможно, что растворен не торон, а его производное – изотоп радия – мезоторий I (10^{-13} – $10^{-15}\%$ MsThI). Во всяком случае, в морском воздухе над океаном может быть ThX, торон и продукты распада. Определения торона над океаном мне неизвестны, но малая ионизация воздуха над океаном, вполне – практически – объясняемая космическим излучением, тоже говорит скорее за нахождение в нем мезотория, а не тория. Это надо проверить: мезоторий, по видимому, поглощается организмами¹⁰¹⁸.

Для радия и его продуктов распада получают для гидросферы числа, вполне аналогичные наблюдаемой ионизации воздуха над океаном.

Практически радия нельзя найти в воде океана, далекой от суши¹⁰¹⁹. Здесь он выходит за пределы точности наших измерений (меньше $10^{-16}\%$), но он находится в морях и уменьшается с удалением от континентов. В Тихом океане и в полярных морях его меньше ($1 \cdot 10^{-13}\%$); для Атлантического океана наименьшие измерения дают $3 \cdot 10^{-14}\%$. Радий приносится в моря и океаны, может быть, метеорными осадками (требует проверки), приносится ветрами, реками, организмами. Источник его – и радона – суша. Количество его порядка 10^{-14} – $10^{-15}\%$; значительная часть поверхности океана его содержит. Он должен входить в биогенный цикл элементов живого вещества. Для живого вещества радий, очевидно, является элементом – источником энергии и стойким, так как организмы краткотечны.

Известно малое количество радиоактивных элементов в гидросфере соответствует низкой температуре ее вод¹⁰²⁰.

Переходим к водному режиму суши. Здесь начинает вскрываться гораздо более сложная картина.

С несомненностью доказано существование в водах суши радия и продуктов его распада, в частности радона. Из ториевых производных доказано существование мезотория I.

Мы видели, насколько не изучено нахождение урана в этих водах.

Наше знание о нахождении радия и радона в них резко иное. Можно сейчас не только утверждать, что радий и радон находятся во всех без исключения водах суши, но что радий мигрирует независимо от урана: миграция его связана с его химическими свойствами. Радон, несомненно, мигрирует независимо от радия; его миграция обуславливается его газовым состоянием; химические его свойства проявляются в коэффициентах его растворимости в воде.

Вторым огромной важности фактом является то, что радий в определенных водах растворах дает концентрации. Колебания в концентрации радия огромны: от 10^{-8} (?) до $10^{-16}\%$ и меньше. Концентрации радия в водных рас-

творяют вызывают два огромной важности явления: во-первых, в истории Земли, создание областей, где должны идти химические реакции под влиянием α -излучений и радона, в частности распадение молекул воды – создание O_2 и H_2 , и, во-вторых, создание концентраций, т.е. руд радия. Благодаря этим концентрациям образуются огромные скопления руд на радий. В богатых радием водах (10^{-8} – $10^{-100}\%$ Ra) выявляются самые большие по массе радия его концентрации в земной коре, пока известные. Мы имеем явление, аналогичное осадочным рудам урана, где собраны самые большие по массе концентрации урана в обогащенных им областях земной коры. Раз идет концентрация урана – идет и концентрация радия. Максимальная возможная концентрация радия в уране – $3,4 \cdot 10^{-50}\%$ радия: это для чистого урана, который в таком виде на Земле не встречается. Наиболее богатые первичные руды радия дадут до $2 \cdot 10^{-50}$ – $2,5 \cdot 10^{-50}\%$, обычно значительно меньше ($10^{-60}\%$). Но радий в таких концентрациях нигде не превышает немногих десятков грамм на небольших участках Земли – в гидротермальных настуранах или в пегматитовых уранинитах и их спутниках. В урановых рудах осадочных пород при среднем содержании $n \cdot 10^{-1}$ – 2% U, причем n обычно меньше 5, собираются количества радия в немногие *сотни грамм*. Здесь радий находится частью в уране, частью уже в миграции – в том числе и в волосных водах. Процент радия в этих рудах не превышает 10^{-7} – 10^{-8} , но такие осадочные урановые руды содержат количества радия, превышающие пегматитовые или настурановые. Небольшое увеличение дает местная вторичная миграция радия.

Еще *бóльшие массы радия собираются его миграцией*. Это воды пластовые, глубинные, видов Cl–Na и Cl–Na–Ca, пока известные только в нефтяных месторождениях. Здесь могут собираться в относительно небольших участках земной коры многие сотни грамм, может быть тысячи грамм, радия, ибо массы пластовых вод, постоянно возобновляемые в течение года, превысят массу даже большого неподвижного осадочного месторождения радиевых руд.

В пластовых водах с 10^{-8} – $10^{-100}\%$ Ra имеем теоретически неисчерпаемый его источник.

До сих пор открытые воды, местами мощные по дебиту, занимают большие площади в многие десятки и, по-видимому, сотни квадратных километров; мыслимы и бóльшие.

Впервые такие воды были найдены буровой скважиной на нефть Беккером в Германии ($10^{-100}\%$ Ra), но их значение и распространение было выяснено в нашей стране, хотя проблема едва затронута и загадка до сих пор остается нерешенной. До сих пор такие воды выявлены только в нефтяных месторождениях. Они все получены бурением на глубинах многих сотен метров, иногда до 1 км, воды горячие, соленые и рассольные, богатые $CaCl_2$ (вида Cl–Na–Ca и Cl–Na). Это характерные *радиомезо-ториевые* воды. Тория и его изотопов в них нет; есть ThX и MsThI – изотопы радия. Мезоторий I ($10^{-130}\%$) составляет в выделенных солях (Ra, MsThI) несколько десятков процентов по ионизационному эффекту.

Сейчас такие воды найдены, кроме Гейдельберга (Эльзасский нефтяной бассейн), на Апшероне, в Дагестане, в Грозном, на Челекене, на Эмбе, Нефте-Даге, Ухте, Фергане. Из больших районов их нет в Майкопе, но в Майкопе нефть «сухая» и сопровождающие воды – пресные (верховодки?).

Генезис вод не выяснен и сейчас изучается в Радиевом институте. Неясно, есть ли уран в нефтях; радий в испробованных случаях в них не найден.

Обогащения Rn в этих водах нет, так что в обычных промерах радиоактивности они кажутся малорадиоактивными.

Отсутствие в водах тория и его изотопов, присутствие мезотория в RaX было впервые выяснено В.И. Барановым и И. Курбатовым; нахождение этого типа вод впервые в нашей стране было выявлено А.А. Черепенниковым и Л.Н. Богоявленским; исключительные концентрации – В.Б. Милиным и В.С. Тверцыным, отсутствие урана – Б.А. Никитиным и Л.В. Комлевым¹⁰²¹.

Едва ли можно сомневаться, что это общее явление, а не свойственное только территории нашей страны.

Радий в других семействах вод определен только случайно, хотя все указывает на его своеобразное в них распределение. Явление требует изучения. Надо искать *радий*, а не только радон, как обычно это делают сейчас.

Сейчас есть очень много наблюдений над *родоном*, полное проникновение которым всех земных вод без различия стоит вне всякого сомнения, так же как проникновение им атмосферы. Но присутствие, кроме него, всегда радия не является доказанным, но в большинстве минеральных вод, которые потребовались на радий, он не мог быть найден. Другими словами, мы имеем для минеральных источников повышенное содержание радона, а не радия. В нормальном равновесии отношение $Rn : Ra$ равно $1,484 \cdot 10^{-5}$. В действительности во многих минеральных водах эта величина значительно больше. Во французских минеральных водах, изученных до 1925 г. на радиоактивность (на Rn), из 198 минеральных источников дали указания на радон (от 0,01–0,99 миллимикрокюри) 67 источников (H. Lerepe)¹⁰²².

Радон может захватываться водой по пути и, очевидно, – по своей краткоживучности – не целиком быть первичным телом для воды источника.

Почти все определения радиоактивности минеральных источников сделаны по радону без проверки на присутствие радия. Мы можем утверждать об отсутствии в воде радия только потому, что не можем найти подлежащего ему радона, т.е. в ряде источников процент радия меньше $10^{-16}\%$. В максимальных случаях количество радия в минеральных источниках достигает процента пластовых нефтяных вод, т.е. $10^{-8}(?)$ – 10^{-10} ; таких источников очень мало – пока единицы, – они связаны с минеральными водами в гранитных областях, где есть урансодержащие жилы, гидротермальные выделения настурана и т.п. (Иоахимов в Чехии или Urgeirica в Португалии).

Для минерального источника в Брамбахе в Рудных Горах, богатого Rn, по Гейзеру мы имеем это число точно, из которого видно, что $Rn : Ra$ равно $9 \cdot 10^{-4}$.

Максимальное количество радона достигает $n \cdot 10^{-30}\%$, что соответствовало бы порядку $10^{-80}\%$ Ra¹⁰²³.

В верховодках и в поверхностных водах некоторых областей, богатых урановыми минералами (Обершлема в Саксонии в Рудных Горах – до 14 000 ед. Махе), количество радона достигает порядка $10^{-700}\%$.

В поверхностных водах процент Ra достигает $10^{-140}\%$. Большинство этих вод имеет меньше 10^{-16} Rn.

Одной из основных задач, сейчас стоящих перед нами, является определение Rn и Ra в главных семействах и подцарствах природных вод. Пока эта

работа не будет сделана, трудно сейчас подходить к каким-нибудь обобщениям.

Чрезвычайно характерно, что мы должны отличать воды, *богатые радоном*, и воды, *богатые радием*, как это правильно указал К. Гензер (1932)¹⁰²⁴.

Радон распространяется в земной коре с газами и в источниках в значительной мере следует миграции углекислоты.

Водный механизм земной коры проникнут радием и радоном еще глубже – им проникнуты все волосные воды пород и вся «влажность» твердого земного вещества¹⁰²⁵. Я могу здесь только отметить это мало изученное и важное явление. Оно ждет систематического исследования, так как радий из пород извлекается водами¹⁰²⁶.

Для *радо*на и *торона* – для актинона нет данных, но, вероятно, разница только в степени – несомненно проникновение ими всей твердой материи земной коры. Та часть энергии распада, которая связана с ними и со всеми продуктами их распада, несомненно охватывает все вещество земной коры и определяет его температуру, различную и различно идущую с ходом времени.

Но то же самое неизбежно признать и дальше, для *радия*. Я уже указывал, говоря об уране, что во всех минералах и горных породах можно по радону определить существование радия. Идти дальше до урана мы не можем во всех случаях, хотя это очень вероятно в ряде случаев и несомненно для древних минералов и горных пород¹⁰²⁷.

Возраст, вычисленный по измерениям радона и торона, дает для наиболее древних пород, до сих пор встреченных, $2 \cdot 10^9$ лет; перед этим числом ничтожно количество времени, потребное для установления устойчивого равновесия максимального количества радия, могущего одновременно существовать с ураном. Это число на 1 г U равно $3.4 \cdot 10^{-7}$ г Ra. Оно достигается примерно в 50 000 лет.

Минерал или горная порода, испускающие радон, а следовательно, содержащие радий, в окружающей нас природе в подавляющем ряде случаев древнее 50 000 лет. Это время геологически юное, почти историческое.

Огромное количество радия находится в устойчивом равновесии с атомами урана и содержится в *рассеянии* в тех твердых телах, в которых оно зародилось.

Выше даны указания о содержании урана в минералах и горных породах. Исходя из равновесного числа $3,4 \cdot 10^{-50}\%$ Ra на вес урана, содержащегося в породе или минерале, можно видеть, что для кислых массивных пород содержание Ra отвечает 10^{-9} – $10^{-10}\%$ их веса, для базальтов (по Джולי, 1925) в среднем около $1,5 \cdot 10^{-10}\%$ и т.д.

В этом состоянии рассеяния радий проникает все вещество земной коры.

Соответственное явление наблюдается и для *торона*, который заключается во всем земном веществе, содержащем торий в радиоактивном равновесии: $1,2 \cdot 10^{-140}\%$ Тп на торий содержится в каждом земном теле.

Здесь гораздо быстрее устанавливается равновесие, и теоретически метод определения по торону должен иметь большое значение при исчислении возраста геологически молодых частей нашей планеты.

В кислых породах количество торона должно быть порядка 10^{-16} – $10^{-17}\%$, непрерывно разрушающегося и непрерывно воссоздающегося (средняя его «жизнь» – немного минут).

Одной из основных задач нашего времени является точное количественное изучение *рассеяния* – количественного *торона и радона* – и по радону вычисление *радия*, а в древних минералах и породах – вычисление *урана и тория* в возможно большем числе земных объектов.

Такое количественное изучение *рассеяния* радиоактивных элементов в минералах и горных породах, с этой точки зрения начатое Стреттом в 1905–1909 гг., к сожалению, не было продолжено. Оно только указано на сосредоточение тория и радия (и урана?) в различных концентрациях в разных минералах. Но явление совсем не изучено.

Сейчас наш Радиевый институт поставил своей задачей систематическое изучение этих явлений в связи с геологическим строением тех участков земной коры, в которых идет это исследование, и с их минералогическим составом.

Этим путем может быть составлена *карта рассеяния радиоактивных элементов*, которая, мне кажется, может иметь большое значение со многих точек зрения.

Она является одной из форм радиогеологической карты нашей планеты, идея которой была мною выдвинута в 1930 г.¹⁰²⁸ и которая должна строиться на основе геологической карты.

Два явления разного характера выдвигаются на первое место с помощью построения такой карты.

Во-первых, тепловой эффект – атомная температура тела как функция радиоактивного рассеяния. Каждое тело Земли проникнуто резко меняющимися, в тысячи, сотни тысяч раз различными, количествами разных создающихся атомов, находящихся в распаде.

Во-вторых, выяснение полей обогащения и обеднения теми или иными из радиоактивных атомов, выявление областей бедных и богатых, например, торием или ураном. Отсутствие тория в настурановых рудах или, вернее, его следы в них, ясно указывает, что торий химически отделен от урана в первичных месторождениях настурана на глубине нескольких километров от земной поверхности процессами, шедшими в связи с глубинными фумарольными выделениями магм и гидротермальным построением минеральных жил. В рассеянии это явление должно отражаться и на земной поверхности; под такими глубоко лежащими месторождениями рассеяние ториевого ряда или должно отсутствовать или быть чрезвычайно преуменьшено сравнительно со средним. Мы должны иметь здесь явление, аналогичное с рассеянием иода.

Здесь не место касаться дальше этих явлений, но надо отметить, что этим путем может быть выяснена самостоятельная миграция отдельных элементов распада, в частности радия.

Уже давно К.А. Ненадкевич впервые (1910) наблюдал, при первом исследовании радиоактивных месторождений в Фергане (ванадаты) в верхних, обработанных водой слоях руды, обогащение радием (без урана); он определил новые разности, как, например, для барита – *радиобарит*¹⁰²⁹. Тщательное исследование этого месторождения дает картину миграции атомов радия – ухода радия из первичных минералов и пород¹⁰³⁰. Очевидно, это явление имеет

место во всех месторождениях урана и радия. В частности, в итоге этого процесса в природе образуются минералы, не содержащие урана, но в которых есть радий. В течение миграций урана водным путем, о которых я уже говорил, радий отделяется от него, следует за другими элементами и собирается, например, в баритах или в пироморфитах. Эта концентрация в кристаллах является следствием явлений, связанных с образованием изоморфных смесей. По нашим современным представлениям, в изоморфных смесях атомы близких элементов могут замещать друг друга, и возможно думать, что кристаллы – пространственные решетки – соединений свинца и бария могут улавливать ионы радия из растворов. В этих случаях радий, однако, как оказывается, никогда не скопляется в больших концентрациях, чем в исходных для него урановых телах. Наоборот, его процентное содержание здесь меньше; так, например, максимальное количество, известное для пироморфита, не содержащего урана, было $1 \cdot 10^{-7}\%$ Ra, причем в нем концентрация шла лишь на поверхности кристалла¹⁰³¹.

Радиобарит из Тюя-Муюна богаче радием, но даже и в нем содержание радия почти достигает $1 \cdot 10^{-5}\%$ ¹⁰³².

Радиобарит из Тюя-Муюна уже подходит к богатейшим радиоактивным урановым рудам ($2,5 \cdot 10^{-5}\%$ Ra), но еще не достиг этого числа. Но, по-видимому, возможны концентрации радия этого порядка в небольших массах¹⁰³³. Такими концентрациями являются скопления радия в осадках минеральных источников, к сожалению не испробованных на уран. Есть скопления до $10^{-7}\%$ Ra (например, Santenay во Франции – $1,5 \cdot 10^{-7}$).

Вся область явлений рассеяния радия не изучена. Это, как я уже говорил, одна из очередных задач изучения геохимии радиоактивных элементов. Здесь недостает наблюдательного фактического материала.

Мелкие большие концентрации радия вполне допустимы; возможны, например, но не найдены *минералы радия* в виде пыли и грубой дисперсии¹⁰³⁴.

Рассеяние радия имеет огромное значение в экономии земной коры, и точное количественное его изучение в ближайшем будущем выявит законы, с этим связанные¹⁰³⁵.

Я хочу обратить внимание пока только на одну черту явлений, которая начинает вырисовываться, – на концентрацию радия организмами. Этот процесс только что начинает изучаться, но он, подобно процессу концентрации урана органическим веществом, идет в сторону, противоположную рассеянию.

Важно выяснить предел возможных концентраций¹⁰³⁶. Это важно для выявления энергетических свойств радия и его истории в земной коре.

Каждый его атом может быть рассматриваем как источник действенной энергии, производящей работу в термодинамических условиях земной коры.

Эта энергия пропорциональна количеству его атомов. Так, 500 г радона, порождаемого радием (согласно Ф. Содди)¹⁰³⁷, если бы они были собраны воедино, до такой степени повысили бы температуру окружающей среды, что никакое земное тело не могло бы их удержать, – все атомы любого земного вещества испарились бы или растеклись. Но в атмосфере вокруг нас находятся количества этой эманации, больше чем в 6 раз превышающие полкилограмма. В воздухе больше $5 \cdot 10^{-17}\%$ Rn по весу составляющих его атомов. Но они рассеяны; в каждом кубическом сантиметре воздуха находится 1–1,3

атома радона. Это, вероятно, величайшее рассеяние химических элементов в земной материи, нам известное.

Благодаря такому рассеянию возможный для них разрушительный эффект исчезает. Неизбежно сколько-нибудь заметные концентрации радиоактивных химических элементов всегда сделаются центрами огромных изменений во всякой среде, в которой они бы находились; они нарушали бы всякое равновесие. Вокруг них совершались бы многочисленные мощные физические и химические процессы; этим путем скопление деятельных атомов стало бы невозможным: в конце концов атомы были бы разбросаны на огромное пространство и вновь вернулись бы к рассеянному состоянию.

Здесь мы встречаемся с наличием факта общего характера. Земная кора, как мы видели, находится в состоянии динамического равновесия. Это равновесие нарушается всяким изменяющимся источником энергии – внешним или внутренним. Энергия Солнца, поглощенная живым веществом, представляет внешний источник по отношению к данной системе, концентрация же радиоактивных элементов – источник внутренний; оба они нарушают энергетическую однородность земной коры, ее устанавливающееся равновесие.

Все геохимические процессы стремятся к состоянию, в котором действенная, свободная энергия системы, произведя работу, сходит на нет или приближается к минимуму. Равновесие этой системы устанавливается тогда, когда произведена вся работа, отвечающая этой энергии.

Для среды, в которой находятся атомы, носители действенной энергии, устойчивое равновесие будет достигнуто только тогда, когда эти атомы будут распределены в пространстве с максимальной однородностью, когда в каждом участке данного пространства достигается возможный при данном количестве атомов минимум такой энергии. Такое распределение соответствует максимальному рассеянию сильно радиоактивной материи, возможному обособлению атомов друг от друга.

В идеальном случае, если бы в системе не было других форм энергии, кроме атомной, все сильно радиоактивные вещества (уран и торий в том числе) должны были бы быть в том же состоянии полного рассеяния, в котором находятся Ra, Rn, Po, Ac, Io, Pa¹⁰³⁸.

Мы видим, что этот вывод в общем соответствует действительности, конечно, не для всей массы урана и тория, но во всяком случае для главной ее части.

Лишь небольшая доля их атомов дает минералы и концентрации. Очевидно, что для того, чтобы понять их историю и геохимическую историю нашей планеты, было бы очень важно количественно определить эту долю в точных цифрах. Мы не можем этого сделать теперь, мы можем лишь констатировать, что она очень мала. Несовершенное состояние общих знаний о рассеянии материи – о лучистой материи Крукса – задерживает наши успехи в изучении всех этих проблем. Пока что мы вынуждены считаться лишь с эмпирическим фактом.

Земная материя не может быть вполне определена молекулами или пространственными решетками – кристаллами. Химические формулы, их выражающие, недостаточны для охвата всех ее атомов. Они дают неполное о ней представление. Среди них и сверх них в каждом кубическом сантиметре земного вещества находятся *свободные* атомы – миллионы миллионов, со-

стояние которых нам сейчас неизвестно и распределение в атомных системах непонятно¹⁰³⁹. Мы можем, однако, утверждать, что это состояние не есть состояние обычных инертных неделимых. Атомы в радиоактивном распаде и в таком рассеянии являются центрами сил, источником огромной атомной энергии.

Значение этой энергии в окружающих нас явлениях с каждым годом представляется нам все более мощным.

Атомная энергия и связанное с ней рассеяние элементов определяют в сущности основные черты строения земной коры.

8. Гелий в земной коре

Среди удивительных свойств радиоактивных элементов, проявляющихся в земной коре и затрагивающих великие загадки природы, одно из наиболее глубоких – это непрестанное *новообразование* на Земле легкого газа гелия.

Гелий образуется вследствие разложения атомов радиоактивных элементов, распада их ядра. Радиоактивные элементы постепенно теряют часть своей массы и образуют новые, очень устойчивые атомы, длительность существования коих, по-видимому, превосходит время бытия нашей планеты.

Химический состав нашей планеты меняется радиоактивным процессом. Если верно представление, что все атомы радиоактивны, это изменение может идти очень далеко.

Образование гелия имеет место, насколько это пока установлено, из следующих химических элементов: урана (UI, UII), протактиния, тория (Th, UX, Io, RdTh), радия (Ra, AcX, ThX), радона (Rn, An, Tn), полония (Po, RaA, RaC', AcA, AcC', ThA, ThC'), висмута (RaC, AcC, ThC), самария, может быть, бериллия.

Большинство этих элементов – тела редкие, частью быстро преходящие, отвечают небольшим массам вещества земной коры.

Атомы гелия вылетают из них в виде α -излучений – со скоростями $1,4 \cdot 10^9$ – $2,2 \cdot 10^9$ см/сек, т.е. равной почти $1/16$ скорости света. Очень быстро они, теряя заряды и уменьшая движение, переходят в обычные атомы гелия и накапливаются на Земле¹⁰⁴⁰. Образованные таким путем атомы гелия не разрушаются.

Один грамм радия, например, в секунду дает $3,7 \cdot 10^{10}$ атомов гелия¹⁰⁴¹, т.е. во время своего существования (средняя длительность его жизни 2300 лет) он дает $2,68 \cdot 10^{22}$ атомов гелия.

По нашим современным представлениям, масса урана, тория, протактиния превращается в геологическом времени целиком в конце концов в гелий и свинец, но при точном учете надо внести поправку. Часть массы в виде β -, (и, может быть, γ -) излучений с точки зрения материи планеты рассеивается в энергию – в электроны и, может быть, в нейтроны и позитроны¹⁰⁴².

Во время этого процесса часть массы урана, тория, протактиния постоянно выходят в форме новых тел из геохимических циклов этих элементов, чтобы принять участие в геохимической истории других элементов, резко отличной от истории урана и тория.

Геохимическая история свинца известна лишь в очень общих чертах.

Число его атомов на нашей планете растет. В $2 \cdot 10^9$ лет – с нижней архейской эры – примерно 21,2% всего урана превратилось в свинец; если вер-

ны наши подсчеты количества элементов, количество свинца с того времени этим путем больше чем удвоилось. Одновременно образовался еще свинец распадением атомов тория. За это время превратилось в свинец 5,2% всего тория. Принимая, что тория втрое больше, чем урана (примерно $3 \cdot 10^{15}$ т в земной коре до 20 км глубины), мы и здесь получаем массы, близкие к 10^{14} т, т.е. свинец этим путем почти удвоился. Наконец, я указывал уже, что свинец должен образовываться еще из каких-то элементов, может быть, № 85 и 87^{1043} . Он образуется и из актиноурана.

В результате количество свинца сейчас должно быть в 5–6 раз больше, чем его было около $2 \cdot 10^9$ лет назад.

Это должно сказываться в истории свинца, так как свинец принадлежит к элементам, для которых круговые процессы характерны и значительная часть массы, примерно $n \cdot 10^{14}$ т, должна была уйти из радиоактивных элементов в массу циклических элементов.

В этой области необходимо сейчас опытным и наблюдательным путем собрать нужные факты, прежде чем идти дальше.

Надо иметь в виду, что $2 \cdot 10^9$ лет не выражают времени существования Земли: они только указывают время существования *самой древней наблюдавшейся горной породы* (гранитов Карелии, определяемых К.А. Ненадкевичем с новыми поправками в $1 \cdot 85 \cdot 10^9$ лет). Положение этих гранитов геологически не установлено. Нельзя утверждать сколько-нибудь серьезно, что это самые древние породы. Определений так мало, что можно ожидать значительного увеличения нашего исчисления древности планеты.

Вполне допустимо, например, увеличение возраста Земли вдвое против $2 \cdot 10^9$ лет: в таком случае количество созданной массы свинца увеличится больше чем вдвое¹⁰⁴⁴.

Еще больше увеличивается *количество гелия*. Беря за исходное то же время – два миллиарда лет назад – мы видим, что примерно 2,8% урана и 0,8% тория превратились в гелий. Это дает массы порядка 10^{13} т, тогда как наши подсчеты гелия сейчас дают всего для него массы 10^{11} т в лучшем случае. Принятые сейчас исчисления не могут быть верными и требуют больших поправок. К тому же ясно, что за геологическое время на Земле должны были бы образоваться значительно большие массы гелия, ибо энергично создается гелий в актиниевом ряду, самарий выделял α -частицы¹⁰⁴⁵, возможно, выделял их бериллий¹⁰⁴⁶ – должны были выделять те неизвестные элементы, которые дали часть свинца... И здесь все, что мы можем ожидать от новых открытий, только увеличит тот гелий, который должен был создаться в ходе времени, даже только с архейского времени.

Но сколько лет Земля была землей в нашем научном понимании времени раньше двух миллиардов лет назад? Может быть, еще два миллиарда или миллиард лет?

Сейчас выясняется резко отличная от всех других элементов истории гелия, благородного газа, количество которого в тысячи, вероятно больше, раз выросло за ход бытия Земли, с архейского времени. Его количество все растет. Атом урана, превращаясь в течение геологического времени в RaG, изотоп свинца, дает 9 атомов гелия, атом тория, превращаясь в ThD, дает 7 атомов гелия, и не меньше 8 атомов гелия образуется при соответствующем распаде в ряде актиния. Неизвестно количество его при распаде самария.

Несомненно, что гелий образуется еще путем других, пока неизвестных нам процессов, так как его находят в земной коре в условиях, которые не объясняются его образованием из урана и тория; такового его нахождения в берилле¹⁰⁴⁷.

В последнее время большое практическое значение гелия заставило внимательно изучить его нахождение в минералах и главным образом в природных газах. Оно открыло широкое его в них нахождение, указало, с одной стороны, его всюдность (в рассеяниях), а с другой стороны – его значительные местные концентрации¹⁰⁴⁸. Для газов минеральных источников количество его в свободно выходящем газе превышает иногда 10 объемных процентов по Мурё и Лепалу (1912) (10,16% объемных в источнике Santenay во Франции, 5,77% объемных в Maizières, там же); он временами в меньшем количестве находится в струях каменноугольных газов. В газовых струях, особенно азот- и метансодержащих, количество его в максимуме превышает 8% объемных. Такие богатые гелием струи, содержащие больше 1% гелия, в Соединенных штатах Сев. Америки – в Канзасе, Техасе, Колорадо и т.д. – дают в течение года колоссальные количества этого благородного газа¹⁰⁴⁹ – являются *гелиевыми рудами*.

Открытие больших концентраций гелия, сделанное пока только в Северной Америке, в последнее десятилетие вполне подтверждает только что сделанный вывод о том, что наши количественные исчисления атомов гелия в земной коре *неверны* – преуменьшены – и требуют огромной поправки.

Очевидно, в ближайшее время наши представления о геохимии гелия подвергнутся большому изменению и уточнению.

Основным положением является новый факт, что концентрации гелия, большие его скопления находятся в *стратисфере*, сосредоточены в осадочных породах. Концентрации наблюдаются в результате вторичных *миграций гелия*, во многом еще недостаточно изученных.

Общая картина его геохимической истории вырисовывается сейчас в следующем виде.

По своим *первичным месторождениям* гелий резко отличается от всех химических элементов, с которыми мы имели до сих пор дело.

Гелий непрерывно и быстро создается и входит в земную кору в форме отдельных атомов, образующих *чрезвычайное его рассеяние* в земной материи. Атом гелия создается в результате успокоения заряженной α -частицы, согласно схеме:



Прямолинейное (направленное) движение α -частицы переходит в беспорядочное движение отдельного атома He.

Гелиевые атомы непрерывно зарождаются всюду и везде поодиночке во всем земном веществе, благодаря тому, что рассеянные атомы радиоактивных элементов U–Th–AcU-рядов проникают всю земную материю. Отдельные атомы, накапливаясь, создают мелкие массы – испарения газа гелия.

Газовые его испарения остаются частью в твердом веществе или в водных растворах, где образовались, частью входят в газовое равновесие земной коры, куда, как газ, должны непрерывно собираться. Распадением атомов газообразных эманаций – радона, торона и актинона, всегда, как мы видели,

находящихся в воздухе, испарения гелия, помимо того, непрерывно распространяются в воздухе. Однако они в нем не концентрируются и находятся в ничтожных количествах – $5,0 \cdot 10^{-4}\%$ по объему или $7,1 \cdot 10^{-5}\%$ по весу¹⁰⁵⁰.

Представления, одно время распространенные, о преобладании гелия в разреженных пространствах ионосферы, на высотах в несколько сот километров от уровня геоида, в физическом планетном вакууме – не имеют фактических оснований. Гелий является самым нерастворимым в воде газом, поэтому нет никаких оснований ждать его концентраций в водных растворах. Образовавшись из растворенных радиоактивных элементов, радоновых, радиеносных или мезоториевых вод, он в подавляющей своей массе выделяется из нее в газообразном состоянии в атмосферы – наземные и подземные. Идет непрерывное *гелиевое излучение* нашей планеты. Таким образом, ни внешняя атмосфера, ни водное равновесие планеты не являются местом концентрации гелия. Не являются им и твердые массы земной коры. Напротив того, все указывает, что гелий, в них неизбежно долженствовавший находиться, куда-то из них уходит. Ряд определений количества гелия в радиоактивных минералах указывает с несомненностью эту потерю. В.Г. Хлопин исчисляет ее в среднем $\frac{1}{3}$ гелия, до его половины¹⁰⁵¹.

Исчисления гелия на основании количества U–Th и прямых учетов гелия приводили при самых широких допущениях к числам порядка 10^{-6} – $10^{-7}\%$, к IX декаде¹⁰⁵². Учет геологического дления Земли заставляет ожидать количеств гелия, в тысячи или десятки тысяч раз больших – переносить гелий в VI декаду (если не в IV), если нет ухода его из нашей планеты или земной коры. Открытие концентраций гелия отвечает этим представлениям.

Работы главным образом инженеров и ученых Соединенных Штатов Америки и Канады выяснили в последние годы эти концентрации.

Большое значение гелия в воздухоплавании заставило в связи с войной 1914–1918 гг. во всех воюющих странах искать месторождения гелия. Работа в значительной мере шла ощупью, так как наши представления о газовом режиме Земли, особенно подземном режиме, были тогда, и в известной мере остаются и сейчас, очень несовершенными.

Были уже в это время известны богатые гелием газовые струи в Соединенных Штатах Америки, в Канаде, во Франции. Мурё и Лепап определили в некоторых азотных струях, связанных с минеральными источниками, как мы видели, до 10,16% по объему гелия (1912), в Канзасе Г. Кади и Д. Макфарланд (1907) в газовых, метановых и азотметановых струях нашли до 1,8% объемных Не.

Идея об использовании гелия для воздухоплавания была поднята и осуществлена в Англии Р. Трельфалем в 1915 г. (R. Threlfall), и на французские и североамериканские месторождения было направлено тогда первое внимание. Количество гелия в струях минеральных источников оказалось при большой концентрации практически ничтожным, но в Канаде (Hamilton в Онтарио и Кильгарли в Альберте) под руководством Мак Леннана были найдены азотно-метановые и метановые струи с содержанием до 0,5% объемных гелия и из них добыты (1920) первые большие массы гелия – $1,698 \text{ м}^3$, т.е. около 301 кг. В 1917 г. началась разработка и искания гелия в Соединенных Штатах, вступивших в войну, и в 1920-х годах все наши представления о количестве гелия в земной коре резко изменились. Выяснилось существование в земной

коре, газоносных пород, обогащенных гелием, больших его масс, *гелиевых месторождений*¹⁰⁵³.

Долгое время все многочисленные поиски гелиевых месторождений, произведенные во всем мире в 1915–1918 гг. и позже, давали в общем отрицательные результаты. Гелий считался редким, разведки и искания шли ощупью, при неблагоприятных для решения сложных и запутанных научных проблем условиях засекречивания. Лишь к 1930 г. правительство САСШ, убедившись в существовании богатых *гелиевых руд* – скоплений обогащенных гелием газоносных пород, сняло запрет и стеснения добычи и исследования его месторождений и открыло доступ торговому международному обороту гелия.

Открытие этих гелиевых месторождений – пока только в пределах САСШ и Канады – ставит перед нами новые проблемы в геохимии гелия, которые хотя еще не решены, но уже выявлены и быстро изучаются.

Во-первых, оказалось, что гелий сосредоточивается в *стратисфере в осадочных слоях*, проникая все их поры и пустоты, собираясь под большим давлением среди газов газоносных пород.

Это как бы определенные подземные атмосферы ограниченного распространения. При достижении их бурением получают *газовые, богатые гелием струи*. По весу и по объему здесь преобладают два или три газа: H_2O , N_2 , CH_4 (иногда другие углеводороды). Метан нередко господствует.

Первые эмпирические обобщения о геологических условиях нахождения гелия были сделаны молодым американским геологом Д. Роджерсом (1921), ранняя смерть которого прервала его работу¹⁰⁵⁴. Им правильно установлена связь этих месторождений с нефтеносными районами и большими орогеническими движениями земной коры.

В последнее время обработка всего нового, накопившегося после Роджерса материала, сделанная недавно В.В. Белоусовым (1932–1933)¹⁰⁵⁵ на основании критического пересмотра американских нефтяных месторождений, в области гелиевых скоплений позволяет значительно уточнить открывающуюся сейчас картину гелиевых концентраций.

Следующие эмпирические обобщения могут считаться установленными.

Все до сих пор известные месторождения в САСШ и в Канаде приурочены к более новым орогеническим периодам, к областям дислокаций не древнее герцинской, причем гелиеносные породы наблюдаются на их окраинах, в случаях, когда орогенические движения были более плавны, не достигали большой разрушительной силы – не давали возможности выхода собравшимся в газоносных породах газам в атмосферу, ухода их из стратисферы.

Все нахождения связаны с нефтяными месторождениями и с углеводородными газами, их сопровождающими. Во всех месторождениях или вблизи их есть возможность констатировать массивы более богатых рассеянных ураном и торием кислых, гранитных, пород или продукты их разрушения – детритовые породы, которые могут явиться источником гелия.

Открылись гелиеносные газовые поля, заключающие скопления гелия, могущие с избытком покрыть, не истощаясь, требования современного воздухоплавания. На одном заводе в Тестэре в Колорадо, где существуют газовые струи, содержащие до 7–8% объемных гелия (1930), добывается в год 339 800 м³ гелия, т.е. больше 60 т гелия.

Гелиевые месторождения, заключающие 0,4–8% объемных He, найдены в штатах Онтарио и Альберта в Канаде, в Колорадо, Ута, Техасе, Канзасе, Оклахоме, Иллинойсе, Пенсильвании, Индиане, Кентукки, Западной Виргинии.

В меньших количествах гелий находится во всех газовых струях американских нефтяных месторождений, где его искали, т.е. во всех газоносных породах, связанных с пластовыми водами в нефтяных месторождениях. Здесь в этих струях, а следовательно, и в газоносных пластах и в пластовых водах, наблюдается концентрация гелия. По относительно старым исчислениям Р. Мура в углеводородных искусственных струях таких месторождений САСШ терялось в сутки более 283 000 м³ гелия, т.е. больше 50 т. В год терялось только по этим, сейчас минимальным по сравнению с реальностью, подсчетам больше $1,7 \cdot 10^4$ т He. Процесс идет непрерывно многие десятки лет всюду, где добывается нефть.

Очевидно, при таком масштабе невозможно связывать гелий с месторождениями ураноториевых руд. На достаточность для этого радиоактивности массивных пород, их α -излучений и их урана и тория, указывал уже С. Линд¹⁰⁵⁶ в 1925 г. Несколько позже, в 1929 г., Уэльс¹⁰⁵⁷ установил и тот процесс, несомненно существующий в природе в большом масштабе, который должен неизбежно вызывать выделение гелия из пород, в том числе из кислых массивных, наиболее радиоактивных. Такой постоянно действующей причиной является нагревание пород. Гелий должен выделяться при этом в подземные атмосферы в тех или иных их проявлениях. Очевидно, что по мере углубления в земную кору, сопровождающегося всегда повышением температуры, все большее количество гелия должно уходить из горных пород. Уже при 200–400° гелий должен уходить в значительной, большей части; на глубинах 4,6 км этот процесс должен быть очень мощен – при плавлении в магматических очагах гелий должен выделяться нацело.

Другим, в том же направлении действующим, но увеличивающимся по мере приближения к земной поверхности процессом является разрыхление, размельчание, истирание пород. В биосфере и стратисфере этот процесс достигает максимума.

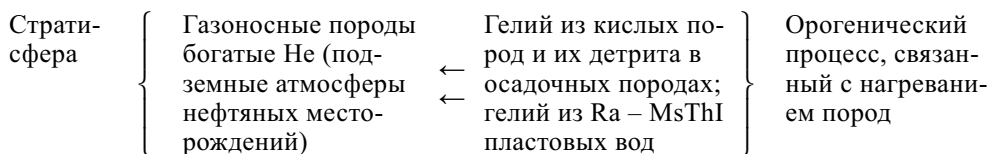
Он же проявляется во время раздроблений и раздавливаний пород, во время орогенических и тектонических их движений, где может действовать и повышение температуры.

Нельзя, сверх того, не отметить, что как раз в области нефтяных месторождений должен существовать еще один источник постоянного выделения гелия – *пластовые радио-мезоториевые воды*, которые в каждом подземном бассейне должны сосредоточивать многие тысячи грамм радия и мезотория I, постоянно восстанавливаемых и существующих в геологически исчисляемые времена. Атом радия при средней жизни в 2300 лет дает в это время 6 атомов гелия, а атом мезотория I при средней жизни в 8 лет дает 7 атомов гелия. Мезоториевые воды приобретают поэтому особое значение. Гелий в ничтожной мере растворяется в этих водах. Дальнейшие исследования выяснят значение этих вод в механизме богатых гелием подземных атмосфер нефтеносных пластовых вод. Мне оно представляется очень важным, может быть, основным.

Нельзя оставлять без внимания при учете гелия и концентрации радиевых руд осадочных пород, дающих меньшие, чем радиомезоториевые воды,

но большие количества радия. Их значение, однако, должно быть много меньше и для нефтяных областей они не должны иметь влияния на концентрацию гелия.

В конце концов гелиевые концентрации – *гелиевые руды* – могут быть сведены в следующую схему:



К этому только что начинающему выясняться явлению – определенной закономерности стратисферы – надо прибавить еще следующие соображения.

Во-первых, в осадочных породах, теснейшим образом связанных с морскими осадками, надо обратить внимание на концентрацию U и Th в морских илах, а для U – в органических биогенных соединениях. Их значение может сказываться – по содержанию радиоактивных элементов – и при учете кислых пассивных пород¹⁰⁵⁸.

Во-вторых, необходимо глубже исследовать связь гелия с нефтяными месторождениями, с углеводородами в частности. Здесь бросается в глаза такое сочетание гелия и нефтеносности, которое не может быть случайностью. Поэтому в этом вопросе – нефтеобразования – нельзя не учитывать возможной реальной связи между скоплением гелия в нефтеносных участках земной коры и генезисом или изменением углеводородов.

Два пути научного исследования здесь сейчас выясняются. Во-первых, участие α -излучений при генезисе углеводородов из метана в ходе геологического времени¹⁰⁵⁹. Гелий в таком случае явится в нефтеносных месторождениях остатком той силы, которой созданы углеводороды нефти. Во-вторых, недавно (1933) Панет указал на совсем невыясненную еще более глубокую связь гелия с углеводородами: при действии на углеводороды обладающих исключительно большим вольтажом излучений – нейтронов – накапливается неизвестным процессом гелий¹⁰⁶⁰.

Ближайшее будущее вскроет здесь большое и новое. Но уже сейчас нахождение концентраций гелия в стратисфере начинает открывать завесу над его значением в строении земной коры...

Для гелия возникает и ряд других вопросов, так как ясно, что в истории гелия в земной коре нельзя оставлять без внимания особое положение его (подобно водороду) в строении земной материи. В связи с этим становится перед нами вопрос о конечной судьбе гелия в пределах планеты и в пределах ее «коры».

Остается ли количество гелия и там и здесь постоянным? Оба вопроса могут и должны здесь быть поставлены, ибо к ним можно подойти научным наблюдением.

Для земной коры мы уже видели, что исчисления заставляют передвинуть гелий в VI и, может быть, в IV декаду, но реальные измерения этого пока не указывают.

Ушел из земной коры гелий или наши измерения недостаточны?

Постоянно открываются все новые источники гелия, как только что указанные наблюдения Панета, или гелий в связи с бериллием. Возможно, что гелий в *значительной своей массе* образуется не распадением атомов урана и тория и их производных элементов, а совокупностью других не учитываемых распадов.

Не возбуждает сомнений, что выделение атомов гелия в виде обладающих зарядами частичек α , позже переходящих в нейтральные атомы гелия, тесно связано с определенным строением атомного ядра. Уже в это ядро входят, может быть, сложные протоны гелия. Я не буду касаться здесь многочисленных спекуляций и научных теорий, связанных с этими идеями, но их нельзя оставлять в стороне, так как они дают важные указания для научной работы. Если даже они будут более или менее быстро изменены, ибо представляют собою нередко математическое упрощение и логическую экстраполяцию, то все же они не выйдут из научного кругозора, в измененной форме останутся.

В их основе лежит эмпирическое наблюдение; они дают указания не только для физики и химии изучаемых явлений, но и для геохимии. Связь α -частицы со строением ядра, ее известная там обособленность, заставляют ожидать, что гелий будет выделяться из очень многих элементов при их радиоактивном распаде. Теоретические построения указывают на это явление в ряде случаев. Можно думать, что распад многих таких элементов происходит реально, но скорость α -лучей меньше улавливаемой пока нашим опытом.

Если, как все на это указывает, при β -излучениях атомы калия и рубидия дают изотопы кальция и стронция, — эти изотопы должны при своем распаде выделять гелий, по крайней мере, изотопы кальция¹⁰⁶¹. Конечно, такие выводы, выходящие за пределы точных наблюдений, всегда опасны: ошибка может быть большой. Но оставить без внимания все эти явления нельзя: мы делаем тоже ошибку, и нельзя думать, что мы, делая это, охватываем явление точнее. Наоборот, никогда нельзя забывать, что с нашими теперешними инструментами можно наблюдать только частички α , быстрота движения которых превышает 15000 км/сек. Частички α — атомы гелия с положительным зарядом — от нас ускользают, как только уменьшается скорость их движения.

Если бы все атомы гелия оставались в земной коре и если бы все геохимические явления имели место в течение известных геологически периодов нашей планеты, количество гелия должно было бы быть совершенно иным, чем оно нам кажется и, может быть, есть в действительности, должно быть гораздо большим.

Мы стоим здесь, при изучении земной коры, перед загадкой более общего масштаба. Почему так мало гелия? Куда он девается? Намечается сейчас ряд путей, по которым может идти эмпирическое научное искание решения этого вопроса.

Первый путь проверки количества гелия в земной коре — эмпирическое накопление определений его количества. Путь самый верный и основной. Мало ли действительно гелия в земной коре по сравнению с тем его количеством, которое должно было бы образоваться в геологическом времени при радиоактивном распаде? Точных данных у нас еще недостаточно.

Еще меньше их для количественного выяснения возможных случаев ухода гелия из земной коры, из планеты, прекращения его существования.

Как показал Перрен¹⁰⁶², для гелия мыслим своеобразный процесс исчезновения и изменения – переход в более легкий элемент в пределах высокой атмосферы Земли – над озоновым экраном. Здесь лучи Солнца могут его превращать в водород. Явление не изучено. С другой стороны, в механизме земной коры существует еще одно явление¹⁰⁶³, общее для обоих этих легких газов. Совершенно ясно, что с земной поверхности они должны собираться в стратосфере и выше, в ионосфере (табл. 8). Здесь, уже в стратосфере, давление много меньше – 10^{-4} кг/см² и быстро уменьшается вверх. Это уже физический вакуум, дальше мы приближаемся к области вакуума космического. В этих условиях движение атомов гелия может идти все дальше. Они могут покидать нашу планету, рассеиваясь в космическом пространстве. Но, с другой стороны, гелий (и водород) может попадать в нее вновь, притягиваясь из космического пространства в гравитационное поле планеты. Может существовать своеобразный круговой процесс: Земля связана с космосом и в первую голову с солнечной системой не только обменом энергией, но и материи¹⁰⁶⁴.

Но есть ли равновесие между привнесом и уносом материи в системе Земля $\rightleftharpoons$ космическое пространство¹⁰⁶⁵? Это тот же вопрос, который стоит для энгии. Охлаждается ли наша планета?

Но для гелия вопрос может научно изучаться и в аспекте *не планеты, а земной коры*. В этом аспекте возможно, что количество гелия в земной коре не увеличивается, что оно или остается в динамическом равновесии (Земля и Вселенная), что очень вероятно, принимая во внимание совокупность известных геохимических фактов, или что оно постоянно уменьшается¹⁰⁶⁶. Мы должны при этих рассуждениях не упускать возможность существования соединений гелия, чего, однако, не делается.

Этим, исходя из геохимической истории гелия, выявился бы новый, очень важный факт, новое свойство *земной коры*. Оказалось бы, что кора не изолирована от космического пространства. Все время происходит материальный и энергетический обмен через нее между Землей и космосом. Принос метеоритов и космической пыли указывает на то же самое. Настоятельно необходимым является для решения всех этих процессов систематическое изучение постоянно идущего в биосфере излучения гелия в атмосферу (тропосферу прежде всего) – «дыхания гелием»^{1066a}, аналогичного углекислоте почвы.

Но для гелия возможно и другое явление – уход его за пределы земной коры вниз. Гелий – легкий газ и должен идти не только вверх, но и вниз: в геологическом времени он может проникнуть всю массу Земли и должен удерживаться во все больших количествах в ней в связи с колоссальными давлениями, в ней развивающимися. Ядро – вещество глубин – таких холодных тел, какими являются планеты, *может быть холодным* и тогда должно быть переполнено сжатыми газами, потерявшими свои газовые свойства – в однородном распространении при давлениях, там господствующих, нами реально не представляемых.

Мы подходим к новым научным проблемам, едва затронутым научной мыслью. Она может их охватить только, выяснив экспериментально физику тел при давлениях выше 30 000 мегабар/см².

9. Земная кора и радиоактивные элементы

Последствия существования на нашей планете радиоактивного вещества сказываются в основных геологических явлениях, на ней происходящих.

На двух из них надо здесь остановиться – на значении их для определения геологического времени, что было понято впервые в 1902 г. П. Кюри, затем Е. Резерфордом (1904) и впервые осуществлено Б. Болтуудом (1905–1907). Радиоактивный распад может являться геологическим хронометром.

Одновременно (1903–1906) было понято другое явление. Радиоактивный распад является источником энергии. За его счет идут основные геологические процессы.

Его энергия сказывается в них много более грандиозно, чем получаемая ликом Земли, биосферой, солнечная энергия¹⁰⁶⁷.

Тридцать лет назад Д. Джоли первый обратил внимание на значение радиоактивных элементов для теплового режима Земли¹⁰⁶⁸.

Радиоактивный распад сопровождается нагреванием. Это тепло связано с превращением материи в энергию при распаде, превращением атомов урана в конце процесса в атом свинца и в 9 атомов гелия; теряется $2,0 \cdot 10^{-40}\%$ массы урана. Эта потеря связана с переходом ее в энергию. Для урана главная энергия связана с образованием радия^{1068a}.

Джоли доказал, что количества этой энергии, тепла, испускаемого радиоактивными U–Th–AcU элементами, совершенно достаточно для объяснения крупнейших геологических явлений, таких, как существование алюмокремниевой магмы, вязко-жидкой и нагретой до 1000° и выше, вулканические явления, горячие источники, тектонические и орогенические движения земной коры – смещения континентов и создания гор¹⁰⁶⁹.

Для объяснения этих явлений издавна, еще с XVI–XVII вв. и особенно с конца XVIII – начала XIX вв. считали необходимым допустить существование внутри Земли запасов тепла, связанных с ее происхождением. Думали, что наша планета обладала некогда более высокой температурой, находилась когда-то в жидком, расплавленном состоянии. Вся ее история связывалась с медленным, еще не закончившимся ее охлаждением. Это представление очень прочно и глубоко проникло в наши научные мировоззрения и являлось исходным пунктом многочисленных космогонических гипотез, царивших в прошлом веке и еще царящих до сих пор.

Джоли впервые указал на существование в самом веществе Земли источника земной теплоты. Через три года – в 1906 г. – другой английский фи-



Пьер Кюри

зик Р. Стретт (теперь лорд Рэлей)¹⁰⁷⁰ с несомненной ясностью доказал, что количества тепла, выделяемого при радиоактивном распаде земных атомов, совершенно достаточно для объяснения всех явлений, связывавшихся в представлениях ученых с существованием космической теплоты планеты. Больше того, из наблюдений Стретта с несомненностью выявился факт величайшей важности в строении земной коры: радиоактивные элементы не могут находиться во всей толще земной коры в таком количестве, в каком они находятся в доступных нам горных породах земной коры. Если бы количество урана и тория и элементов, из них образовавшихся, было бы то же самое, какое мы наблюдаем вокруг нас, то температура поверхности планеты была бы совершенно иной, чем это есть в действительности; Земля была бы раскаленным или расплавленным телом. Из наблюдений Стретта следовало, что радиоактивные элементы рядов тория, урана, актиноурана не могут проникать в планете много глубже немногих сотен километров – примерно, думал он, 300 км¹⁰⁷¹.

Наблюдения Стретта представляли не гипотезы, а факты, требующие только одной поправки, о которой я сейчас скажу. В их объяснении Стретт допускал, для упрощения математического анализа, что испускаемое при распаде атомов тепло тратится исключительно на нагревание путем излучения окружающих частей планеты¹⁰⁷². Это едва ли так; должна быть внесена поправка, но она не меняет открытия Стретта и вытекающих из него следствий.

Точные эмпирические факты, установленные Стреттом, до сих пор не вошли в научное сознание геологов и не обратили на себя достаточного внимания: слишком глубоко проникли в науку космогонические построения великих ученых XVII–XIX столетий¹⁰⁷³.

Общий характер явлений – уменьшение радиоактивных элементов рядов U, Th, AcU с глубиной – представляется в общем установленным. Рассеяние их с глубиной уменьшается.

Холмс (1931) обратил внимание для кислых пород и на другую черту явления, а именно на то, что в биосфере (он говорит о земной поверхности) наблюдается концентрация радиоактивности: в биосфере и под сушей преобладают кислые массивные породы, граниты; граниты более молодые, близкие к поверхности, богаче радиоактивной энергией, чем глубинные: вулканические породы богаче ею, чем плутонические породы¹⁰⁷⁴. В общем это представляется верным, но требует уточнения.

В 1909 г. Д. Джоли¹⁰⁶⁹, пользуясь данными Стретта, пытался объяснить этим путем явления горообразования, вулканизма и т.п. Его работа обратила на себя большое внимание, но не изменила общего настроения. В 1915 г. новые исчисления А. Холмса¹⁰⁷⁵, основанные на новых фактах, не только подтвердили в общем суждения Стретта, но заставили еще более увеличить количество таким образом получаемого нашей планетой тепла. По его исчислениям, концентрации радиоактивных элементов, порядка тех, какие мы наблюдаем в горных породах, нам непосредственно доступных ($n \cdot 10^{-9} - n \cdot 10^{-10}\%$ Ra), не могут существовать за пределами 50–60 км в глубину. Прошло еще почти 20 лет. Мне кажется, мы сейчас подходим, наконец, к окончательному проникновению этих идей в научное сознание и к неизбежному, связанному с этим, коренному перелому геологических представлений¹⁰⁷⁶.

Еще очень много неясного; однако вопрос поставлен, наконец, на новую плоскость: выявляется *концентрация радиоактивных элементов в земной коре* и ставится вопрос о том, каким процессом освобождаются от них внутренние части планеты¹⁰⁷⁷. Но сосредоточение радиоактивных элементов в земной коре [по Холмсу (1933), в 33 верхних километрах] есть гипотеза, не истекающая из точно установленных фактов. Я не могу здесь входить в ее рассмотрение. Уменьшение их количества, а не прекращение их бытия за пределами земной коры кажется более отвечающим всему известному. К этому я еще вернусь.

Вхождение этих идей в геологию встретило не только сопротивление геологов, связанное с той рутиной и недостаточной критической оценкой точности своей работы, которые неизбежны, когда работа, как в геологии, приводит к крупным успехам и ежечасно убеждает в практической значимости ее приложений. Как раз к этому времени, после долгих, упорных и тяжелых усилий работы трех поколений, подошла геология к первому крупному синтезу, созданному обобщающей работой венского геолога Э. Зюсса (1831–1914), который в 1885–1902 гг. в «*Antlitz der Erde*» создал прочные основы современной геологической мысли. Этот синтез шел в рамках тех источников энергии геологических процессов, которые давали космогонические гипотезы расплавленной некогда планеты.

Быстрый рост геологии с 1885 г., казалось, не оставлял места коренному пересмотру основных положений, и хотя книга Джоли в 1909 г. обратила на себя внимание, она не была настоящим образом оценена в том новом и важном, что она вносила в геологию.

Но время шло; факты накапливались. Примерно к середине 1920-х годов выяснилось коренное противоречие между новыми и старыми представлениями. Исчисление возраста Земли, т.е. наблюдаемых на ней геологических явлений и исчисление того же комплекса явлений, исходя из радиоактивного распада элементов, разошлись ни более ни менее как на 500 млн. лет. Геологи не находили места в своих расчетах этой лишней для них, казалось, длительности. Результат был сведен к этому своего рода *experimentum crucis* американским геологом К. Шухертом в 1924 г. При Вашингтонском национальном комитете научных исследований и Вашингтонской академии наук была образована комиссия по определению возраста Земли. В 1931 г. первый основной отчет Комиссии был напечатан, и тот же К. Шухерт, пересмотрев вновь весь геологический материал и новый, в огромной массе созданный за эти семь лет, признал правильным исчисление времени, основанное, по выражению П. Кюри (1902), на «эталоне времени», на атомном распаде. Выявилась ошибочность прежнего геологического расчета. Это было ясно и раньше для всякого, кто вдумывался в масштаб явлений – геологических процессов маленькой планеты и основного явления космоса, атомной энергии, брэнности атомов. Это было понято мировой геологической мыслью, и изменение было достигнуто в период 1924–1931 гг. не только работой радиологов, но и геологической мыслью, понявшей, что против «эталона времени» нельзя бороться, его надо *принимать*; надо было критически пересмотреть те толкования геологических явлений – и их реальный ход, – которые вызвали различия, отбросить одни как ошибочные по существу (исчисление, например, возраста

океана по солевому остатку), а другие взять в их реальном ходе в природе, а не в схемах (например, процессы отложения осадочных пород).

В геологию входит точный *неизменный хронометр*, позволяющий измерять не текущее время, а прошлое время. Оно запечатлено в своем ходе в геохимической структуре минералов и горных пород. Его можно вскрыть. Не может быть сомнения, чтобы радиоактивный распад менял свой темп в пределах нашей планеты: силы, для этого потребные, нужные для малейшего изменения темпа, разрушили бы планету. Ее существование – лучшее доказательство неизменности эталона времени¹⁰⁷⁸.

Геологи должны это понять. К сожалению, геологи Союза в целом – за единичными исключениями – и наши геологические учреждения в особенности не смогли вовремя преодолеть рутины и остались в стороне от основного перелома геологической мысли.

Этот коренной перелом геологической мысли связан с новыми изменениями в эволюции геологических наук, с успехами в ней геохимических течений, с изучением явлений радиоактивности в этом аспекте, с изменением представлений о внутренних слоях нашей планеты и о явлениях горообразования.

Новые работы, главным образом Д. Джоли¹⁰⁷⁹, А. Холмса и Р. Лоусона¹⁰⁸⁰, указали, что количество тепла, получаемого земной корой благодаря радиоактивному распаду, много больше, чем это предполагали.

Холмс и Лоусон¹⁰⁸¹ ввели поправку на тепловой эффект калия¹⁰⁸² и рубидия¹⁰⁸³. Их числа были, как мы видим, слишком велики для теплового эффекта калия и слишком малы для исчисления количества рубидия, но все же они значительно увеличили тепловой эффект радиоактивного распада, в главной мере благодаря большему содержанию калия (2,4%) в земной коре. Новые (1932–1933 гг.) открытия радиоактивности ряда химических элементов – самария и № 61, чрезвычайно вероятная радиоактивность № 85 и 87¹⁰⁸⁴, новые формы искусственной радиоактивности с выделением позитронов значительно увеличивают число сильно активных элементов, а все возрастающее убеждение, исходя из эмпирического опыта, в активности всех элементов заставляет учитывать, что тепловой эффект атомной земной материи должен быть гораздо больший, чем это дают сейчас имеющиеся числовые данные.

Могут сейчас быть приняты следующие числа (табл. 27); я оставляю в стороне рубидий, распространение которого требует проверки, давно указанной, но не сделанной¹⁰⁸⁵, и точность определения калорического эффекта которого тоже требует нового исследования.

Таблица 27

1 г урана в равновесии в продукт. распада	$7,9 \cdot 10^{-1}$ кал
1 г тория » » » »	$2,3 \cdot 10^{-1}$ »
1 г калия » » » »	$1,2 \cdot 10^{-5}$ »

Благодаря резко большей распространенности калия¹⁰⁸⁶ в земной коре по сравнению с ураном и торием, калорический эффект чрезвычайно выравнивается; можно принять, что калий содержится в земной коре в количестве 2,4%, уран в количестве, по крайней мере, $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ ¹⁰⁸⁷. Это число для урана представляется мне слишком малым. Гранитные породы значительно

Тепловой эффект горных пород

	кал/10 ⁶ г	10 ⁹ кал/км ³		кал/10 ⁶ г	10 ⁹ кал/км ³
Гранит	15,9	42,2	Габбро	3,9	11,7
Гранодиорит	13,3	36,4	Эклогит	1,7	5,8
Базальт (покровы)	3,9	11,4	Дунит	1,9	6,6

господствуют в земной коре в той части, которая находится под сушей. Вероятно, числа для урана, равные $1-2 \cdot 10^{-3}\%$, и для тория $3-6 \cdot 10^{-3}\%$ будут наименьшие допустимые по нашим теперешним знаниям. Я думаю, что эти числа еще увеличатся при более тщательном изучении.

Можно ясно убедиться, что содержащие эти три элемента горные породы развивают непрерывно колоссальные количества тепла. Исходя из того, что до 20 км вглубь от поверхности геоида можно принимать состав гранодиорита, как отвечающий в среднем химическому составу этой части земной коры, можно вычислить, что уран, калий и торий дадут не менее $4,2 \cdot 10^{20}$ больших калорий в год, т.е. числа, во много, в тысячи раз превышающие энергию, получающуюся от Солнца. Даже если представить себе, что ниже быстро идут основные породы, дающие раз в пять-шесть меньше калорий, получатся числа того же порядка.

Следующая табл. 28 (А. Холмса¹⁰⁸⁸) дает годовое выделение тепла в больших калориях на тонну вещества и на кубический километр, принимая во внимание только уран, торий и калий.

На основании того, что мы знаем о геологических процессах земной коры, приходится допустить, что темп теплового излучения радиоактивных атомов уменьшается с глубиной более быстро, чем мы это наблюдаем в верхней части земной коры. Это указывает, что количество радиоактивных атомов с углублением уменьшается.

Такое распределение тепловых излучений находится в полном согласии с выяснившимся за это время химическим и физическим строением этой земной коры. Исходя из геологических данных, пришли к заключению, что гранитная (гранодиоритная) оболочка с максимальным тепловым эффектом относительно быстро сходит на нет — под ней лежит оболочка из основных пород (базальтов и т.д.) (табл. 8). Мощность гранитной оболочки различна под сушей и под океаном. Под океанами базальтовая оболочка подходит к их дну, под сушей отходит на 8–16 км от земной поверхности. Земная кора имеет ясно выраженное диссимметричное строение¹⁰⁸⁹. Под океанами не только может отсутствовать вообще гранитная оболочка (Тихий океан), но под ними нет (кроме морей) ни метаморфической оболочки, ни стратисферы. Геологическое, геохимическое и минералогическое воздействие подобной диссимметрии в структуре земной коры чрезвычайно велико и может быть замечено на каждом шагу.

В тесной связи с принципом изостазиса¹⁰⁹⁰ приходится допустить, что такое распределение есть неизбежное следствие равновесия *земной коры* и

самой планеты и что, таким образом, и распределение суши и океана есть основная, в общем мало изменчивая, черта ее строения.

Только изредка в большие геологические интервалы времени происходят большие изменения, которые в сильной степени нарушают структуру земной коры.

Термический режим земной коры в области океанов и в области суши различен, так как в области базальтов 1 г породы выделяет гораздо меньше калорий (для базальтов больших излияний среднее $3,9 \cdot 10^{-6}$ кал в год), чем в области гранитов (среднее для гранитов $15,9 \cdot 10^{-6}$ кал). Лежащий над базальтовой оболочкой океан выделяет еще менее калорий¹⁰⁹¹; он представляет на нашей планете область охлаждения¹⁰⁹².

Гидросфера в 3,8 км средней мощности и суша, развитая на гранитном фундаменте в несколько километров мощности, в структуре коры на 16–20 км от поверхности геоида являются термически резко различными участками планеты, в тесной зависимости от радиоактивного распада строящих их атомов.

Соответственно это явление выражается в уменьшении количества радиоактивных атомов в более глубинной, базальтовой оболочке по сравнению с более поверхностной, гранитной. Мы имеем следующие количества в 1 см³ атомов¹⁰⁹³:

Граниты	$6,7 \cdot 10^{14}U$ и $1,5 \cdot 10^{15}Th$
Базальты	$1,8 \cdot 10^{14}U$ и $0,43 \cdot 10^{15}Th$

Анализ такого строения земной коры дал возможность Джоли и Холмсу доказать, что эти различия теплового эффекта горных пород при указанном их распределении и при подчинении строения земной коры принципу изостазиса¹⁰⁹⁰ позволяют подойти к объяснению всех самых больших движений земной коры на протяжении всей геологической истории. Я могу здесь лишь коснуться этих представлений об истории нашей планеты. Выявляются лишь общие контуры. Мы только подходим к собиранию фактов, и многое еще изменится в наших представлениях. Так, по-видимому, неизбежно будет допустить, как уже указывалось, что на глубинах, больших 20 км, идет более быстрое дальнейшее уменьшение концентрации атомов сильно радиоактивных элементов, чем это наблюдается в верхней части планеты.

Одной из своеобразных черт такой выясняющейся структуры земной коры является неизбежность периодичности геологических явлений, как это указал впервые принципиально правильно Джоли (1925), смен во времени периодов усиления и ослабления геологических явлений – горообразовательных и вулканических процессов, трансгрессий моря¹⁰⁹⁴. Нет места в течение геологического времени (больше 2 млрд. лет) ни охлаждению, ни нагреванию планеты.

Такое представление вполне отвечает новейшему развитию геологии, открывающей нам периоды усиления и ослабления геологической деятельности – раз шесть с археозоя¹⁰⁹⁵. Конечно, указанная схема еще далека от объяснения сложных и основных геологических явлений, которые обычно сводились к космической теплоте Земли. Но она дает для них более правдоподобное объяснение и связывает такие эмпирические данные, как распределение океанов и суши, явления изостазиса, разной радиоактивности кислых

и основных пород, усилений и ослаблений горообразовательных процессов, которые не вытекали из старой гипотезы.

Наконец, главное, она основана на эмпирическом реальном факте, на существовании выделения тепла как следствия радиоактивных процессов, тогда как космическая теплота Земли есть предположение, основанное на космогонических гипотезах, живые корни которых лежат в чуждых современному научному пониманию космоса представлениях.

Перед выяснившимся, достаточным по мощности для объяснения данных явлений источником теплоты, реально существующим, гипотеза охлаждения Земли должна сейчас быть оставлена как ненужное и не обоснованное фактами представление.

В представлениях Джоли, Холмса и других, в их современной форме, баланс тепла, ими устанавливаемого, не полон и несомненно вызовет значительные поправки, может быть, очень существенные¹⁰⁹⁶. Они в своих оценках принимают во внимание для потери тепла лишь лучистое тепло, поднимающее температуру среды и теряющееся в окружающем пространстве, а также скрытое тепло плавления и застывания глубинных пород. Однако существуют другие явления, не менее важные и, быть может, более грандиозные, требующие для своего существования большего количества калорий. Такими источниками создания тепла и его поглотителями будут грандиозные механические явления, неизменно происходящие в земной коре¹⁰⁹⁷. К тому же нет никакого основания думать, что разыгрывающиеся в ювенильной области процессы, ведущие к образованию новых минералов, должны иметь экзотермический характер; на основе принципа Ле Шателье мы, наоборот, должны ожидать, что здесь в первую очередь будут разыгрываться эндотермические реакции¹⁰⁹⁸.

Примером таких реакций может быть реакция образования основы самых обыкновенных и наиболее распространенных порообразующих алюмосиликатов – каолинового ядра – комплекса $Al_2Si_2O_7$, идущая с поглощением тепла¹⁰⁹⁹.

То же самое должно иметь место при целом ряде ювенильных минералов, которые возникают в земной коре в области высоких температур и давлений. К сожалению, термохимия этих соединений, как, например, карбидов, мало изучена.

Количество тепла, поглощаемое ими при их образовании, нам неизвестно, но оно может быть очень велико и должно изменить все указанные расчеты. Возможно, что радиоактивные элементы находятся в более глубоких частях нашей планеты и, распадаясь, выделяют тепло, но в этих глубоких областях существует установившееся термическое равновесие: все выделяемое тепло поглощается на месте.

Это выяснит будущее. Несомненно во всяком случае самый основной факт – факт существования атомной активной энергии в земной коре, проникающей всю ее материю.

Эта атомная энергия всюду распределена с большой однородностью, и ее местные концентрации не имеют большого значения на земной поверхности; они могут существовать на ней лишь временно.

Эта атомная энергия в своей главнейшей части – связана не с молекулярными соединениями или кристаллическими пространственными решетками. Она связана со свободными атомами, находящимися в состоянии рассеяния, и с узлами решеток, куда эти атомы могут попадать.

Эта энергия совершенно достаточна для объяснения существования раскаленной вязкой алюмосиликатовой и кремнеземной магмы, нагретой до 1000–1200°, едва ли много выше, для образования и застывания ювенильных, *эндотермических* минералов.

Эта же энергия все время поддерживает обратимые геохимические циклы всех химических элементов земной коры, непрестанное движение их атомов, большие круговые процессы их миграций. Эта энергия проникает в живые организмы.

Бросая теперь взгляд на отмеченные в этих очерках явления, можно, как мне кажется, вывести следующие общие заключения.

Механизм земной коры определяется свойствами атомов, ее образующих, химический состав земной коры не случаен.

Большая часть материи в ней находится в непрестанном движении – в миграциях – и образует обратимые замкнутые циклы, всегда возобновляющиеся и тождественные (геохимические циклы). Они возобновляются на поверхности *энергией Солнца*, поглощенной живым веществом¹¹⁰⁰, а в глубинах – силой атомной энергии, испускаемой *радиоактивным распадом*.

Этот механизм, по-видимому, не вечен. Деятельность человечества и, быть может, всего живого вещества производит на земной поверхности изменения, последствия которых во времени от нас ускользают. Радиоактивная материя разрушается при условиях, в которых мы не видим возможности воссоздания погибших атомов. Создается геологически длительно необратимый или не вполне обратимый *новый химический состав планеты*.

Это представление, подобно всякому человеческому представлению, служит лишь слабым отблеском необъятного величия космоса, всюду и всегда являющегося нам как порядок, а не как творение хаотического случая.

В четвертый раз на протяжении 10 лет пересматривая и передумывая при новых изданиях «Очерков» быстро растущий научный материал фактов, я вижу ярко, что сейчас в геохимии радиоактивных элементов мы подходим к выявлению новых научных достижений другого порядка, чем те, которых я только что касался, – не крупных обобщений порядка природы, а *крупнейших новых областей новых фактов*.

Мне как ученому, как натуралисту, эти проявления научной мысли и научной работы – *области новых фактов* – кажутся даже более важными, чем выявления «законов» природы.

Медленным, тяжелым, точным, количественным учетом – прежде всего измерением – и не менее точным научным описанием окружающего двигаются вперед наука и естествознание в частности. Миллионы, невообразимое количество фактов охватываются удобными, для этого вновь создающимися, приемами. И только при углублении и учете так обработанного бесчисленного эмпирического материала – при максимальной точности и тонкости учета и описания – может наука двигаться вперед.

Только временами, в эпохи расцвета научной мысли, вскрываются новые возможности такого охвата научных фактов, бесчисленных явлений природы и превращения их в орудие проникновения в неизвестное – вскрываются *новые области фактов*.

Задачей науки – и каждого ученого, в ней работающего, когда время пришло для такой новой работы, – является энергично, настойчиво, непоколе-

бимо, свободно, отбиваясь от всяких заглушений сторонней науке, формой человеческого мышления – философской или религиозной, – идти вперед по открывающемуся пути.

Для ученого ясно, что нельзя объять необъятное, словами и понятиями выразить природу, реальность, нас окружающую и нас самих. Можно лишь необъятное ярко *ощущать*, если его *переживать* в научной работе над конкретными фактами. В процессе работы над научными фактами, активно входя в природу в отдельных эмпирических в нее углублениях, ученый этим *действием* переживает реальность мира так полно и так глубоко, как человек не может это делать в других формах своего сознания.

Входя действительно, научной работой, в новые области фактов, раньше для человека – и в построенном им научном мире – не существовавших, человек с особенной интенсивностью и силой проникает в реальность, подходит к истине, ее сознат.

Это самое большое и глубокое – и полное, – что доступно Homo sapiens faber, стихийно своим существованием связанного с биосферой, неразрывную часть которой он составляет.

Мне кажется, в историческом факте (или историческом анекдоте?) из жизни Ньютона прекрасно выразилось то настроение, которое часто овладевает ученым в конце жизни, посвященной такому точному изучению реальности. Ньютон, стариком, подводя итоги своей научной работе, говорил, что он чувствует себя в положении мальчика, разбирающего камешки на морском берегу и из этих камешков строящего детские постройки – свое миропредставление ученого... Это чувствовал человек, который глубже других на протяжении веков научно охватил порядок природы.

Изучая неуклонно в течение долгой жизни бесконечную природу, бездонную реальность, охватывая и углубляясь в бесчисленные факты, ученый ярче чем кто-либо может сознать невозможность охватить ее в простых и ясных словесных образах. Это чувство не имеет места у мыслителя, стоящего далеко от эмпирического установления научных фактов, от их собирания и сравнения. Эта невозможность связана с тем, что сам человек, Homo sapiens faber, есть лишь переходящая стадия эволюции форм живого вещества, тесно связанного с вечно изменчивой природой, в которой неразрывно и стихийно он сам и потенциально то новое будущее проявление жизни, которое его заменит – будущий не Homo sapiens – проявляется.

В научной работе человек охватывает глубоко и полно реальность, только работая в эмпирических фактах и в эмпирических обобщениях; такая работа вводит его в окружающую реальность глубже, чем всякая иная форма человеческого познания.

Ньютон думал, что он мог выйти из положения мальчика на морском берегу, строящего домики из камешков, уйдя в эту иную область познания. Почувствовав себя «мальчиком», он искал удовлетворения исканию истины на более ясной, как ему казалось, – опоре, в другой более логически ясной форме познания, в философски-теологических, не делимых в его время, да и теперь, друг от друга построениях.

Мы видим сейчас из дали трех столетий, какое из двух представлений Ньютона о реальности, о мире, было по существу наиболее глубоким: эмпирическое ли проникновение реальности научным наблюдением и связан-

ное с ним и проверяемое опытом и наблюдением математически выраженное опытное знание, или философское теологическое построение, которое Ньютон создавал, думая, что он этим путем ближе и глубже приблизился к пониманию реальности?

Сомнений быть не может. Первый путь был более глубоким и прямым, хотя, как мы это видим теперь, понимание Ньютоном им создаваемого не является нашим пониманием, пониманием науки XX столетия. Этим путем Ньютон стал тем человеком, который вскрыл перед наукой огромные *новые области научных фактов* и определил этим научную работу вплоть до нашего времени. Это его основное жизненно-историческое достижение.

Сейчас, далеко за пределами ему доступного, но по им проложенным путям, начинают вскрываться *новые области научных фактов* – создание текущего XX столетия.

Поэтому, когда вскрываются, как сейчас, на этой почве в геохимии радиоактивных элементов новые возможности создания новых областей эмпирических фактов и обобщений, как должен ученый стремиться ввести их в жизнь! – ибо он знает из прошлого, что этим путем несравнимо больше и глубже, чем философскими или научно-философскими построениями, проникает человек в неизвестное окружающее, увеличивает свое познание, расширяет свою жизненную мощь.

В геохимии радиоактивных элементов следующие новые области новых эмпирических фактов и связанных с ними эмпирических обобщений сейчас возникают. Их еще нет, но они зарождаются.

Это, во-первых, точное изучение *геологического времени*, пользуясь *недвижным* (случайным в том смысле, что он причинно не связан ни с каким явлением, характерным для солнечной системы) *эталонном времени*. Необходимо разложить кажущееся нам цельным разнообразие мира на реально существующую мозаичную во времени его структуру. Надо геологическое время выразить в неподвижных числовых единицах и установить его проявление в земной коре. Задача огромная: надо собрать миллионы неизвестных фактов и их обобщить. И, во-вторых, надо создать *радиоактивную карту* земной коры *на фоне геологической карты*. Надо выразить ее как в количественном учете рассеяния и концентраций радиоактивных атомов, так и в том тепловом эффекте, какой они производят своими сгущениями и разрежениями. Эта задача еще большая и совсем не затронутая. Впервые в прошлом году становится на этот путь наш Радиевый институт.

И, наконец, задача еще большая, большая по количеству необходимых для этого, совсем отсутствующих, фактов и потребного для этого научного опыта. Надо количественно учесть то изменение, которое на фоне геологического времени производится α -излучениями, γ - и β -лучами в *химических равновесиях* нашей планеты – в ее поверхностных оболочках прежде всего. Надо найти и познать *радиохимию планеты*, часть новой области геологии – *радиогеохимию*. Здесь, вероятно, ключ решения многих основных геологических проблем. Только став прочно в этих новых областях фактов, геохимия подойдет к выявлению «законов» земной коры и сможет научно проникнуть за ее пределы.

ПРИМЕЧАНИЯ, РАЗЪЯСНЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ

1. *E. Le Roy*. La pensée intuitive, II, p. 123. P., 1930: – «Couches hétérogenes de la réalité».

2. *Р. Бошкович* – иезуит и гражданин Дубровницкой республики. Не итальянец, как иногда утверждают и против чего он всегда протестовал. (*V. Varičak*. Matematicki rad Boscovičev, 1, p. XXV, Z., 1910–1912; *R. Boscovich*. Les éclipses. Trad, par l'abbé Béruiel, p. IX, 1779). О Бошковиче существует огромная литература, сильно растущая в последнее время, так как его идеи сохраняют большой интерес до сих пор; они живы и сейчас. Основным источником должен считаться непрерывно продолжающийся ряд работ в изданиях Югославской академии в Загребе («Rad Jugoslav. Akademii», N 87, 88, 90, Z., 1887–1888): *Zivot i ocjena djela R. Boškovića* – работы *Ф. Рачко*, *А. Торбара*, *V. Dvořak'a*; № 181–185, 190, 193 (Z., 1910–1913) – работы *V. Varičak'a*; ср. также № 225 (Z., 1917–1921) – работы проф. *Майцена*. № 230, 232 (Z., 1925–1926), 241 (Z., 1931) – работы *V. Varičak'a*. Здесь полно указана литература. Дополнительные указания литературы даны мною в прежних изданиях этой книги: см. *В. Вернадский*. – *Geochemie in ausgew. Kapiteln*, стр. 285, Z., 1930. Научной биографии Бошковича, к сожалению, еще нет. Интересный обзор своих научных работ дал сам Бошкович: *R. Boscovich*. Les éclipses, p. 532, P. 1779.

3. Он принял французское подданство в 1773 г. и несколько лет (1773–1782) провел в Париже в качестве академика и директора «Optique de la Marine». Иезуит, он имел многочисленных друзей и могущественных врагов (в том числе д'Аламбера). Интересно отметить совершенно противоположную оценку научного значения Бошковича в XIX и XX вв. Он, для нас один из величайших ученых, казался в 1841 г. крупному астроному Ф. Араго «личностью, к которой Лагранж и д'Аламбер относились с величайшим презрением» и «посредственным иностранцем» (*F. Arago*. Oeuvres complètes, II, p. 139–140, P., 1854). Интерес к Бошковичу идет, все повышаясь, с середины XIX в., в связи с ростом новой «физики, но он никогда не прекращался и в предшествовавшее этому столетие.

4. *R.J. Boscovich*. Philosophiae naturalis theoria, Vienna, 1758. Был ряд изданий в XVIII в. В 1922 г. вышла перепечатка в Чикаго и в Лондоне (Open Court) с английским переводом *J. Child*. Первые зачатки этой теории были даны в 1748 г. (*V. Dvořak*. 1. с., p. 479, 1887–1888). Бошкович дал разъяснения своей теории в примечаниях к латинской поэме о мироздании, которую написал его друг и единоплеменник, папский вельможа И. Стай (И. Стойкович): *J. Staj*. Philos. retentions libri decern., III, p. 417, R., 1792. *L. Cermeij*. Bošcovičev nauko materijiprostoru-času v luci relat teorij, p. 48, Ljublj., 1923.

5. *J. Playfair*. «Trans. of R. Edinb. Soc.», 5, III, p. 78, E., 1805. Геттон оказывал огромное влияние личными беседами. Печатавать он стал к концу жизни (1788). Его сочинения читались и понимались современниками с трудом и только благодаря комментариям Плэйфера (*J. Playfair*. Illustrations of the Huttonian theory of the Earth, E., 1802; *Его же*. Collected Works, E., 1822) вошли в жизнь и оказали огромное влияние на геологическую мысль поколений. Плэйфер указывает, что сочинения Бошковича стали известны в Англии только около 1770 г. и могли быть доступны Геттону много позже того, как у него сложились научно-философские представления. Лучшей биографией его является биография Плэйфера (*J. Playfair*. «Trans. of R. Edinb. Soc.», 5, III, p. 39, E., 1805; перепечатана в его «Collected Works», IV, E., 1822, p. 33 и сл.). См. любопытные воспоминания о Геттоне Фергюсона (*O. Ferguson* «Trans. of Edinb. Soc.», 5, III, p. 113 и сл., E., 1805). О его значении в геологии см. *A. Geikie*. The Founders of geology, p. 150, L., 1897. Его физические и философские сочинения, насколько знаю, остались незамеченными и не оценены историками мысли. Они заслуживают внимания.

6. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», отд. мат. и ест., с. 519 и сл., Л., 1932.

7. В труде, который он закончил за несколько недель до своей смерти – «Kosmotheoros», – Х. Гюйгенс высказывает свои самые сокровенные мысли о строении мира, являющиеся основой всей его научной работы. Два принципа огромной важности очень ясно в нем выражены: тождество материального состава и сил во всем космосе и понятие о жизни, как о чем-то, резко отличном от косной материи, и как о явлении космическом («Kosmotheoros», p. 17 и сл., Ed., 2, Fr. et L., 1704). Гюйгенс принял во внимание принцип Реди, значение коего он воспринял всецело («Res mirabilis atque ab omni aëro incognita» – *C. Hugenius*. Opera varia, p. 689, 1724). «Космотеорос» не был должным образом оценен биографами Гюйгенса; см. несколько интересных замечаний у *F. Hoefer*, Nouv. biogr. génér., 25, p. 676, P., 1861. Принцип единства состава материи и сил научно точно выражали еще до Гюйгенса Т. Браге (1546–1601) и Г. Галилей

(1564–1642); см. *В. Вернадский*. Очерки и речи, II, с. 22, 1922. «Космотеорос» Гюйгенса был дважды издан в русском переводе – в 1717 и в 1724 гг. (перевод *И.В. Паузе* «Книга мироздания»); см. *П. Пекарский*. История Акад. наук, I, с. XVI, XIX, П., 1870.

8. *W. Hyggins*. Scientific papers, p. 33, 486, 504, L., 1909; *W. Hyggins*. L'analyse spectrale des corps terrestres, 1856. Trad. par. ab. Moigno, P., 1866.

9. *В. Вернадский*. Мысли о современном значении истории знаний. «Труды Ком. по ист. знаний Акад. наук», I, Л., 1927.

10. Значение Бойля в истории человечества только начинает выявляться. Лучшая биография его (Бёрча) написана в XVIII в. и, очевидно, не могла оценить его значения в истории нашего мышления. См. *T. Birch*. The life of the Hon. R. Boyle. L., 1744 (также в первом томе сочинений Бойля, им изданных); *R. Boulton*. Life of R. Boyle (в первом томе сочинений Р. Боултоном: *R. Boyle*. Theolog. Works, 1. L., 1715). Он интересуется Бойлем главным образом как телологом. *F. Masson*. R. Boyle. A biography, L., 1914 (оценивает Бойля с литературно-культурной точки зрения); *J. Fulton*. A biography of the Hon. R. Boyle, Oxf., 1932 («Proceed. of Oxf. bibliogr. Soc.», 1), основная работа для будущей биографии Бойля; дает литературу о нем. См. также *J. Fulton*. R. Boyle and his influence in the thought of the XVII cent., «Isis», 18, p. 78, Br., 1832. Характеристика Бойля, данная недавно *П. Вальденом* («Zeitschr. für angewandt. Chemie», 43, S. 199, 1930), возбуждает большие сомнения и едва ли правильна. Юнгиус, которого он выдвигает, не был экспериментатором.

11. В своих лекциях Рузэлли касался «явлений природы» и растительного царства. Он думал, что химический анализ растений может заменить чисто ботанические методы в выработке классификации видов растений (*D. Diderot*. Oeuvres complètes, изд. 1. Assezas, VI, p. 407–408, P., 1875). Научной биографии Рузэлли не существует; см. *F. Hoefer*. Histoire de la chimie, II, p. 386 и сл., 1843; *P. Cap*. Etudes biogr., I, p. 231 и сл., P., 1857. Очень возможно, что по отношению к растениям на него влияли многочисленные химические изыскания XVII и XVIII вв., связанные с резким различием химических продуктов, полученных из разных растений. Ср., например, интересное введение *Д. Додара* к коллективной (1676) работе Парижской академии (*D. Dodart*. Mémoires de l'Acad. R. des Sciences, 1666–1669, IV, p. 153 и сл., P., 1731).

12. *Lavoisier*. Traité de chimie (1787). Oeuvres, I, p. 325, P., 1868; Opuscules physiques et chimiques, ib. I, p. 445; Oeuvres, II, P. 870. P., 1872.

13. О значении Бюффона, очень часто недооцениваемого, см. *В. Вернадский*. Очерки и речи, II, с. 66, 69, 1922; *В. Вернадский*. История минералов земной коры, I, с. 12, 1924. Из более новой сверх указанной там литературы см. *L. Roule*. L'histoire de la nature vivante d'après l'oeuvre des grands naturalistes français. J. Buffon, P., 1925.

14. См. *В. Вернадский*. О значении трудов М.В. Ломоносова в минералогии и геологии. Ломоносовский сборник. Мат. для истории химии в России, М., 1901. В 1901 г. еще не было геохимии в нашем понимании и нельзя было рассматривать мысль Ломоносова с этой точки зрения.

15. Среди технологов, временами ярко подходивших к геохимическим проблемам, правильно будет вспомнить здесь И.В. Германа, человека неутомимой энергии и огромных знаний. Главную часть своей жизни (1782–1815) он провел в нашей стране; здесь влияла и складывалась его мысль. Это был горный деятель и академик. И.Ф. Германн (B.F. von Hermann, 1755–1815) родом из Штирии. Ему мы обязаны открытием Кузнецкого каменноугольного бассейна (1796) (*B. Hermann*. «Nova Acta Acad. Petrop», 11, p. 372. P., 1798). Германн изъездил в многолетних экспедициях всю территорию тогдашней России и геохимические наблюдения рассеяны в его многочисленных трудах на немецком, русском и французском языках, имеющих интерес и сейчас. С геохимической точки зрения очень любопытна его книга «Естественная история меди», I, пер. с рукоп. И. Гаврилова. П., 1789. Здесь Германн является выразителем целого движения – охвата технологии отдельных химических элементов на почве изучения их нахождения в природе и их химических и физических свойств. О И.Ф. Германне см. *М. Цион*. Русск. биограф. словарь, Герберский – Гогенлоз, с. 48 и сл., М., 1916; *Cümbel*. Allgemeine Deutsch. Biogr., 12, S. 215, L., 1880; *C. von Wurzbach*. Biogr. Lexic. d. Kais. Oesterreich, 8, S. 380, W., 1862; список его трудов см. *F. Sartori*. Oester. Tibur, S. 359 и сл., W., 1819 (мне был недоступен); «Вестник Акад. наук СССР», 6–7, 1931; 1, 1932.

16. О Г. Дэви см. *G. Guvier*. Eloges histor. (Biblioth. classiques), p. 321; *R. Hunt*. Dictionary of nation biogr. 5, p. 637 и сл. L., 1908; *J. Gregory*. The scientific achievements of Sir Humphrey

Davy. L., 1930. Любопытна для его мировоззрения его книжка, появившаяся незадолго до его смерти: *H. Davy. Consolations in travel of the last days of a philosoph. L., 1851.*

17. *M. Neuburger. J. Reil, p. 22, 50, St., 1913; H. Steffens. J.S. Reil. Eine Denkschrift, Halle, 1815.* Любопытны заметки Стеффенса в его автобиографии (*Was ich erlebte, IV, p. 181. L., 1841*). Очень характерна для Рейля программа, составленная им для основанного им журнала «*Archiv f. Physiologie*», 1, 1796. Рейль с чрезвычайной ясностью подчеркнул, что в основе всех явлений, происходящих в живых организмах, лежит их вещество. «Я буду искать основу всех проявлений тел животных, которые не находятся как причина и следствие в связи с представлениями о веществе животных, в первоначальном различии его элементов (*Grundstoffe*) и в их смеси и форме» (*J.C. Reil. Von der Lebenskraft, Her. K. Sudhoff. S. 3 и 11, L., 1910*). См. также замечания *H. Driesch. Geschichte des Vitalismus, 2 Aufl, S. 94, L., 1922; R. Benecke. Leopoldina, 5, p. 120, H., 1929.*

18. Полной, настоящей биографии Гумбольдта, отвечающей нашему о нем представлению в XX столетии, нет. Много материалов для суждения о его личности и духовной жизни находится в изданной большой переписке и в его собственных сочинениях. Естествознание первой половины XIX в. проникнуто его мыслью, и в истории идей этого времени мы встречаемся с ним на каждом шагу. Научная судьба Гумбольдта очень своеобразна. Этот человек поразительной трудоспособности, влияния на научную мысль и на научную организацию своего времени, необычайной широты интересов и знаний, мыслил, как Буффон, «картинами природы», выражая их, однако, более точными цифрами. Начав все колоссальные работы; «*Description d'un voyage aux pays equinaux*» и «*Kosmos*» и включив туда множество драгоценнейших наблюдений, он не обработал их и не пошел по тем путям, какие перед ним открывались. Если бы он в своей научной работе шел иным путем, не обрабатывал бы в таком масштабе описаний путешествия, его достижения были бы иными. Гумбольдт был чрезвычайно близок к синтезу геохимических проблем. Сейчас еще и подробное описание его путешествий и его «*Космос*» заключают множество драгоценнейших указаний, далеко не охваченных современной наукой. Несмотря на то, что Гумбольдт считается основателем географии растений, его оценка в истории географии до сих пор не сделана. Фитосоциология, экология, явления, связанные с биоценозами, могут быть во всех основных чертах прослежены в своих первых ярких проявлениях в его работах. См. *Я. Bruhns. Alex. von Humboldt, 1–3, L., 1872* (сборный труд); *A. Dove. Allgem. Deutsch Biographie, 13, S. 358, L., 1881.* Из русских: *А. Скребицкий. «Вестник Европы», II, 1870–1871; Д. Анучин. А фон Гумбольдт. М., 1915* (предисловие к переводу его «Средней Азии», 1). Мне кажется, оценка Гумбольдта Анучиным не дает о нем правильного представления. См. еще *В. Вернадский. Очерки и речи, 2, с. 80, 81, 1922.*

19. О Хладни см. *W. Bernhardt. Dr. E. Chladni, Der Akustiker, Witt., 1856; F. Kohlschütter. E.F. Chladni, H., 1897.* В его работах много автобиографических данных, особенно связанных с ходом его научной мысли. Ср. *E.F. Chladni. Die Akustik, S. XIII и сл., L., 1802; Ego же. Ueber Feuermeteore, S. 6 и сл., 10 и сл., 320 и сл., W., 1819.*

20. *E. Howard. «Philos. Trans, of R. Soc.», p. 168 и сл., 1802; Count de Bournon. ib, p. 203.*

21. См. его «*Leçons de philosophie chimique*», P., 1837 (переиздание – P., 1878); *J. Dumas et J. Boussingault. Essai de statique chimique des êtres organ. P., 1841, 3 ed., P., 1842. A. Hoffmann. Zur Erinnerung an J.B. Dumas, B., 1885; P. van Thieghem Notice sur la vie et les travaux de J.B. Dumas, P., 1912; S. Kannizzaro, «Bull. Soc. Chim.», 45, 130, 1884; C. de Camberousse. Le génie civil, 5, 409, p. 1884. Некрологи см.: «C.R. de l'Acad. de Sci.», 98, P., 1884 (p. 933 – Rolland, 934 – Comte d'Haussonville, 936 – J. Bertand, 940 – J. Wurtz, 944 – Melsens), M. Maindron. L'oeuvre de J.B. Dumas, P., 1886 (библ.); *T. Hjelt. Berzelus – Liebig – Dumas, B., 1918; W. Tilden. Famous chemists, L., 1921; J. Dumas. La vie de J.B. Dumas, P., 1924.**

22. Ср. особенно его «*Economie rurale*», I, 2 éd., P., 1851. «*Agronomie, chimie agricole et physiologie*», 3 éd., I–VIII, P., 1886–1895 (перепечатка его статей; в 8-м томе биография, составленная *P. Déhérein*). Очень любопытны его воспоминания (недоконченные) – *Mémoires. I–V, P., 1892–1901.* См. еще некрологи «C.R.», 104, P., 1887 (p. 1339 – *T. Schlösing*, 1342 – *Troost*, 1345 – *Jansen*); *N. Pringsheim. «Ber. Deutsch. Botan. Ges.», 5, S. IX, 1887; A. Lacroix. Notice historique sur J.B. Boussingault, P., 1926.*

23. Его работы: «*Boden kunde*», 1–2, 2 Aufl., L., 1844 (1-е издан. в 1837 г.); «*Von. d. Substanzen d. Ackerkrumme u.d. Untergrunds*» («*Erdmanns J. f. techn. und ökon. Chemie*», 2–3, L., 1828). О его значении см. *В. Вернадский. Очерки и речи, 2, с. 89, 1922.*

24. Его идеи в работах: «Die Chemie in ihrer Anwendung auf d. Agricultur und Physiologie», Br., 1840 (9-е изд. Zöllner, Br., 1876, русск. издан. П. Ильенкова. М., 1870). Все его работы полны отражением его оригинальной личности. Важна его переписка. О нем см. J. Kohut. J. Liebig, L., 1904 (лит.); J. Volhard. J. v. Liebig. L., 1909; E. Hjelt. Berzelius – Liebig – Dumas, L., 1918 («Samml. chem. u. techn. Vortr.»); W. Ostwald. Grosse Männer., 3–4. Aufl., L., 1910, S. 154 и сл.

25. Я оставляю здесь в стороне споры о приоритете или неправильные оценки современников (приоритеты Дюма – Либих – Шпренгель). Суд истории иначе оценил работу каждого, и эти четыре лица (еще Буссенго), каждый внесли достаточно в решение этих задач, работая разными путями и по существу независимо. Несомненно, независимо от них к тем же идеям в то же время приходили и другие, например, в 1838 г. бельгиец Ж. Морран – см. J. Morren. Notice sur Ch. Morren, Brux., p. 45, 1860.

26. О значении Берцелиуса в минералогии см. В. Вернадский. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. М., 1891. История минералов в земной коре, I, с. 6. Л., 1924; о нем также Söderbaum. Berzelius. 1–3, Stockh., 1929–1933; J. Berzelius. Själbioгр. Anteckningar. St., 1901.

27. Исторический очерк см. В. Вернадский. История минер. земной коры, 2, в. 1. Л., 1933.

28. O. Erdmanskörfer. Mineralogie einst und jetzt, p. 11, Heid., 1931; В. Вернадский. «Miner. u. Petrogr. Mitteilungen», 44, p. 169, 1933.

29. C. Schönbein. «Annal. Phys.», 45, p. 277–280. L., 1838; Ego же. «Mitteilungen aus d. Reisebuche eines deutsch. Naturforsch. S. 99, Bas., 1842. Это случайно найденные его высказывания. Надо пересмотреть его многолетние журнальные статьи в южногерманских газетах и журналах: «Schwäbische Merkur», 1833–1848, «Allgemeine Zeitung», 1843, «Stuttgartter Morgenblatt», № 76, 1838 и др., – о их значении можно видеть из его писем.

30. W. Kahlbaum und Schaar. C.F. Schönbein, I–II, Bas., 1900–1901 (лит.). Издана его переписка с Фарадеем и Либихом; E. Färber, Buch. d. gross. Chemie, her. v. G. Bugge. 1, S. 458, L., 1929; М. Блох. Биогр. справочник. Выдающиеся химики XIX–XX вв., с. 660, Л., 1931 (лит.). См. очень яркую характеристику у J. Piccard. Verhandlungen d. naturf. Ges. in Basel. 12, S. 28 и сл. В., 1900 (приложение).

31. Bence Jones. Life and letters of M. Faraday, 2ed., L., 1870. Я не знаю сводки идей Фарадея о химическом элементе.

32. Mitteilungen aus dem Reisebuche eines deutsch. Naturf., S. 99, Bas., 1842.

33. C. Bichoff. Lehrb. d. chem. u. ohys. Geol., 1–2, Bonn, 1847–1855; английское издание, переработанное: Elements of chem. a. phys. Geol., 1854–1859; 2-е немецкое издание, 1–3, Bonn. 1863–1866, Suppl., B., 1871.

34. Elie de Beaumont. «Bull. d. 1 Soc. Géol. d. Fr.» (2), 4, p. 1249, P., 1846.

35. J. Breithaupt. Paragenesis d. Mineralien, Fr., 1849.

36. О К. Бишофе см. D.F., «Geological Magazine» 8, p. 45 и сл., L., 1871; Gümbel. Allgem. Deutsch. Biographie, 2, S. 665, L., 1875. Неправильную оценку, дающую крайне неполное понятие о его значении в науке, см. P. Diergart. Studein z. Geschichte d. Chemie Festgabe. E. v. Lippmann, her. v. J. Ruska, B., 1927, 1, 195. Очень интересны для биографии Бишофа предисловия к разным томам его многолетнего труда, дающие яркую картину его духовной эволюции и отражающие его личность: I, S. VII и сл., B., 1847; II, 1, S. 1 и сл., B., 1851 (Einleitung); II, 2, S. III и сл., B., 1855; I, S. V и сл., B., 1863 (Einleitung, S. 1–24). Бишоф охватывал огромный материал в непрерывном изменении своей личности, все время его обрабатывая и подходя к новым понятиям и обобщениям.

37. Об Эли де-Бомоне см. C. S-te Claire Deville. Coup d'oeuil histor. sur l'hist. de géol. et les travaux de Elie de Beaumont. P., 1878; J. Bertrand. Eloges academ., p. 97, P. 1890. Discours pron. aux funéраles de Elie de Beaumont, P., 1874 (то же в «C.R. de l'Acad. des Sci.», vol. 79 – речи J. Dumas, C. S-te Claire Deville, A. Daubrée, Laboulay. Inauguration d'une statuë de Elie de Beaumont à: Caen, P., 1876 (изд. Instit. de France).

38. Один из самых крупных представителей вековой фрейбергской школы минералогии. Все его работы носят отпечаток очень оригинального ума и тонкого, точного наблюдателя. О нем – Gümbel. Allgemein. Deutsche Biogr., 3, 293, L., 1876; F. v. Kobell. «Sitz. Miinch. Acad.», 4, 75, 1874.

39. Профессор в Ренне, оригинальный ученый. Он изучал химический состав растений и морской воды, распространение серебра, магматические процессы. См. *В. Вернадский. Géochimie*, p. 8. P., 1924.

40. Профессор в Лионе. См. *В. Вернадский. Géochimie*, p. 8. P., 1924.

41. W. Hennwood – точный и оригинальный исследователь металлических месторождений в Корнваллесе. См. *W. Hennwood. Observations on metalliferous deposits*, I–II, Pens., 1871.

42. *Д.И. Менделеев*. Основы химии, 2-е изд., П., 1868; 6-е изд. П., 1869 (перепечатаны в 1929 и 1932 гг.). Блестящие лекции Д.И. Менделеева в Петербургском университете остаются незабываемыми для немногих еще оставшихся в живых его слушателей. В них он еще больше, чем в книге, подчеркивал значение естественных природных процессов – земных и космических: химический элемент являлся в них не абстрактным, выделенным из космоса объектом, а представлялся облеченным плотью и кровью составной, неотделимой частью единого целого – планеты в космосе. Мне выпало счастье слушать его курс в 1881–1882 гг. во всегда переполненной большой 7-ой аудитории университета. Сколько в это время рождалось мыслей и заключений, нередко шедших совсем не туда, куда вела логическая мысль лектора, действовавшего на нас всей своей личностью и своим ярким красочным обликом.

43. *G. Kirchhoff und R. Bunsen «Annalen d. Phys. u. Chemie»*, 110 и 111, L., 1860–1861. Р. Бунзен был не только крупным химиком; он был минералогом, вдумывавшимся в химические проблемы планеты. Он много дал для химии вулканизма и петрогенеза. Проблемы геохимии были ему очень близки. См. *R. Bunsen. Gesammelte Schriften*, I–III, L., 1904.

44. См. *В. Вернадский*. Материалы для спектроскопии земной коры, Избр. соч., т. I, М., 1954, с. 486; О рассеянии химических элементов. Там же, с. 519.

45. См. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 1926, с. 215; *В. Хлопин и М. Пасвик-Хлопина*. «Bull. Soc. Chim. de Paris», 51, p. 1227, P., 1932; *E. Wagner, K. Heller. «Zeitschr. f. allgem. u. anorg. Chem.»* 200, L., 1932.

46. *J. Pratt. «Philos. Trans. of R. Soc.»*, 145, p. 53, L., 1855; *G. Airy. ib.*, 101; *G. Dutton. «Bulletin of phil. Soc. of Washington»*, 2, 51, 1889. Об истории этой проблемы и соответствующей литературе: см. *A. Born. Isostasie und Schweremessung*, S. 2, B., 1923; *W. Bowie. Travaux de I Sect, de Géodésic, de l'Union Intern.*, 4, M., 1927. *W. Bowie. Isostasy*. N.Y., 1927.

47. *F. Clarke. Data of geochemistry*. W., 1908; 5-е изд., W., 1924. О Кларке см. «Nature», 128, p. 214, L., 1931; *W. Schaller. «Americ. Mineralogist»*, 16, 405, Men., 1931.

48. *F. Clarke. The evolution of matter*. W., 1924 («Prof. papers of U.S. Geol. Survey»). Первая работа, здесь перепечатанная, была напечатана в 1873 г. в «Popular Science Monthly».

49. При огромном достоинстве этой книги нельзя не отметить несколько бросающихся в глаза пропусков, которые особенно резко выявляются в последних изданиях книги. Кларк не учел в достаточной степени роста знания с 1908 по 1924 г. Так, в книге совсем не приняты Кларком данные о почвах – огромный и ценнейший материал, без которого не могут быть правильно учтены данные о составе морской и речной воды, тщательно отмеченные Кларком. Совершенно, остался в стороне сероводород, геохимическая роль которого огромна. Не принят во внимание состав живого вещества, помимо скелетной части. Наконец, несомненно, литература военного и послевоенного времени – не американская – указана очень неполно.

49а. Главные работы С. Гента перепечатаны в его «Chemical and geological essays», N.Y., 1875, 4-е изд., 1891. «Mineral physiology a. physiography», 1886; 2-е изд. 1980. Биографический очерк и библиографию см. *F. Adams. Biogr. mem. of T. Sterry Hunt*, W., 1932 («Biograph. Mem. of Nat. Acad. of Sci.»), XV).

50. *F. Clarke and H. Washington. The composition of the Earth's crust*, W., 1924 («Prof. papers of U.S. Geol. Survey», 127). Первая работа в 1889 г.: *Fi Clarke. «Bull. of philos. Soc. of Washington»*, XI, p. III, W., 1889. Об исчислениях Фохта и также моих см. *В. Вернадский*. Опыт. опис. минер., I, с. 121, 741, П., 1908–1914; История минералов земной коры, I, с. 41. Л., 1925–1927.

51. *А. Ферсман*. Химические элементы Земли и космоса. Л., 1924.

52. *В. Вернадский*. Биосфера, Л., 1926, изд. исправленное и дополненное на фр. яз.: *La biosphère*, P., 1929.

52а. См. исторические указания о росте геохимической мысли в России и об условиях работы в Московском университете: *В. Вернадский*. Геохимия в Союзе, «Наука и техника СССР, 1917–1927», I, с. 242 и сл., М.-Л., 1927.

53. О связи этого направления с научной работой и мыслью Бюффона см. *В. Вернадский*. История минералов земной коры, I, 12–13, 1925.

54. Если позволено мне будет здесь дать несколько личных воспоминаний, я не могу не вспомнить той творческой работы, которую в моей молодости я пережил в кругу молодежи, группировавшейся в Минералогическом кабинете Петербургского университета вокруг моего учителя В.В. Докучаева. В.В. Докучаеву пришлось читать минералогию и кристаллографию, хотя научный интерес его шел в другом направлении. В это время он все силы своего большого ума и большой воли направил в сторону почвоведения, где значение его личности и данного им направления живо до сих пор. Благодаря почвоведению интерес к генезису минералов был у Докучаева очень силен, и это отражалось на его лекциях и на тех беседах, которые велись среди молодой и талантливой окружавшей его молодежи. Труды К. Бишофа оказали большое влияние в этой среде и тщательно здесь изучались. Пробудившийся у меня здесь интерес к этим вопросам встретил у В.В. Докучаева активное сочувствие. По его настоянию появилась и моя статья о генезисе минералов в Энциклопедическом словаре Брокгауза, отражавшая интересы того времени. См. мою статью о В.В. Докучаеве: *В. Вернадский. Очерки и речи*, II, 1922.

55. Работы, связанные с геохимией, *В.И. Вернадского*: Лекции описательной минералогии, I, М., 1899. Опыт описательной минералогии I, II, 1908–1914; II, Л., 1918–1922. Минералогия, I, М., 1910; II, М., 1912 (3-е изд.). Заметки о распростр. хим. элем. в земной коре, I–VII («Изв. Акад. наук», 1909–1916). О цезии в полевых шпатах, (там же, 1909). К вопросу о распространении скандия (там же, 1908). Парагенезис химических элементов в земной коре (Дневник XII съезда русских естеств., и врачей, М., 1909–1910, Очерки и речи, I, 1922). О необходимости исследования радиоактивных минералов России, 3-е изд., П., 1914 (1-е изд., 1910). Титан в почвах («Почвоведение», 1910). Задачи дня в области радия («Изв. Акад. наук», П., 1911, Очерки и речи, I, 1922). О воровобеевите и химич. структуре бериллов («Тр. Геол. музея Акад. наук», 1908), О рубидиевых и цезиевых полевых шпатах («Изв. Акад. наук», 1911). О газовом обмене земной коры («Изв. Акад. наук», 1912, Очерки и речи, I, 1922). Радиоактивные руды в земной коре («Временник Общ. им. Леденцова», М., 1912). К вопросу о химич. составе почв («Почвоведение», 1913). Sur la microcline à rubidium («Bull. Soc. Minér. Fr.», 1913). Краткий отчет о ходе исследования радиоактивных месторождений («Изв. Акад. наук», 1914). Материалы по спектроскопии земной коры, I–II («Изв. Акад. наук», 1914–1915, второй – с *Б.А. Линденером*). О радиоактивных химических элементах в земной коре («Практич. медицина» за 1915 г.). О необходимости срочного исследования руд редких платиновых металлов («Отчеты о деят. Комиссии по изуч. ест. произв. сил», № 5, 1916). Об использовании химич. элементов в России («Русская мысль», 1916). О простых соотношениях некоторых природных газов, выведенных Муре («Изв. Акад. наук», с. 1249, 1916, Очерки и речи, I, 1922). Записка об изучении живого вещества с геохимической точки зрения («Изв. Акад. наук», т. 15, 1921, с. 120). О задачах геохимического исследования Азовского моря и его бассейна (там же, с. 99). О геохимическом анализе почв («Бюллетень III Всероссийского съезда почвоведов в Москве», 1921, № 3–4, М., 1921). Начало и вечность жизни. П., 1922. Химический состав живого вещества, П., 1922. Химические элементы и механизм земной коры («Природа», № 3–5, 1922). Живое вещество и химия моря, Пг., 1923. Ход жизни в биосфере («Природа», № 10–12, 1925). История минералов земной коры, I, Л., 1925–1927; История природных вод, Л., 1933. Определение геохимической энергии однолетних цветковых растений, Л., 1926. Размножение организмов и его значение в механизме биосферы, I–II («Изв. Акад. наук», № 9, 1926). Очередная задача в изучении естественных производительных сил («Научный работник», № 7–8, 1926). Изотопы и живое вещество («Докл. АН СССР», 1926, дек., с. 215). Биосфера, Л., 1926 (франц. изд., 1929). О рассеянии химич. элементов (Отчет Акад. наук за 1926 г. I, 1927). Новые задачи в химии жизни («Тр. Бальнеолог. ин-та Кавк. мин. вод», 1927, в. 5). Бактериофаг и скорость передачи жизни в биосфере («Природа», № 6, 1927). Геохимия в Союзе («Наука и техника СССР», т. I, М. – Л., 1927). Эволюция видов и живое вещество («Природа», № 3, 1928). Об элементах редких земель в массивных горных породах («Докл. АН СССР», № 2, 1929). О концентрации радия живыми организмами (там же). О геохимических постоянных культурных растений (там же). Considerations générates sur la composition chimique de la matière vivante, («Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР», I, 1930). О классификации и химическом составе природных вод («Природа», № 9, 1929). Изучение явлений жизни и новая физика («Изв. Акад. наук», 7 серия, № 3, 1931). О биогеохимическом изучении явлений жизни («Докл. АН СССР», № 6, 1931). О влиянии живых организмов на изотопические смеси элементов (там же). О химическом элементарном составе ясыков, как видовом признаке (там же). Об условиях появления жизни на Земле («Изв. Акад. наук», 7 серия, № 3, 1931), на франц. языке – «Révue general des sciences», № 43, 1932).

Классификация природных газов («Природные газы», № 2, Л., 1931). О поле устойчивости жидкой углекислоты в биосфере («Докл. АН СССР», № 11, 1931). Пластовые воды биосферы и стратосферы («Социал. реконструкция и наука», № 2, 1932). Об исследовании на радий нефтяных месторождений Союза («Докл. АН СССР», № 3, 1932) (с *В.Г. Хлопиным*). Проблема времени в современной науке («Изв. Акад. наук», 7 серия, № 4, 1932). Торий или мезоторий в морской воде («Природа», 5, с. 413, 1932). Die Radioaktivität und die neue Probleme d. Geology («Zeitschr. f. Electroch.», 38, S. 519, 1932). Radium und Mesothoriumhaltige Gewässer (вместе с *В.Г. Хлопиным*, там же, с. 527). Stability of the Liquid Carbon Dioxide in the Ocean («Nature», v. 130, S. 607, 1932). Geochemie und Ozeanographie («Miner. Petrogr. Mitteilungen», 44, p. 168, 1933). Биогеохимия и ее значение для изучения биосферы (Л., 1932). Об изучении космической пыли («Мироведение», № 5, с. 32, М., 1932).

56. Напечатаны частью в «Природе» в 1914 г.

57. Работы *А.Е. Ферсмана*, имеющие отношение к геохимии: Количественный состав земной коры в проц. числе атомов («Изв. Акад. наук», 1912), Геохимия и рудное дело («Уральский техник», 1913). К вопросу о генезисе минералов и их взаимных соотношениях («Труды СПб. общ. ест.», 43, 255, 1912). Новые пути минералогии («Русская мысль», 2, 32, М., 1912). Явления диффузии в земной коре («Природа», № 7–8, 1913). Исследования в области магнезиальных силикатов («Изв. Акад. наук», 2, 32, 430 с., 1913). Химическая жизнь Крыма в ее прошлом и настоящем («Записки Крымск. общ. ест.», 4, 1914). Химическая жизнь земной коры («Природа», № 1–3, 1914). Соединения переменного состава в земной коре (Сб. в честь 25-летия научн. деят. *В.И. Вернадского*, М., 1914). К минералогии каменноугольных отложений Боровичей («Изв. Акад. наук», № 5, 1915). Материалы к исследов. магнезиальных силикатов («Тр. Минералог. музея Акад. наук», 7, с. 205, 1916). Отчет по командировке на добычу бора, иода и серы в Керченско-Таманском районе («Отчеты КЕПС», 7, с. 128, 1917). К исследованию озер юга России (с *Н. Ефремовым* и *Г. Уразовым*. «Матер. КЕПС», № 28, 1919). Пути к науке будущего, Л., 1922. Причина распространения некоторых элементов («Природа», № 6–7, с. 102, 1922). Парагенезис минералов Мурзинки (там же, 1922). Геохимия России I, П., 1922. Об одной законности распределения хим. элементов («Докл. АН СССР», 1923). Химические элементы Земли и космоса. Л., 1923. Химия мироздания, П., 1923. К вопросу о содержании редких земель в апатитах («Докл. АН СССР», 42, 1924). Ueber die Natur d. Pegmatitbildung (там же, с. 59). О характере гиперогенных процессов в местностях с пустынным климатом (там же, с. 97). Задачи геохимии и Минералог. музей Акад. наук («Природа», № 7–9, с. 65, 1925). О возрасте урановых минералов в пегматитовых жилах («Изв. Акад. наук», с. 775, 1926). Химические проблемы промышленности, Л., 1924. Драгоценные и цветные камни, II, 1925 (миграция элементов в пегмат. жилах). Тюямуяновское месторождение радиевых руд в Фергане, (М., 1925). Геохимич. проблемы серных бугров в пустыне Каракумы (с *Д.И. Щербаковым*, «Матер. КЕПС», 59, 1926). Процессы замещения в гранитных пегматитах («Докл. АН СССР», 1926). Монголо-охотский металлич. пояс («Поверхность и недра», 1926). К морфологии и геохимии Тюя-Муяна («Труды по изучению радия», III, Л., 1927). Строение и состав Земли («Научное слово», 6–7, М., 1928). К химическому составу земли и метеоритов («Докл. Акад. наук, 203, 1928). L'histoire de l'atome dans écorce terrestre, Scien., 1927). Die Migration d. chem. Elemente in der Erdrinde («Die Natur – wissenschaft in Soviet U.», В., 1929). Проблемы нерудных ископаемых, (М., 1929). История атома в истории Земли («Природа», 4, с. 293, 1929). Geochemische Migration der Elemente, Halle, 1930. Законы эволюции и химии земной коры («Природа», 3, с. 217, 1930). Геохимические проблемы Союза («Тр. СОПС АН СССР», II, 1931). Геохимия дуги Хибинских тундр («Докл. Акад. наук», А., 367, 1931). О новой закономерности гранитных пегматитов (там же, 115, 1931). К геохимии золота (там же, 193). Геохимические проблемы Сибири, М.-Л., 1931. Ueber d. geochem. genetische Klassifikation d. Granitpegmatite («Min. Petr. Mitt.», 41, S. 64, 1931). Geochem. Diagram («N.J. f. mineralogies», 64, 663, 1931). Zur Geochemie d. Granitpegmatite («Min. Petr. Mitt.», 41, 200, (1931). Пегматиты, их изучение и практическое значение, I, Л., 1931, 2-е изд., 1932. Периодический закон химических элементов («Докл. АН СССР», 261, 1932. Сравнительные очерки геохимии Хибинского и Монча комплексов (там же, 133). Перспективы распространения полезных ископаемых территории Союза, Л., 1932. Геохимия, т. I–IV, 1934–1939.

58. Работы *Я.В. Самойлова*: Месторождения тяжелого шпата Костромской губернии («Изв. Акад. наук», 1910). О сульфате бария в теле животных. К минералогии фосфорных месторождений («Труды Ком. иссл. фосф.», 1911–1914). О распространении оксфордско-секванских ба-

ритов («Изв. Акад. наук», 1912). К вопросу о генезисе некоторых минералов осадочн. пород («Материалы познания строения России», 1913). Palaeophysiology («Miner. Magazine», 1917). К вопросу о перемещении кремнезема («Записки геол. отд. Общ. любит. ест.», 1917). Биолиты как орудие постижения жизни прежних геол. эпох («Природа», 1921). Химический состав цехштейн. моря («Изв. Акад. наук», 1921). Железо-марганцевые желваки со дна Черн., Балт. и Барнец. морей (с А. Титовым, «Труды геол. и минер. муз. Акад. наук», 1922). Palaeophysiology und ihre Geolog. Bedeutung («Zeitschr. Geol. Ges.», 1922). Очередные работы в обл. изуч. осадочных пород («Тр. Инст. прикл. минералогии», 1923). Эволюция минер. состава скелетов орган. Изучение известняков с палеофизиолог. точки зрения («Изв. Моск. отд. Геол. ком.», I, 1923). Задача изучения соврем. осадков морского дна («Почвоведение», 1924). Минерал. состав скелетов беспозвон. Барнец. и Карск. морей (с К.Ф. Терентьевой, «Тр. Инст. прикл. минералогии», 1924). Les biolithes («Comp. Rendus du Congrès Géolog. Intern.», 1924). Отложения кремнезема органогенного происхождения – кремнеземные биолиты (с Е.В. Рожковой, «Тр. Инст. прикл. минералогии», 1925). О сероводороде и каменноугольных известняках Донецк. бассейна (с В. Зильберминцем. «Тр. Исследов. Инст. минер. и петрогр.», I, 1925). Биолиты, Л., 1929 (Сборник статей с биографией и указателем литературы).

59. В. Вернадский. Очерки и речи, I, с. 59 и сл., 1922.

60. Главные работы Де Лонэ: *Traité de gîtes metallifères*, I–III, P., 1913. *La géologie et les richesses mineral.*, P., 1911. «*La science géologique*», 2éd., P., 1912.

61. А. Stelzener und A. Bergeat. *Die Erzlagertstätten*, I–II, 1904–1906. А. Bergeat, ученик А. Штельцнера, обработал материал и развил идеи талантливого исследователя А. Штельцнера, что Штельцнеру помешала сделать смерть.

62. Из многочисленных работ И. Фохта можно отметить: *Gesätze d. Mineralbildung in Schmelzen* («Archiv f. Mat. Nat.», 13–14, 1889–1890). *Studier over Slager* («Bih. Acad. Stockholm. G.», 1884). *Die Silicatschmelzlösungen* («Vidensk. Selsk. Skrifter Christ.», 1903–1904). *Die Sulfidsilikatlösung* (там же, 1918). *Beitr. z. genet. Classific. d. durch magmat. differ. u. durch pneumatol. entst. Erzforkom.* («Zeitschr. f. prakt. Geol.», 1894–1895). *Norske Erstforekomster*. Kr., 1884. *The physical chemistry of the magmat. differ. of ign. rocks I–III*, Chr., 1924–1929. *Problems of the geology of ore deposits* («Trans. Amer. Instit. Miner. Eng.», 1901). Cp. «*Zeitschr. f. prakt. Geol.*», 225, 1898; 10, 1899; 223, 1906.

63. C. van Hise. *A treatise on metamorphism*, W., 1904.

64. V. Lindgren. *Mineral deposits*, L., 1933.

65. Ср. мои статьи: «Природа», 1928, с. 25 и сл., «Наука и техника СССР в первое десятилетие», изд. «Работник просвещения», Л., 1927.

66. В. Бреггер (родился в 1851 г.), ученик Т. Чьерульфа (Т. Kjerulf, 1825–1888), несмотря на свои 83 года, неуклонно и плодотворно работает до сих пор. Из его многочисленных превосходных работ в данном аспекте имеют особое значение: *W. Brögger. Eruptive Gesteine d. Kristiania gebeit* («Vidensk. selsk. Skrifter.», 1894–1897). *Die Mineralien der Sienitpergmatitgänge der Südnor – wegischen Augit und Nephelinsienite*, L., 1890 («*Zeitschr. f. Crystal.*», 16, весь том: основное сочинение, сохранившее свое значение до сих пор). *Die Mineralien d. Südnorwegischen Granit – pegmatitgänge*, I. Chr., 1906, II, Chr., 1922 («*Vedensk. Selsk skrifter*»). *Die Eruptivgesteine d. Kristianiagebiet*, I, 1894, O–IV, Kr., 1921.

67. Из многочисленных работ В. Гольдшмидта надо отметить: *Kontaktmetamorphosen in Kristianiagebiet* («Vidensk. Selsk. Skrifter», Chr., 1911). *Der Stoffwechsel d. Erde* («*Electrochem. Zeitschr.*», 28, 1922). *Geochem. Verteilungsgesätze d. chem. Elem.*, I–VIII («Vidensk. Selsk. Skrifter», Chr., 1922–1938) (основная работа). *Ueber. r. Raumerfüllung d. Atome (Ionen) in Krystallen und über d. Wesen. d. Lithosphäre* («N.Y.f. Min», B., B. 57, A., L., 1928). *Ueber. Atomabstände in Metallen* («*Z. physik. Ch.*», 133, L., 1928). *Krystallchemie und Roentgenforschung* («*Ergebr. d. techn. Roentgen-kunde*», 2, 1931). *Krystallkemi*, St., 1929 («*Kosmos*», 7). *Krystallchemie* («*Fortschr. d. Miner.*», 15, 1931). *Elemente und Minerale pegmat. Gesteine* («*Nachr. Ges. Gött.*», 1930). *Krystallstricture and chemical. constitution* («*Trans. Faraday Soc.*», 25, 1929). О геохимии германия (с C. Peters, «*Nachr. Ges. Gött.*», 1930, 1931, 1933, «*Zeitschr. physik. Chem.*», 146, 1930), галлия (с C. Peters. «*Nachr. Ges. Gött.*», 1931), скандия (там же), бора (там же, 1932). *Geochem. Betrachtungen* («*Fortschr. d. Miner.*», 17, 37, 1932). *Zur Geochemie der Edelmetalle* (с C. Peters «*Nachr. Ges. Gött.*», 377, 1932). *Die Natur – gesch. d. Eisenfamilie* («*Stahl und Eisen*», 18, 1929). *Kristallochemie u. ihre Bedeutung f.d. techn. Stoffkunde* («*Metallwirtschaft*», 173, 1928).

Zur Geochimie d. Alkalimetalle (с *H. Berman, H. Hauptmann, C. Peters*. «Nachr. Ges. Gott.», 1933). Geochimie («Handwörtl. Naturwiss.», 2, Aufl, III, 1933).

68. Об изучении геохимических проблем во Франции (и литературу) см. мое французское издание: *La Geochimie*, p. 6, P., 1924. По истории геохимии – замечания *А.Е. Ферсмана*. Химические элементы Земли и космоса, с. 151, Л., 1923. Из новых обзоров о задачах геохимии см. *V.M. Goldschmidt*. Beiträge zur Géophysik, 1926; *J. Durand*. Bulletin de la Soc. Chim. de France, 39, p. 5, P., 1926; *В. Вернадский*. О рассеянии химических элементов, Л., 1927 (отчет Акад. наук); *G. Berg u. F. Behrend*. Chemische Geologie, St., 1927; *E. Herlinger*. Fortschr. d. Min., Krystall. u. Petrogr., 12, 1927; *P. Niggli*. Fennia, 50, № 1, 1928 («Sederholm. – Festband»); *А. Ферсман*. «Научное слово», № 6–7, М., 1928; *А. Ферсман*, Геохимия, I. Л., 1934. Его я не мог здесь использовать.

69. «Труды Биогеохим. лаборатории Академии наук», I–IX, 1949. Ср. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

69а. *В. Вернадский*. Геохимия в Союзе («Наука и техника СССР», 1917–1927, I, с. 247, М., 1927).

70. *W. Harkins*. «Nature», 1933.

71. Ср. астрономические соображения: *J. Jenas*. «Nature», 118, p. 33, L., 1926 (Append.); *L. de Launay*. «C.R.», 183, p. 1318, P., 1926; *R. Swinne*. Mitteilungen d. Zentral. Siemens und Halske, 10, B., S. 14, 1931.

72. Я принял во внимание критическую сводку О. Гана (*O. Hahn*. «Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.», 66, S. 3 и сл., В., 1933) и общепринятые изотопы радиоактивного распада U-Th-Ac.

73. Может быть, больше 1000 км (северное сияние).

74. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, с. 121, 740, П., 1908–1914.

75. В этой таблице положение химических элементов, начиная с IV декады, может значительно измениться по мере лучшего изучения земной коры. Все изменения до сих пор в подавляющем большинстве случаев приводили к увеличению принятой массы элементов. Для декад IV–XIII мы имеем положения элементов минимальные, а не максимальные. Редкие земли, бериллий и галлий, вероятно, сильно поднимутся. Галлий – если подтвердится окончательно его постоянное нахождение с алюминием, – должен быть перенесен в VII, может быть даже VI декаду. Ср. *J. Bardet et A. Tschakirian*. Traité de chimie minér publ. par J. Pascal, 1, P., p. 437, 1932.

76. *W. Phillips*. An Elementary introduction to the knowledge of Minerals, 2 ed., P. XLIX, LX, LXXII, LXXIX, LXXXII, L., 1819 (1-е издание в 1815 г.). *W. Phillips*. Outlines of gelology, p. 40, L., 1826.

77. *J. Phillips*. A guide to geology, 3ed., p. 8, L., 1836.

78. *H. de la Bèche*. Researches in theoretical geology, p. 7, L., 1834.

79. *Elie de Beaumont*. «Bull. d. la Soc. Geol. d. France» (2), 4, p. 1251, P., 1846.

80. *A. Daubrèe*. «Bull. de la Cos. Geol. de France» (2), 28, p. 332, P., 1871.

81. *F. Clarke*. «Bull. of philos. Soc. of Washington», p., 131, W., 1889; Data of Geochemistry, 5-th ed., P. 22 и сл., W., 1924; *F. Clarice a. H. Washington*. «Proceedings of national. Acad. of Sc.», 8, p. 110, W., 1922; *F. Clarke a. H. Washington*. The Chemistry of the Earth's crust, W., 1924 («Prof. Paper U.S. Geol. Survey»).

82. *J.H. Vogt*. «Zeitschr. f. prakt. Geol.» В., S. 225 и сл., 1898, S. 10, 1899, S. 223, 1903.

83. Более новые исчисления см. *А. Ферсман*. Хим. элементы Земли и космоса, П., 1923 (принимает во внимание изотопы); «Научное слово», № 6–7, 1928; *В. Вернадский*, История минералов земной коры, I, с. 41, III, Л., 1925–1927. Новые исчисления Кларка и Вашингтона (1924) здесь приняты во внимание, поскольку это казалось правильным; замечания см. там же, с. III–IV; ср. *G. Berg u. F. Behrendt*. Chem. Geologie, 1927; *P. Niggli*, Fennia, 50, 6, W. Hells., 1928; *J. u. W. Noddack*. Die Naturwissenschaften, 18. S. 758–759. В., 1930. В последнее время начинают собираться точные данные для отдельных элементов – так, см. для Be, B, Sc, Ge, Ga – работы В. Гольдшмидта и его сотрудников (прим. 67), для Be – *H. Washington*. «Amer. Mineral.», 16, 41, 1931; для Nb, Ta – *G. Hevesy, E. Alexander u. K. Würstlin*. «Zeit. f. anorg. Ch.», 194, S. 316, 1930; для Pb – *G. Hevesy*. «Fortschr. d. Mineral.», 6, 147, В., 1932.

84. *G. Oddo*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 87, 266, 1914. «Gas. Chim. Ital.», 63, K., 1933, 355 и сл.

85. *W. Harkins*. «J. of Americ. Chem. Soc.», 39, 859, ib., 41, 1920; «Philosoph. Magazine», 42, 386, 1921.

86. Об этом см. *A. Paneth u. J. Hevesy*. Lehrbuch d. Radioactivit., 2 Aufl., 107, 177, L., 1931 (считают доказанным). Ср. указания на разные правильности в связи с периодической системой и со строением ядра: *F. Aston*. «Nature», p. 293, L., 1924; *E. Rutherford*. «Philos. Magazine», 4, 22, 1927; *Sonder*. «Zeitschr. f. Kryst.», 57, S. 611, L., 1923; *P. Niggli*. Fennia, 50, № 6, H., 1928; *A. Ферсман*. «Научное слово», М., 1930. Как в указанных раньше работах Гаркина, так и в этих исканиях вопрос распространения элементов связывается с их строением из протонов и т.п. Область этих явлений, в таком ее аспекте, оставлена мною здесь в стороне, так как точных данных для суждения еще не достаточно.

87. *В. Вернадский*. Биосфера. Л., 1926.

88. *В. Вернадский*. Об изучении космической пыли. «Мироведение», № 5, с. 34, 1932.

89. *V.M. Goldschmidt*. «Neues Jahrbuch f. Miner.», Beil. B., 57, Abt. A., p. 1128, L., 1928.

90. *В. Вернадский*. Биосфера, с. 19, Л., 1926.

91. Я оставляю в стороне – ввиду малой исследованности – рассмотрение очень общего свойства химических элементов – их изотопических смесей, т.е. сложного их атомного состава. В тех крупных делениях, которые мною здесь выводятся, мне кажется, это можно сделать безопасно.

92. Классификация была впервые напечатана в журнале «Природа» 3–5, с. 31 и сл., 1922.

93. Количество редких земель, вероятно, должно быть значительно увеличено. В табл. 2 возможно, что церий и лантан передвинуты на одну декаду. Новейшее обсуждение этого вопроса см. *J. u W. Noddack* «Die Naturwissenschaften», 18, S. 759, 1930, они дают $7,5 \cdot 10^{-3}\%$.

94. *C. Moureu*. «J. de Chim. physique», 11, p. 139, P., 1913.

95. Недавно фон Гевеши указал на выделение α -частиц атомами самария (*Я. Hevesy u. Pahl*. «Nature», 1932, 1933. Для бериллия см. *Lange a. Raitt*. «Physic. Review», 43, p. 585, 1933; *Rayleigh*. «Nature», 131, p. 724, 1933).

96. О гидратах Kr, Ar, Xe ср. *G. Tammann u. G. Krige*. «Z. anorg. Chem.», 146, 17, 1925. Общую сводку о соединениях благородных газов см. *C. Lapp*. «Revue génér. des Sc.», 37, 305, 1927; *F. Struwe, R. Johow u. E. Prietsch*. Gmelin's Hdb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., 1, S. 225, L. 1926; *J. Mellor*. «Treat. on anorg. chem.», 7, 941, L., 1927.

97. *В. Хлопин*. «Докл. Акад. наук», 1931; *Его же*. Природные газы, II, Л., 1932, с. 61 и сл.; *Б.А. Никитин*. Исследования по химии инертных газов, «Докл. Акад. наук», 24–564, 25–567, 1939.

98. О понятии структуры (организованности) биосферы см. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934, с. 12.

99. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, с. 232, 262, П., 1908–1914.

100. *В. Вернадский*. Там же, с. 231, 1914.

101. Например, *J. Priestley*. Experiments and ofservations of different kinds of air, 1, 2ed. p. 268–269, L., 1775. О значении Лавуазье см. *J. Dumas*. Leçons sur la philos. chimique, p. 183, 190; P., 1887; Leçons de la chimie, p. 292, P., 1860 («Soc. Chim. de Paris»).

102. *J. Pringle*. Discource on the different kinds of air, p. 24–25, L., 1779.

103. *J. Dumas et J. Boussingault*. Essai de statique chimique des êtres organisée, 3ed., P., 1884.

104. *C. Buschhof*. Lehrbuch der chem. und physische Geologie, I–II, Br., 1847–1855, 2 Aufl., 1863–1871; Populäre Briefe, 1–11, Br., 1848–1849; *J. von Liebig*. Chem. Briefe, Br., 1844, 6 Aufl., 1877; *C. Mohr*. Geschichte d. Erde, L., 1866, 2 Aufl., 1875. О циклических процессах химических элементов в земной коре см. *A. Lotka*. Elements of physical biology, p. 180 и сл., Bait., 1925. Их ясно понимал еще раньше *Е. Снядецкий*.

105. Новейшая сводка у *J. Bardet et A. Tschakirian*. Traité de chimie miner. Publ. par *J. Pascal*. 1, p. 436, P., 1932. О слюдах доклад *С.А. Боровика* в Ломоносовском институте Акад. наук в 1933 г.

106. См. *В. Вернадский*. «Природа», П., с. 30–39, 1922. Отдельные атомы могут обладать движением и как бы дистиллировать в космическое пространство. Если такой процесс действительно происходит, то, может быть, нечетные атомы будут в действительности преобладать в космическом пространстве, и преобладание в космосе четных атомов может оказаться кажущимся. Интересно отметить в связи с этим сходство химического состава поверхностных областей Земли, Солнца и звезд. *В. Вернадский*. Биосфера, 1926, 13.

107. *G. von Hevesy u. Pahl*. «Nature», 130, 4, 1932, 131, 1933; *F. Joliot*. «C.R.», 196, 1933; *Lange and Raitt*. «Physic. Review», 43, 585, 1933; *Rayleigh*. «Nature», 131, 124, L., 1933. Любопытное совпадение, указывающее на состояние нашей научной мысли. Я изложил в ноябре

1932 г. на I Всесоюзной конференции по радиоактивности соображения – с точки зрения радиоактивности – заставляющие обратить внимание на эту группу. Работа Гевеши и Паля появилась в декабре 1933 г.

108. Лантан – № 57 – иногда отделяется, с теоретической точки зрения, от этой группы. См. *A. Dauvillier et L. de Broglie*. «C.R. de l'Acad. d. Sc.», 173, p. 617, P., 1921 («J. Phys. et Radium», 5, p. 17, P., 1924). Это отделение лантана имеет выражение и в периодической системе Д.И. Менделеева, так как кроме La и Ge, для других редкоземельных элементов в ней нет места, и приходится, если учитывать вертикальные и горизонтальные ряды таблицы, помещать все элементы редких земель в клетку церия.

109. *R. Vogel*. «Zeitschr. f. allgem und anorg. Ch.», 102, 178, L., 1918.

110. Ортиты очень быстро истираются и этим путем исчезают. Возможно образование ими каких-то быстро исчезающих вадозных минералов. См. *Н.К. Лещенко*. «Наука и техника», 2–3, Од., 1925. Более поздний доклад (предсмертный) на минералогическом совещании в Ленинграде в 1927 г. Явление требует изучения. Если наблюдение Лещенко подтвердится, это будет первое указание на участие элементов редких земель в природных водных растворах. Ср. *M. Stuart*. «Rec. Geol. Survey India», 5, 157, 1920.

111. О «геологически вечном» см. *В. Вернадский*. «Miner. und Petrogr. Mitt.», 44, P. 173, 1933.

112. Я назвал их так в 1921 г. в цикле лекций по геохимии, прочитанных мною в Российской Академии наук. См. *В. Вернадский*. Биосфера, с. 83, Л., 1926.

113. *В. Вернадский*. Биосфера, Л., 1926, с. 83.

114. Изучение рассеяния химических элементов, его законов и свойств систем, которые они образуют, едва затронуто. Обыкновенно не изучают рассеяния ни в минералогии, ни в химии; их не отличают от механических смесей и от разведенных твердых растворов. В моей речи о паразенитизме химических элементов, произнесенной на съезде русских натуралистов в Москве в 1910 г., я выделил их как особые химические системы, микрокосмические смеси. Переиздание этой речи см. *В. Вернадский*. Очерки и речи, I, с. 78, 1922. Ср. мои статьи: Материалы для спектроскопии земной коры, I, «Изв. Акад. наук», с. 996, П., 1914. О радиоактивных химических элементах в земной коре, «Практическая медицина», 10–11, с. 160, 1915. О рассеянии химических элементов, Л., 1927. Часть рассеянных атомов, вероятно, улавливается при затвердевании и попадает в кристаллические решетки. Ср. работы В.Г. Хлопина и его сотрудников для радия, 1924 г. Общие сводки – *В. Хлопин* (с *А. Полесицким*, *А. Ратнером* и *П. Толмачевым*). «Ber. d. deutsch. Chem. Ges.», 64, S. 2653 и сл. В., 1931; *R. Pohl*. «Naturwissenschaften», 16, 484, В., 1928.

115. Очевидно, речь идет только о йоде и броме, входящих в химическую формулу минерала – в растворитель изоморфной смеси или в один из господствующих ее компонентов.

116. Иодистые соединения рутиты выброшены из списка минералов в новейшей сводке минералов Э. Дана и Форда (см. *E. Dana and W. Ford*. A textbook of mineralogy, 4 ed., 4, 1932). Мне кажется, это мнение ошибочно. Формулы симбита и токорналита неточны, но существование иодистой рутиты в природе мне представляется установленным. См. *J. Domeyko*. Mineralogjia, II, p. 432, Sant. d. Chili, 1897.

117. *A. Hayes*. «J. of natural history», 3, p. 279, Bost., 1840–1841; *J. Blake*. «Amer. J. of Sci.», 44, p. 6, 1843; *A. Hayes*, ib., 47, 215, 1844. А Гайес думает, что он нашел в селитряных месторождения Тарапаки новый иодат натрия и хлороиодат магния. Его доказательства не вполне убедительны. Требуется проверка новыми методами.

118. Возможно, что существует иодно-свинцовая руда, которая по формуле близка $2\text{Pb}(\text{Cl}, \text{I})_2 \cdot \text{PbO}$. См. *J. Domeyko*. Mineralogjia II, Sant., d. Ch., 1897. Об эфioresценциях сернокислого церия (из монацитов) см. *Stuart*. «Rec. geol. Survey India», 11, p. 156, C., 1920.

119. *A. Dietze*. «Zeitschr. f. Krystall.», 19, S. 447, 1891; *R. Penrose*. «J. of Geol.», 18, p. 19, 1910.

120. Иод, добываемый из селитры, достигает 70% мировой добычи иода, однако его добывают (с 1872 г.) в среднем не более как из 10% содержащей его руды. *A. Ranc*. «Revue scient.», p. 208, P., 1920. В 1916 г. добыто было приблизительно 1300 т. И геология и минералогия селитряных месторождений изучены плохо. См. лит. у *W. Roman*. «Gmelin's Handbuch der anorg. Ch.», 8, 1, S. 28, В., 1931.

121. *A. Moesia*. Ueb. das Vorkommen d. Brom – Chlor – und Iodsilberverbindungen in der Natur. Marb., S. 42, 1870; *J. Burgess*. «Econ. Geol.», 6, p. 12, 1911; 12, p. 589, 1917; *A. Knopf*, ib.,

13, p. 622, 1908. Обычно иодистые соединения в небольшом количестве попадают из поверхностных вод. Образование этих иодинов очевидным образом не имеет значения в их общей истории.

122. *A. Chatin*. «J. de chim. et de pharm.», 3, 17, p. 419, P., 1850; 18, p. 241, P., 1850; *A. Gautier*. «C.R.», 129, p. 1905, P., 1889; *Bourcet*. De l'iode dans l'organisme, P., 1900. Всеобщность в организмах – во всех их частях – от $8,5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-7}\%$ иода доказана в последнее время многочисленными измерениями Т. Фелленберга и его помощников. *T. von Fellenberg*. Unters. lib. das Vorkommen von Iod in der Natur, «Biochem. Zeitschr.», 139, 1927, 116, 413, 152, 129, B., 1924; *T. von Fellenberg*. Das Vorkommen der Kroislau f. u. der Stoffwechsel des Iods. Ergebniss, d. Physiol., 25, 1926; *T. v. Fellenberg und G. Lunde*. «Norsk Geolog. Tidskrift», 9, 60, 1926; *G. Lunde und T. v. Fellenberg*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 165, 225, 1927; *W. Benson and C. Carter*. «Am. J. Sci.», 5, 14, 1927; *E. Wilke-Dorfurt*. «Lieb. Ann.», 453, 1927; *C. Lunde, Gerland*. «Beitr. Z. Geophysik», XII, 413, 1927; *G. Lunde*. «Tidskrift f. Kjemi», 7, Oslo, 1927; *G. Lunde*. Iodets biokemi og kretslop in naturen, «Norges Apoteker Tidskrift», 1928; *W. Roman*. «Die Naturwissenschaften», 18, S. 792, B., 1930; *J. Stoklasa*. «Zeitschr. f. angew. Ch.», 40, 20, 1927; *C. Oppenheimer*. Iod als Bioelement, «Chemik. Zeitung», S. 925, B., 1929; *K. Closs*. Ueb. d. Vorkommen des Iodes im Meer und in Meeresorganismen. Oslo, 1931; *S. Miholii*. Rad XI god. skupa Yougoslav. Medic. Drujstva, 1929; *W. Roman*. «Gmelin's Handb. anorg. Ch.», 8, B., 1931; *K. Scharrer*. Chemie und Biochemie d. Iods, 1928; *J. Reith*. De micro iodum bepaling in Natuurlijke Grondstoffen, Utr., 1929.

123. См. об истории открытия иода *C. Matignon*. «Revue scient.», 9, 20, p. 744, P., 1913; *L. Toraude*. B. Courtois et la découverte de l'iode, P., 1921.

124. *A. Gautier*. «C.R.», 128, 1078, P., 1899; 129, p. 9, P., 1899. В верхних слоях, кроме организмов, иод находится и в сложных органических соединениях, богатых N, Мп и Р.А. Готье считает, что они находятся в состоянии раствора. Возможно, что это организмы, остатки которых прошли через фильтры. Содержащие иод тела, несомненно, биогенные. *A. Chatin*. «Annuaire de la société météorol. de France», 7, Sep., p. 35, P., 1859; *T. Fellenberg*. «Bioch. Zeitschrift», 152, S. 145 и сл., 170, 1924; *A. Gautier*. «C.R.», 128, S. 647, 166, P., 1899; 132, 1, 1901.

125. *S. Miholič*. «Glasnik chem. drustva Jugoslav.», 3, p. 47, B., 1932. *Его же*. Jubiläums-festschrift 50 Jahre Slatina Radenci, Mar. s.a., p. 15; *Его же*. Rad XI God. skupa Jugoslav. likarsk. drustva, p. 75, B., 1929; *А.П. Виноградов*. Происхождение иода и брома в нефтеносных водах, «Докл. Акад. наук», 1, 4, 1934; «Тр. Биогеохим. лаборатории», 5, с. 19, 1939.

126. О возможной радиоактивности иода и брома см. *H. Herzfinkel*. «Die Naturwissenschaften», S. 51, B., 1929; *Л.С. Селиванов*. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома, «Тр. Биогеохим. лаборатории», 8, с. 5–72, 1946.

127. *В. Вернадский*. О рассеянии химических элементов, Избр. соч., т. I, с. 528, 1954; *Его же*. История природных вод, I, с. 109, Л., 1933.

128. Форма такого нахождения иода остается неясной. А. Шатен принимал существование эманаций – рассеянных паров иода – в атмосфере. А. Готье доказывал, что наши современные методы позволяют находить в ней иод лишь в нерастворимых соединениях, вероятно органических (иод в живом веществе). Однако существуют явления, где свободный иод несомненно проникает в окружающую среду и между прочим в атмосферу. Так, в подобном состоянии он находится в термах (*W. Skey*. «Trans. of New Zeal. Inst.», 10, p. 445, W., 1877; *J. Wanklin*. «Chem. New.», 54, p. 300, L., 1886), выделяется некоторыми водорослями при жизни или после их разложения (*М. Голенкин*. «Bull. de la société des Natur. de Moscou», 8, M., p. 258, 1894; *H. Kyllin*. «Archiv f. Botanik», 14, 5, S. 2, 1915. Ср. *В. Вернадский*. Опыт описат. минералогии, с. 160, 743, П., 1908–1914, Pass. *T.v. Fellenberg*. «Bioch. Centrblat», 152, S. 167, B., 1924). Иод находится в виде органического соединения очень лабильного, чрезвычайно легко его выделяющего. *M. Freundler*. Rech. sur la variation de l'iode chez les algues marines., p. 6, P. 1923. О большом выделении иода живыми водорослями (например, *Laminaria flexicaubi* и др.) см. *P. Dangeart*. «C.R.», 186, 872, 1372, 1928. Ср. *C. Sauvageau*. ib., 181, 871, P., 1925.

129. См. обзор и литературу *O. v. Deincs*. «Gmelin's Handb. d. anorgan. Ch.», S. 3–31 (лит.), B., 1931.

130. *T. Harnack*. «Zeitschr. f. physiol. Ch.», 24, 418, 1898 (иодоспонгин); *F. Hundeshagen* («Zeitschr. f. angew. Chem.», S. 473, B., 1895) и в неполных анализах отмечает для *Aplinisinidae* и *Spongidae* тропических стран до 14% иода.

131. *E. Wilke-Dorfurt*. «Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.», 186, 163, 1930.

132. E. Wilke-Dörfurt. «Lieb. Ann.», 453, 297, 1927; G. Lunde und T. v. Fellenberg. «Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.», 165, 245, 1927; E. Ehmman. «Chemie d. Erde», VI, J. S. 350, 1930.
133. В. Вернадский. Биосфера, Л., 1926; *Его же*. Биогеохимические проблемы, 1, Л., 1934.
134. Cl. Bernard. Leçons sur les phénom. de la Vie, 1, p. 67 и сл., P., 1878; К. Тимирязев. Солнце, жизнь и хлорофилл, Сборник статей, Л. – М., 1923.
135. J. Moreau. Oeuvres de F. Vicq d'Azyr, 1, 41, P., 1805; Cf. F. Vicq d'Azyr. I.c., IV, p. 13, 81, 299, 302, 308, P., 1805; II, p. 29, P., 1805.
136. G. Guvier. Le règne animal distribué d'après son organisation, 1, p. 12–13, P., 1817; Cf. G. Cuvier. Rapport histor. sur les progrès des sciences nat. depuis 1789 et sur leur état actuel, 1808, nouv. éd., p. 182–183, P., 1827. Cp. E. Russel. Form and function, p. 33, L., 1916.
137. F. Houssay. La morphologie dynamique, p. 11, P., 1910; *Его же*. Force et cause, p. 28, 183, 190, P., 1920. О Ф. Гуссе (1860–1920) и его идеях см. G. Matisse. Le mouvement scientifique contemp. en France, 1, p. 60, P., 1921; G. Bohn. Le mouve – ment biol. en Europe, p. 121. P., 1921; L. Bounoure. «Isis», 7, p. 433, Br., 1925.
138. J.S. Haldane. The philos. basis of life, pp. 14, 31, L., 1931 (указ. другие свои работы). Хальдан ясно отличал представление о жизни от представления (и изучения) организма; им он пользуется при толковании опытов биологии и проявления организма в среде (i. c., 154). Такое представление о жизни отвечает понятию живого вещества в геохимии.
139. В. Вернадский. Проблема времени в современной науке, «Изв. Акад. наук», 1932. С. 527.
140. Об этих идеях Ньютона см. J. Bioch. «Isis», 1, p. 409, Br., 1913.
141. О Кулоне (C. Coulomb, 1736–1806) см. Delambre, «Mémoires de l'Inst.», 7, I, P., 1806; Hist. de la classe, p. 206. Раньше Кулона эту правильность нашел Пристлей (H. Peacock. J. Priestley, p. 21, L., 1919).
142. Очень ярко выступают эти идеи в представлениях некоторых химиков до Лавуазье, например, во французской литературе XVIII в. развивал их Г. Венель (1723–1775) в любопытном историческом введении к «Encyclopédie méthod. Chimie». Он указывает на книгу Сенака (1723); сам Венель – видная фигура в кругу энциклопедистов – ничего не представлял собой как химик. Cp. E. Block. «Isis», VIII, p., 126 и сл. (лит.), Вг., 1927. Для понимания растворов см. П. Вальден. Теория растворов в их теоретич. последоват., перевод Я. Страхова под ред. М. Блоха, с. 29, 31 и сл., 199, II., 1921.
143. Несколько данных об этом см. J. Men. A history of Europ. thought in XIX cent., I, p. 343, 354, L., 1904. Но история этих идей, связанная со всеобщим тяготением и с динамическими представлениями в биологических науках, очень мало известна. «Органические молекулы» Бюффона входят в рамки этих идей.
144. T. Brandt. «Recue il des actes de l'Acad. d. Sc. de Saint – Petersbourg», p. 113, Pet., 1832.
145. C. Wolf. Von d. eigenthiiml. und wesentl. Kraft d. vegetabl. sowohl auch der animal. Substanz als Erlauterung zu zwei Preisschriften lib d. Nutritionskraft, Pet., 1789.
146. J. Sniadecki. Teorya jestesw. organiczn, 1, S. 210, W., 1804. Это замечательное произведение по глубине мысли и последовательности. Оно сохраняет интерес до наших дней. Снядецкий не «натурфилософ» (там же, p. 97, 119). Его труд (не кончен: вышло 2 тома) был составлен между 1792 и 1804 гг. J. Sniadecki. I.e., I, p. 1–3, 104. Труд Снядецкого был переиздан (без изменений) в 1838, 1861 и 1905 гг. Из многочисленной литературы о Снядецком см. J. Wrzosek J. Sniadecki, I–II, 1910 (библиография II, 339).
147. Критика аналогичных идей: G. Guvier. «Mémoires de la classe des sc. mat. et phys. de l'inst. Nat. de France», 7, P., 1806. Histoire de la classe, p. 76. Пытался прилагать их к объяснению жизни Сен-Симона.
148. Мы находим бессознательный возврат к этим идеям и в биологии, например, у Ф. Гуссе, когда он говорит в 1915 г.: «Аппетит есть в сущности родство» (F. Houssay. Force et cause, p. 179, P., 1920).
149. По расчетам Аррениуса (S. Arrenius. Lehrbuch der cosm. Physik., II, S. 475, L., 1903), $1,19 \cdot 10^{15}$ т. Это число мне кажется минимальным. Принимая количество угольной кислоты по Кроггу (A. Krogh. Meddelelser ot Grenland, 26, p. 416, K., 1904) как $2,4 \cdot 10^{12}$ т получим для кислорода $2,1 \cdot 10^{15}$ т; это скорее максимум.

150. Принимая в среднем 6 см^3 в литре для свободного кислорода в морской воде (уд. вес 1,027, количество $1,4 \cdot 10^{18}$ т, вес 1 л O_2 (газообраз.) 1,42892 г), Стевенсон (*J. Stevenson*. «Philos. Magaz.», 5, 1, p. 430, L, 1900) считал это количество приблизительно равным атмосферному.
151. *W. Halbfass*. Das Wasser im Wirtschaftsleben der Menschen, «Fr. a. M.», p. 6, 1911, Urania, VI, 1, Wien, 1913 (по автореферату см. «Intern. Revue f. Ges. Hydrobiol.», 6, 553, L., 1913–1914).
152. См. также *G. Stoney*. «Philos. Magaz.», 5, 47, p. 566, L, m 1899.
153. *В. Вернадский*. Опыт описат. минералогии, 1, 624, П., 1914.
154. *E. Allen*. «J. of Franklin Inst.», 193, p. 62, 1922.
155. *T. Jaggard*. «Americ. J. of Sci.», 4, 44, 1917; *A. Day*. Some causes of volcanic activity, Phil., 1924 (Franklin Inst.). Накапливание лавы на земной поверхности было известно уже Дэви, но это явление ложно объяснялось им.
156. Мне кажется, что действие «растворенного» хлорофилла, указываемого в некоторых организмах, недостаточно экспериментально изучено.
157. *Th. de Saussure*. Recherches sur la végétation, pass., P., 1804.
158. *В. Вернадский*. Опыт описат. минералог., I, с. 649 и сл., 1914.
159. *В. Вернадский*. Там же, I, с. 636 и сл., 1914.
160. Возможно, что происходит слабое развитие свободного кислорода, которое в настоящее время не может быть учтено количественно и которое не связано ни с какими биохимическими процессами. Это можно было ожидать для глубоких слоев метаморфических земных оболочек. Ср. *В. Вернадский*. Опыт описат. минералог., I, с. 650–651, 1914. Ср. *C. и M. Schlumberger*. «C.R.», 174, p. 479, 1922. Эти явления следует наблюдать в связи с исследованием содержания газа в минеральных источниках и массивных породах. О нахождении свободного кислорода, не связанного с воздухом, в некоторых таких газах см. *C. Mouren*. «J. Chem. Soc. London», L., 1923.
161. *В. Вернадский*. История природных вод, I, Л., с. 165, 1933; *Его же*. Проблемы биогеохимии, I, Д., 1934.
162. Об этом понятии см. *В. Вернадский*. О классификации природных газов, «Природные газы», 2, Д., 1931, с. 12; *Его же*. История природн. вод, I, с. 30, 1933.
163. *В. Вернадский*. Там же.
164. Об истории свободного кислорода в земной коре см. *В. Вернадский*. Там же, с. 600 и сл., 772, 780. История минералов земной коры, I, вып. 2, с. 223, Л., 1927.
165. *G. Carruthers*. «Nature», 41, p. 153, L., 1890.
166. Г. Карруттерс дает 24 420 билл. индивидуумов ($2,4 \cdot 10^{12}$) и «weight of mass 42 580 millions of tons» Если взять «billions» в смысле миллиона миллионов, то получится полное соответствие.
167. *В. Вернадский*, там же, L., с. 139.
168. *Д. Шарп*. Насекомые, перев. с прим. Н.И. Кузнецова, с. 17, П., 1910.
169. *В. Вернадский*. Изучение явлений жизни и новая физика. «Изв. Акад. наук», № 3, с. 427, 1931; Об условиях появления жизни на земле, там же, № 5, с. 639; Проблемы биогеохимии, I, Д., 1934.
170. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, II, М.–Л., 1939.
171. *R. Hesse*. «Sitz. Preuss. Acad., d. Wiss.», B., 1929. См. «Die Naturwissenschaften», 32, S. 641, 1931.
172. *Van Tieghem*. Traité de botan., Ed. Constantin., 12, p. 633, P., 1918. Проф. Н.И. Кузнецов (1922) насчитал всего 155 000.
173. В моей работе над природными водами (История природных вод, I, Л., 1933) я указал на существование многочисленных видов природных вод, которые не принимались во внимание минералогами. Около 525 из них известны и могут быть учтены. Они входят в число 2 500, указанное в тексте. Всех видов вод, вероятно, окажется не менее 1500. Можно думать, что число всех минеральных видов в конце концов не превысит 6000.
174. Эти вопросы рассмотрены мною (1926) в более углубленной форме в моей книжке «Биосфера», Л., 1926.
175. *W. Crookes*. «Annales de Chim. et de physique», 5, 19, p. 195, P., 1880. Эта идея принадлежит Фарадею (1816).
176. В предисловии к русскому переводу работы *Мона*, Метеорология, с. X и XVI, СПб., 1876.

177. Область высоких слоев стратосферы вполне отвечает вакууму физики – физической пустоте, в котором, однако, в самых предельных случаях в каждом кубическом сантиметре заключаются десятки тысяч, если не сотни тысяч, атомов. В космическом вакууме немногие единицы атомов заключаются во многих кубических сантиметрах реального пространства-времени.

178. *E. Pollaci*. «Gaz. chim. ital.», 32, p. 83, R., 1902. Кроме 13 элементов, указанных Поллачи, нужно добавить редкие земли, найденные в каррарском мраморе проф. Косса, а также Zn, Mn, Cu, находящиеся по мнению В. Клата и П. Ленера, во всякой извести.

179. *A. Cissarz*. «Metall und Erz», 27, 316, 1930; «Zentrablatt für Mineral.», A., 425, 1929.

180. *А. Лозинский*. «Тр. Кавказского бальнеолог. института», 1927.

181. *P. Lenard und V. Klatt*. «Annalen Physik.», 3, 38, S. 100, L., 1899; U, 15, S. 665, 1904.

182. *H. Geitel*. «Handb. d. Radioactivitat», I, S. 431, L., 1920.

183. *Rouelle et d'Arcet*. Experiences faites d'après celle que M. Sage a communiquées à l'Académie Royale des Sciences le 23 Mars 1778 sur la quantité de l'or qu'on retire de la terre végétale entre autre et des cendres des végétaux, P., S. 1, 1779. Они доказали, что это количество гораздо меньше, чем думал Саж, но они нашли золото в пепле виноградных лоз во Франции.

184. *U. Hjarne*. Tentaminorum chemic in R. Laboratorio Hafn perfect., t. 11, Ed. *J. Wallerius*. S. 37–38, S., 1753 (труд, написанный в 1738 г.).

185. *Генкель, Беккер*. «все, так сказать, придерживаются мнения, что золото по большей части находится или в земле или в растениях скорее потенциально, чем как природное золото, и в особенности в очень малых количествах» (*Rouelle et d'Arcet*. I. с., p. 2, 1779). Нахождение золота в состоянии рассеяния вполне доказано работами Ф. Габера. См. *F. Haber*. «Ch. Ztg.», 50, 319, 1926; *F. Haber und Jännicke*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 147, 156, 1925; *F. Haber*. «Zeitschr. f. angew. Ch.», 302, 1927; *Его же*. «Zeitschr. u. Ges. f. Erdk.», S. 8 и сл., В., 1928. Исчисления Берга количества золота в организмах (*R. Berg*. «Bioch. Zeitschr.», 198, 424, 1928) встречают серьезные возражения Г. Бертрана (*G. Bertrand*. «C.R.», 114, 1932, p. 413).

186. *T. Thomson*. History of R. Society, p. 209, L., 1812; ср. *H. Davy*. Elements of Chemic. philos., I, p. 337, L., 1812.

187. *H. Talbot*. «Chem. News.», 3, p. 261, L., 1861 (перепечатка работы 1826 г.); ср. *G. Kirchhoff*. «Ann. d. Physik», 118, S. 97, L., 1862.

188. *G. Kirchhoff und R. Bunsen*. «Ann. d. Physik», 110, S. 169, 1859.

189. См. *В. Вернадский*. Опыт описат. минер., I, с. 218–219 (лит.), П., 1908–1914. Главным образом *E. Gueymard*. 1849–1854; *G. Lunde* и *M. Johnson*. «Zeitschr. f. anorg. Chemie», 161, 172, 1927; 167, 1928; *H. Schneiderhöhn*. Chemie d. Erde, 4, 279, 1929; *H. Schneiderhöhn und H. Morritz*. Festschrift d. Platinschmelze Siebert, 257, 1931; *W. Noddack*. «Zeitschr. f. physik. Chemie», Bodensteinfesband, 890, 1931; Ср. *О. Звягинцев*. Проблемы Урало-Кузнецкого комбината, I, с. 210 и сл., 1933.

190. *J. Forchhammer*. «Philos. Trans.», 155, p. 203, L., 1865.

191. См. *В. Вернадский*. История прир. вод, I, Л., с. 34, 1933.

192. Ср. примечание 106.

193. См. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», № 6, 1931, с. 137–152.

194. *В. Вернадский*. О рассеянии хим. элементов, Л., 1927.

195. *J. Murray*. Oceans, L., 1910.

196. *C. Claret de Fleurien*. Voyage autour du monde de M. Marchand. IV. P., An. VIII, p. 9, 1786.

197. *E. Süss*. Entstehung der Alpen, 1875, Antlitz der Erde, L., 1883–1909.

198. *F. Vicq d'Azyr*. Traite d'anat. et de physiol., I, p. 6, P., 1786.

199. *F. Ratzel*. Der Lebensraum. Tub., 1901 (Festgabe für A. Schöffle). Идея высказана им много раньше. См. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934, с. 17.

200. См. *В. Вернадский*. La Géochimie, P., 1924; первое издание этой книги – *В. Вернадский*. Биосфера, Л., 1926; 2-е франц. изд. 1929.

201. В номенклатуре нет определенности – иногда кору выветривания называют биосферой и т.д.

202. Самостоятельно к этим представлениям подходили в разных местах отдельные исследователи. Мне кажется, наиболее последовательно к ним приблизились в XIX в. – в конце – в области русского и связанных с ним – культурных центров. Как будто, впервые в печати высказал эти идеи – мимоходом – Седеггольм в Гельсингфорсе; их развивал (отрезанный от

мира в тюрьме) И.Д. Лукашевич. Независимо вырабатывалось то же представление в Москве (в XIX в.). История этих идей еще не написана и не осознана. Для истории московского центра работы см. В. Вернадский. Геохимия в Союзе, «Наука и техника СССР, 1917–1927», I, с. 244 и сл., М. – Л., 1928.

203. W. Gibbs. «The scientific papers», I, p. 553, L., 1906. Ср. интересные замечания у L. Henderson. The Order of Nature, C., (Mas.), p. 124, 1917.

204. К сожалению, этот неизбежный вывод из эмпирических данных обычно не учитывается сейчас в геохимии, так как научная мысль находится еще под властью старых космогонических идей, связанных с кантлапласовскими представлениями. Они сейчас являются анахронизмом и, вероятно, в ближайшее время исчезнут. За пределами земной коры в глубине Земли мыслима и очень высокая и очень низкая температуры. Это область гипотез и схем, только иногда и научных.

205. Можно думать, что «химический состав» – атомы – внутри планеты, в гипотетическом металлическом ядре, благодаря несомненному большому давлению и возможной (мне кажется вероятной) низкой температуре не являются нам известными атомами. Могут повторяться явления, аналогичные тем, какие наблюдаются в звездах с высокой средней плотностью.

206. В. Вернадский. Биосфера, с. 85, Л., 1926. История минералов земной коры. 1, 2, с. I и XVIII, Л., 1927.

207. О лучистой оболочке см. В. Вернадский I., с. 85, 101, 1926.

208. В. Вернадский. История прир. вод, I, с. 42 и сл., Л., 1933.

209. О стратифере см. Д. Соболев. Земля и жизнь; I, с. 9, К., 1926.

210. Это максимальное число, сейчас полученное для возраста карельских гранитов К.А. Ненадкевичем (см. А. Ферсман. «Изв. Акад. наук», 775, 1926). Нет ничего невероятного, что столько же «геологического времени» лежит ниже этого числа, т.е. придется внести поправку того же порядка, как $2 \cdot 10^9$ лет. С поправкой число К.А. Ненадкевича (для Синей Палы в Карелии) будет $1,852 \cdot 10^9$ лет. См. А. Knopf. «Bull. U.S. Nation. Res.», № 80, p. 7, W., 1931.

211. C. Schuchert. «Bull. of U.S. Nation. Research Council», 80, p. 7, W., 1931. С начала кембрийской эры для Северной Америки теоретическая мощность процесса отложения осадочных пород равна 83,9 км.

212. C. Schuchert. The evolution of the Earth and its inhabitants, publ. by Yale Univ., p. 61–63, 1918.

213. Это наблюдается для 1, 2, 4, 6 и 7 земных оболочек.

214. В. Вернадский. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934, с. 20.

215. Пока опыты с давлением не дошли даже до 20 000 атм. Состояние вещества при 30 000 атм/см² является, таким образом, не проверенным опытом; возможно, что это не меняет сути дела в явлениях нами изучаемых: глубокие барические пространства в земной коре не проявляются.

216. F. Pošepni. The genesis of the ore deposits, «Trans. of Americ. Instit. Min. Eng.», 22, p. 149, № 4, 1893; E. Suess. Verhandlungen d. Versammlungen d. Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Aerzte, 74, p. 134, 141, Karlsbad, 1902; для газов ср. R. Delkeskamp. «Zeitschr. f. prakt. Geolog.», S. 33, В., 1909. Я употребляю эти термины, обобщая их по отношению ко всем химическим реакциям и к их продуктам в различных земных оболочках.

217. P. Lenard u. V. Klatt. «Annal d. Physik», 3, 38, 1, 100–101, 1887; 4, 5, 227, 643, 665, 1904. Ср. прим. 339.

218. Так, луаврит из Румы (агрегаты в нефелиновом сиените) содержит 2,76% MnO, согласно анализу Пизани (A. Lacroix. Les syenites néphélinitiques de l'arch de Los., p. 38, 105, P., 1911). В метаморфических породах количество марганца еще больше – до 10,36% Мп (гондит из Индии). L. Fermor. «Mem. of geol. Survey of India», 37, p. 349, C., 1909.

219. Количество марганца больше в колумбитах (ниобаты), чем в танталитах (танталаты). W. Hidden. «Am. Sci.», 5, p. 299, 1922.

220. L. Fermor. The manganese ore deposits of India, p. 297, C., 1909 («Mem. Geol. Surv. of India», 37, p. 297). Кандурит – богатая марганцами «массивная» порода, описанная Л. Фермором (I. с., p. 243 и сл.), по-видимому, вторично измененная, метаморфическая.

221. Он всегда встречается в горячих вулканических фумаролах. Ср. Ch. Sainte-Claire Deville. «Bull. Soc. Geol.», 2, 14, p. 262, P., 1857.

222. Ch. Sainte-Claire Deville. «C.R.», 54, p. 880–881, P., 1862.

223. *J. Vogt*. «Zeitschr. f. prakt. Geol.», S. 232, B, 1906 *J. Vogt*. Om mangarik sjomalm i storsjoen («Norg. Geol. und Aarbok.» VI, 1905). S. 29, C., 1915; *F. Beyschlag*, *P. Krusch* u. *J. Vogt*. Die Lagerstätten d. nutzbaren Mineralien, 2, S. 584, St., 1921; *J. Vogt*. The physik. chem. of magn. different., I Skrift, Vid. Selsk., 15, p. 130, 1924.

224. *J. Vogt*. I. c., 1924.

225. *F. Clarke* and *H. Washington*. The composition of the earth's crust., p. 5, W., 1924.

226. *F. Clarke* and *H. Washington*. «Proceed. of Nation. Acad. of Sci.», S. p. 114, W., 1922.

227. *H. Washington*. «Americ. J. of Sci.», 4, 38, p. 90, № 9, 1914; *H. Washington*. I. c., p. 766, 1920; *H. Washington* a *F. Clarke*. I. c., p. 5, W., 1924.

228. Важно было бы проверить старые определения, так как указания больших количеств марганца очень редки. Обычно, применяя более точные методы анализа, подходят к его количеству, не превышающим нескольких десятков долей процента. Из имеющихся указаний больших количеств следует отметить, что породы *soufrière* (сольфатары) Антильских островов содержат до 2,46% MnO согласно анализам К. Сент-Клер Девилля («Bull. Soc. Geol. de Fr.», p. 2, P., 1850; p. 465, 1851). Более новые анализы М. Рауля дают всего 0,10 и 0,16% MnO (по любезному указанию А. Лакруа), но, может быть, что не те породы, которые изучал Сент-Клер Девиль. Ср. еще *A. Streng*. «Ann der Phys.», 90, S. 120, L., 1853 – базальт с 1,32% MnO. Тефрит из Лаахской обл. содержит 1,35% MnO, согласно анализам Hilbert. *R. Brauns*. «N. Jahrb. Min.», Beil. – Bd. 56, 487, 1928; анализы Hilbert монахиков из Намия дали 1,25% MnO (*E. Kaiser*. Die Diamantwüste Siid-westafric. B. 1, S. 304, 1926). Тингваит в Хибинах содержит 1,57% MnO. А. Ферсман указывает для щелочных базальтов 1,7 MnO (*А. Ферсман*. Geochem. Migrat. d. Elem., I. S. 35, 52, Halle, 1929). Марганец увеличивается в конце извержения (до 0,8% Mn) (там же, 53).

229. Следовало бы различать ряд разновидностей, богатых марганцем, – марганцевые роговые обманки, марганцевые пироксены, марганцевые слюды. По-видимому, наиболее богаты им роговые обманки. Роговые обманки из амфиболита из Багии содержат до 1,59% Mn (*H. Washington*. «Amer. J. of Sci.», 4, 38, p. 88, 1914). Натровые роговые обманки – рибекиты, баркевикиты, кросситы, так же как энigmatит (титаносиликат, богатый Fe и Ca) дают марганцевые разности (см. *J. Vogt*. «Vidensk. Selsk. Skrifter. Matt. Nat. Kl.», 15, K., S. 129, 1924 – до 3,04% MnO). Манганогеденбергит, уже признанный, и манганантофиллит (о нем *F. Slavik* a. *V. Vesely*. «Rozpr. Česk. Akad.», 2, 36, № 46, P., 1927) являются членами большого ряда. Несомненно существование марганцевых разностей черных слюд, помимо манганфиллита. По сопоставлению Фохта (I. c., 1924) есть 22 анализа таких слюд, заключающих больше 1,0% MnO (до 2,1%), – «черные слюды» сборная группа, содержащая несколько минералов. О минералах марганца см. также *А. Болдырев*. Курс описат. минералогии, 2, с. 112 и сл., Л., 1928. Для окислов и кислородных соединений (манганитов) см. *J. Ozcel* et *S. Pavlovitsch*. «Bull. de la Soc. Miner. Fr.», 54, p. 101. P., 1931.

230. *A. Lacroix*. Les syenites néphélin. de l'archip. de Los., p. 9, P., 1911. «Nouv. Arch. du Museum d'hist. nat.», 3; *F. Zambonini*. «Doelter's Handbuch d. Mineralchemie», III, S. 68, L., 1918.

231. Cp. *R. Köchlin*. «Centr. f. Min.», A. St., S. 115, 1932.

232. Там, с этой точки зрения заслуживает серьезного химического исследования желтый арденнит, формула которого возбуждает сомнение (ванадиосиликат, богатый Al и Mn), и еще более карфолит – эмпирическая формула которого $H_4MnSi_2Al_2O_{10}$. Может быть, Mn_2O_7 ?

233. Существуют природные карбонаты, кажущиеся белыми. О цвете марганцевых соединений см. *F. Ephraim*. «Gmelin – Kraut's Handbuch d. anorg. Chemie», III, 2, S. 23–236, 1908.

234. Характер марганца в марганцовистых лимонитах неизвестен. По-видимому, он не всегда находится в них в механической подмеси, но входит в химическую формулу.

235. *J. Vogt*. Om manganrik sjömalm, S. 6, Chr., 1915 («Norg. Geol. und Aard», 6).

236. *J. Murray* a *A. Renard*. Challenger Report. Deep sea deposits, p. 341, L., 1891; *J. Murray* a *Irvine*. «Trans. of R. Soc. of Edinb.», 37, p. 721, E. 1895; *W. Giimbel*. «Sitzungsher. d. math. – natur. Kl. d. Acad. d. Wiss. zu München», 8, S. 197, 1878; *J. Murray* a *Hjort*. The depths of the Ocean, p. 156, L., 1912; *A. Agassiz*. Memoirs of Mus. of compar. Zool. at Harvard, 33, C, 1906 (любопытна капра); *C. Chun*. Aus. d. Tiefen d. Weltmeers, Aufl. 1, S. 162, 1903; *J. Murray* a *F. Phillipi*. Wiss. Ergebn. d. deutsch. Exped. «Vaidivia», 10, 4, 1, S. 187 и сл., 1908; *Я. Самойлов* и *В. Тутов*. «Тр. Геолог. музея Акад. наук», 3, с. 29 и сл. (библ.), П., 1922; *J. Murray*. «Trans. of R. Soc. of Edinb.», 51, 1, p. 252, E., 1923–1924; *Я. Самойлов* и *Т. Горишкова*. «Тр. Пловуч. морск. научн. института»,

14, с. 29, М., 1924; *G. Molengraaf*. Proceed of section of science. Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 23, 2, S. 997, A. 1921.

237. *F. Klarke*. Data of geochemistry, 5 ed., p. 518, W., 1924. Анализ В. Гильдебрандта и Е. Сюлливана из смеси «красной глины» 5-й станции.

238. В Черном море впервые были найдены Н. Андрусовым. См. *Я. Самойлов и В. Тутов*. «Тр. Геол. музея Акад. наук», 3, с. 61 и сл. (библ.), П., 1922. В северных морях впервые были найдены А. Норденшильдом, см. *Я. Самойлов и В. Тутов*. Там же, с. 90 и сл., 1922. Для моря Лаптевых см. *А. Попов*. Исследование морей СССР, I, с. 202, Л., 1932.

239. *Я. Самойлов и В. Тутов*. Там же, с. 80 и сл., 1922; *J. Vogt*. «Zeitschr. f. prakt. Geologie», S. 217, B., 1906.

240. *J. Buchanan*. «Proceed. of R. Soc. of Edinb.», 18, p. 18, E., 1890.

241. *E. Naumann*. Södra och melieresta Sveriges sjö och myrmalmer, St., 1922; *J. Vogt*. Om manganrik sjömalmer i Storsjoen, 1915 («Norges Geol. Unders. Aarbok», VI).

242. *J. Vogt*. Там же, 222, 1906; *B. Aarnio*. Geotekniske Meddelanden Geolog. Komm. i Finland., 20, 1, S. 40 и сл., 1918; *J. Vogt*. Om Manganrik sjömalmen, S. 33, C., 1915 («Norges Geolog. Unders. Aarbok»), VI.

243. *П. Борисов*. Геолог. очерк и полезные ископ. Олонецк. губ., П., 1910; *А. Иностранцев*. Геолог. очерк Повенецк. уезда, с. 714, П., 1877; *М. Кругловский*. «Тр. Центральн. управл. промысл. развед.», 3, с. 54 и сл., М., 1923.

244. *P. Griffith*. «Trans. of Amer. Inst. Min. Eng.», 91, p. 974 и сл., N.Y., 1893 (в Квебеке); *D. Hewett*. «Bui. U.S. Geol. Survey», 795, p. 217, W., 1928 (Альберта и т.д.). В Идаго (там же, с. 214) конкреций почти не заключают железа.

245. *D. Hewett*. Там же, с. 1928.

246. *F. Katzer*. «Oester. Zeitschr. f. Berg und Huttenw», 46, S. 45, W., 1898.

247. *А. Набоких*. Строеие и происх. разн. гориз. почв. Ю. России, П., 1911; *Его же*. Intern. Mitteilungen ub. Bodenkunde, 4, S. 216, 1914; *S. Dulugia*. Le manganèse dans les soles de la Roumanie, p. 79, P., 1914; *W. Robinson* (Siol Science, 29, 1929) связывает с образованием конкреций CaCO_3 главным образом MnO_2 (пиролюзит) в песчаных почвах. *Г. Тумин* (Материалы к оценке земель Смоленс. губ., 5, С. 65, С., 1909) указывает для конкреций в суглинистом подзоле до 18,1% Mn_3O_4 .

248. *L. Fermor*. Там же, p. 380 и сл., 1909.

249. *W. Kelley*. «The J. of ind. a, engin. chemistry», 1 ed., p. 533, 1909. Эти почвы не могут быть объяснимы вулканическим их происхождением, так как вулканические породы никогда не дают таких концентраций марганца. В частности, таких концентраций нет и на Гавайских островах, судя по сводке Г. Вашингтона (*H. Washington*. Chem. Analys of igneous rocks, W., 1917). На находжение здесь конкреционных образований указывает и то, что эти почвы выделяют хлор при действии HCl (т.е. содержат MnO_2).

250. *J. Murray a. A. Renard*. Deep sea deposits, p. 363, L., 1891. («Challenger Rep.»).

251. Этот процесс не изучен, особенно для черноземов. См. во французском издании моей книги *La Géochimie*, p. 86–87, P., 1924.

252. *F. Beyschlag, P. Krusch u. J. Vogt*. Die Erzlagertstätte, 1, St., S. 215, 1914.

253. *А. Архангельский*. Геолог, строение СССР, Европ. ч., с. 257, М., 1932.

254. *К. Богданович*. Производительные силы России, IV, 3, с. 9 сл., П., 1920; *С. Сахелашвили*. «Южный инженер», Екат., 1917; *W. de la Sauce*. Beitr. Z. Kenntn. d. Manganerzlagertst. Halle, 1926 («Abh. Z. Prakt. Geol.», 8); *В. Богачев*. «Изв. Общ. исслед. Азербайджана», 7, Б., 1928 (лит.); *А. Гогава*. «Минер. сырьё», 6–7, 1928; *Ф. Саваренский*. Мат. по общ. и прикл. геол., 133, с. 5, Л., 1929; *К. Марков*. «Тр. Глав. геол.-разв. упр.», 27, Л., 1931; *Г. Мефферт*. «Изв. Геол. ком.», 43, 867, 1924; *В. Сельский*. «Тр. Сев.-кавказск. ассоц. научно-исследов. инст.», 16, 171, П., 1926.

255. *Н. Соколов*. «Тр. Геол. ком.», 18, 2, П., с. 90 и сл., 1901; *К. Богданович*. I. с., с. 3 и сл., 1920; *Ф. Саваренский*. I. с., 1929.

256. *N. Dale*. «Proceed. of the Americ. philos. Soc.», 54, p. 371 и сл., 1915. Н. Дэль принимает эти конкреции родохрозита за первичные (с. 445). Однако его точное описание этого месторождения ясно указывает на шедшую здесь химическую метаморфизацию морских слоев без полного изменения их морфологического характера. Во фреатических областях родохрозит очень часто заменяет вад.

257. *J. Pardie*. «Bull. of Un. St. Geol. Survey», 725, p. 232 и сл., W., 1922; 795, 1927.

258. *J. Vogt*. «Zeitschr. f. prakt. Geol.», S. 228, В., 1906.
259. *А. Архангельский*. Геолог, строение СССР, с. 282, 302, М., 1932.
260. О марганце в керченских рудах см. *Я. Самойлов*. I. с., с. 73–74. 1922. Количество железной руды в окрестностях Керчи (плиоценовые слои), по-видимому, того же порядка, как и в Лотарингии и в Люксембурге (мезозойские отложения). Недавние исчисления (немного менее миллиарда тонн, по *К. Богдановичу*. I. с., IV, 2, с. 20, П., 1920) должны быть сильно увеличены согласно новым исследованиям. К сожалению, многочисленные анализы оолитовых руд Лотарингии не указывают количества находящегося в них марганца. Ср. *L. de Launay*. Gîtes minér., et métal., 2, p. 489–490, P., 1913; *L. Cayeux*. Les minérales de fer de Lorraine, P., 1919. Есть ли он в этих рудах в заметных количествах? О необходимости увеличить запасы руд железа, богатых марганцем, в Керченском районе см. *В. Лучицкий*. «Тр. Центр, управ. промысл. развед.», 1, с. 36, М., 1922. Только для части рудных месторождений Керчи количество указаний и, вероятно, имеющейся руды оценивается в $1,4 \cdot 10^9$ т. Сд. *С. Константиов*. «Изв. Геол. ком.», 46, 15, П., 1927.
261. *J. Walther*. «Abhandlungen d. math.-phys. Kl. d. Sachs. Ges.», 16, S. 456 и сл., L., 1891; *J. Walther*. Das Gesetz der Wüstenbildung. S. 21 и сл., В., 1900. Ср. *C. White*. «Amer. J. of Sc.», 5, 7, p. 413, № 1, 1924 (до 77,5% MnO_2); *G. Linck*. Handbuch der Bodenlehre, 3, 490 (лит.), В., 1930. Для пустынь, кажется, первый обратил внимание *De Rosière* (во время наполеоновского исследования Египта) («Description de l'Égypte», p. 567, 1813), для тропических рек – *А фон Гумбольдт* («Voyage aux pays equinoxiaux», 2,4). (Ориноко).
262. *L. Fermor*. I. с., p. 395. 1909.
263. *G. Linck*. I. с., p. 504, 1930.
264. *L. Fermor*. I. с., p. 380, 1909.
265. *В. Вернадский*. История прир. вод., 1, 2, с. 159 и сл., Л., 1933.
266. Ср. *V. Goldschmidt*. Die Metallwirtschaft, 10, S. 265, 1931.
267. *В. Обручев*. Рудн. местор., 1, 136, 1928. Ср. для сибирских руд. *Васильев*. «Изв. Зап.-сиб. отд. Геол. ком.», 9, 3, с. 64, Т., 1930.
268. *E. Harder*. «Bull. of U. S. Geol. Soc.», 427, p. 14, W., 1910.
269. *H. Miser*. «Bull. of U. S. Geol. Soc.», 660, p. 65 и сл., (библ.), W., 1918.
270. *H. Molisch*. Die Pflanzen in ihren Beziehungen zum Eisen, 71, J., 1892. *Его же*. Die Eisenbakterien, S. 13, 1910.
271. *Schorler*. «Centralblatt f. Bakter.», 2, 12, S. 684 и сл., 1, 1904.
272. *D. Jackson*. «Trans. of Americ. Microsc. Soc.», 23, p. 32 и сл., Linc., 1902.
273. *M. Beijerinck*. Folia microbiol., 2, D., p. 125 и сл., 1913.
274. *H. Zikes*. «Centralbl. f. Bakter.», 2, 43, S. 541, J., 1915; *R. Lieske*. Id., 49, S. 413 и сл., 1920; *С. Виноградский*. Там же, 57, 1, 1922. Ср. *Н. Холодный*. Die Eisenbakterien, В., 1926 (общая сводка). См. также *G. Thiel*. «Econ. Geol.», 29, p. 301, 1925; *Н. Холодный*. Planta, 8, 252, В., 1929; *Н. Холодный*. Збірник праць Дніпров. біолог. станції, 5, с. 239 и сл., К., 1930; *C. Zapffe*. «Econ. Geol.», 26, 739, 1931.
275. *J. Buchanan*. «Proc. of R. Soc. Edinb», 18, p. 18, E., 1892.
276. *Н. Соколов*. «Тр. геол. ком.», 18,2, с. 47, П., 1901.
277. *J. Murray a E. Philippi*. Wissensch. Ergebnisse d. deutschen Expedition «Valdivia», 10, 4, S. 190, 1, 1908.
278. *Я. Самойлов и А. Тумов*. «Тр. Минер. и геолог. музея Акад. наук», 3, с. 106, П., 1922.
279. *C. Scheele*. «Kg. Sv. Vet. Akad. Handlingar», 35, S. 190; S. 1774.
280. Ср. *A. von Humboldt*. Florae freibergensis specimen, p. 134, В., 1793.
281. *A. Chevallier u. E. Cottereau*. («Ann. de l'hyg. publ.», 42, p. 160 и сл., P., 1849) дают историческую сводку старых наблюдений.
282. *Th. de Saussure*. Recherches chimiques sur la vegetation, p. 303, P., 1804.
283. *G. Carradori*. Giornale di fisica, pub. da Brugnatelli, 5, p. 365, Pisa, 1812. Работа Г. Каррадори была напечатана в «Giornale scientif. letterar. di Pisa», 1, 214, Pisa, 1810 и в 5-м издании его «Dei fertilià della terra», p. 13, 1815, которых я не мог достать. Эти исследования примыкают к другим современным исканиям, например, *А. Гумбольдта*. Ср. *Einhof (1810)*. «Bibliothèque Britannique», Agriculture anglaise, 17, p. 411, Gen., 1812.
284. *F. Wurzer*. «Schweigger's J. f. Chemie u. Ph.», 58, S. 481, Halle, 1830.
285. *Sarzeau*. «J. de pharm.», 3, 16, p. 657, P., 1832.
286. *Furst zu Salms-Horstmar*. «J. f. prakt. Ch.», 46, S. 202 и сл., L., 1849.

287. J. Forchhammer. «Pog. An.», 95, p. 84 и сл., L., 1855. Oversigt af Danske Vidensk, Selsk. Forh. Kj., p. 395, 398, 1855.
288. E. Gorup Bezanek. «Lieb. Ann.», 100, S. 106, 118, L., 1856; p. 220, L., 1861. Он считал его необходимым для животных. G. Bertrand. «Revue génér. de chimie», 8, p. 213, P., 1905.
289. D. Leclerc. «C. R.», 75, p. 1213, P., 1872.
290. F. Dunnington. «J. of the Amer. Chem. Soc.», 2, p. 3–4, N.Y., 1878.
291. E. Maumené. «C. R.», 98, p. 1416, P., 1884; «Bull. Soc. Chim. de France», 42, p. 305, P., 1884.
292. A. Griffith. «C. R.», 114, p. 840, P., 1892; 131, p. 422, P., 1900.
293. P. Pichard. «C. R.», 126, p. 1888, P. 1898.
294. G. Bertrand et M. Jouvilliers. «Annal. de l'Institut. Pasteur», 26, p. 29, 291, P., 1912; G. Bertrand et Rosenblatt. «Bull. Soc. Chim. de Fr.», 4, 31–32, 125, P., 1922; G. Bertrand et Rosenblatt. «Annal. de l'Institut. Pasteur», 35, p. 821, P., 1921; G. Bertrand et R. Vladesko. «Bull. Soc. Chim. de Fr.», 4, 29–30, p. 915, P., 1921; G. Bertrand. «Revue génér. de Chim.», 8, p. 205, P., 1905; G. Bertrand et F. Medigréceanu. «Bull. Soc. Chim. de Fr.», XI, p. 665, P., 1912; «C. R.», 154, p. 941, 1450, P., 1912; 155, p. 82, P., 1912; «Annal. de l'Institut. Pasteur», 27, p. 1 и сл., P., 1913.
295. F. Jadin et Astruc. «C. R.», 155, p. 406, P., 1912; 156, p. 2023, P., 1913; 159, p. 268, P., 1914; «J. de pharm. et chim.», 105, p. 155, P., 1913; «Revue Scient.», 54, 589, 1916.
296. H. Bradley. «J. ofbiol. chem.», 8, Bait, p. 237, 1910–1911.
297. E. Успенский. «Ж. опытно. агрономии», 16, с. 300, 450, П., 1915.
298. A. Phillips. Papers of the dep. of marine biology, II, p.92, W., 1917 («Carnegie Public.», 251).
299. D. Wester. «Biochem. Zeitschr.», 118, S. 160, B., 1921; «Pharm. Weekblad.», 59, S. 52, A., 1922; «Archiv de Pharm.», 261, p. 1, 1922.
300. M. Fox a. H. Ramage. «Proceed. R. Soc. B.», 108, p. 162, L., 1931.
301. А.П. Виноградов. «Докл. Акад. наук», 1929, 227; А. Виноградов и М. Неуструева. Там же, 1930, 127.
302. В. Вернадский. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры. Пг., 1922.
303. C. Petersen. Report of the Dan. Biol. Station, 20, p. 21, Cop., 1911; ib., 22, Cop., 1915.
304. К сожалению, не существует полных точных анализов организмов, содержащих марганец и им богатых. Даже новые численные определения марганца даются часто лишь для золы, причем ее количество по отношению к живому организму всегда сомнительно, например в анализах Жодена и Астриюка потеря от прокаливания до 120° приравнивается воде. Хотя новые анализы Жодена, Астриюка, Бертрана, Вестера, Розенблата несомненно доказали присутствие марганца во всех растениях, они не дают нам ясного понятия о его численном распределении. Для разных видов большей частью имеются анализы различных частей одного и того же организма, а не анализы живого вещества. Было бы необходимо иметь точные количественные определения марганца в целых организмах, богатых этим металлом: в ферробактериях, в диатомовых (например, *Cocconeae*), жгутиковых (например, для *Anthophysa vegetans* O. Müll.), зоостерах, гидронаядеях (например, для *Trapa*), плаунах, водорослях (например, *Padina*), урдинеях, хвойных. Следует предполагать, что существуют разнообразные растения богатые марганцем, так как встречаются почвы, содержащие большие количества этого металла, покрытые флорой, не изученной не только химически, но часто и морфологически. Марганец в почвах обыкновенно не превышает $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-1}$ их процента, но существуют, как мы видели, почвы, количество марганца в которых доходит до 7%. В то же время есть растения, живущие на марганцевых рудах, к сожалению, совершенно не изученные, а между тем они несомненно могут поглощать из них много марганца. О растительности на выходах марганцевой руды в нагорье Ргани Чиатури см. С. Сахелашвили. К геологии и петрографии Чиатурских марганцевых месторождений, с. 10–11, 1917. Животные организмы, по-видимому, менее богаты марганцем.
305. M. Beijerinck. Folia microbiologica, 2, p. 128. Delft., 1913.
306. D. Jackson («Trans. of Amer. Microscop. Soc.», 23, p. 36, L., 1902) дает для сухих окристых осадков *Grenothrix*, содержащих марганец (*Gren. polyspora*, согласно Б. Шорлеру. I. с., с. 684, 1904), 23,8% Mn А. Бейтин и его сотрудники (А. Beythien, H. Hempel, L. Kraft. «Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmitt.», 7, S. 218, B., 1904) нашли для высушенных колоний («stark inkrustierte *Crenothrixfaden*») до 36% Mn (49,98% Mn_3O_4), С геохимической точки зрения в

живое вещество *Grenothrix* следует включить биогенно выделенные им «вады», вероятно, пропущенные органическими соединениями.

307. *G. Bertrand*. «Revue génér. de chim.», 8, p. 211. P., 1905; *J. Murray* и *E. Philippi*. Wissensch. Ergebnisse d. deutsch. Tiefsee Exped., «Valdivia», 10, 4, S. 190, 1, 1908; *Я. Самойлов* и *А. Тумов*. 1922, с. 106. Работы последнего времени доказали, что железо-марганцевые и железные конкреции в морях (Черное, Печорское, Белое моря) и соленых озерах образуются бактериями и жгутиковыми организмами. Это близкие, но не те же самые организмы, которые образуют железо-марганцевые конкреции в пресных водоемах, В.С. Буткевич различает здесь бактерии – *Callionella reticulosa* (в Белом море), *Calionella tortuosa* (в Печорском море) и жгутиковые – *Perseus marinus* (там же). *Б. Перфильев*. «Изв. Геол. ком.», 45, с. 814, Л., 1927; *В. Буткевич*. «Тр. Морск. научн. инст.», III, 3, с. 5, 63 и сл. 1928. Ср. *Н. Холодный* «Микробиол. ж.», 153, 1929. Ср. *J. Grüner*. «Bulletin of Minnesota Geolog. Survey», 19, 1924.

308. *С. Виноградский*. «Botan. Zeitung», S. 261, B., 1888; «Centralbl. f. Bacteriol.», 2, 57, 1, 1922. Ср. замечания Прингсгейма: *E. Pringsheim*. «Die Naturwissenschaften», 20, S. 482, B., 1932.

309. *M. Beijerinck*. Folia microbiol., 2, p. 126, Delft, 1913.

310. *Е. Успенский*. Там же, с. 327, 1915.

311. См. примечание 326. Работа Фрэнсиса была мне недоступна. См. *J. Lauder milk*. «Am. J. of Science», 5, 21, p. 54, 1931.

312. *J. Lauder milk*. I. с., p. 54, 61, 1931.

313. *H. Swoboda*. Carinthia, 2, p. 192, 1902.

314. *W. Prantl*. «Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chem.», I, S. 47, 642, Heid., 1907; *A. Miolati*. «Abegg-Auerbach's Handb. d. anorg. Chem.», 2, S. 686–687, L., 1913.

315. *В. Вернадский*. I, с. I, с. 688, 775 (библ.), 1914; *Его же*. Истор. минерал. земной коры, 1, 2, с. 230, Л., 1927.

316. Для озона, – если включить стратосферу в состав биосферы. Образование его за ее пределами, однако, кажется возможным.

317. *F. Gzapek*. Bioch. d. Pflanz., 3, S. 138, 1921.

318. Бертран уже в 1895 г. открыл лакказу. См. еще прим. 294. Ср. *M. Fox* и *M. Ramage*. «Proc. R. Soc. B.», 108, L., 1931.

319. Такая геохимическая роль марганца в биосфере была уже в 1847 г. указана К. Бишофом. См. *C. Bichof*. «Gelehrte Anzeig. Kgl. Akad. Wiss.», S. 134, 1847. Из новых работ см. *G. Bertrand*. I. с., 1905; *Я. Самойлов* и *А. Тумов*. I. с., p. 56, 1922.

320. *В. Вернадский*. История прир. вод. I, 1, Д., 1933, 26.

321. *J. Murray* и *A. Irvine*. «Trans. of Edinb. R. Soc.», 37, p. 725, E., 1895. Необходимо иметь новые более точные определения марганца.

322. *J. Murray*. «Scottish geograph. J.», 3, 77, 1887.

323. *F. Clarke*. Data of geochemistry. 5 ed., p. 118, W., 1924. Он дает $2,73 \cdot 10^9$ т. для всей массы разведенных солей, ежегодно приносимых реками. Это немногим более половины цифр, данной Мерреем.

324. *B. Aarnio*. «Geotekn. Meddel. Geolog. Komm. i Finland», 20, S. 59, H., 1918.

325. *O. Aschan*. «Zeitschr. f. prakt. Geol.», 57, B., 1907. См. подробную статью в «Bidragtill känned. of Finl. Natur.», 66, H., 1908. Он допускает деятельность микроорганизмов. Ср. *O. Aschan*. «Nachr. Ges. Wiss. Cottingen. Math. – Natur. Kl.», G., 1932.

326. *W. Francis*. Proceed. of R. Soc. Queensland, 32, 1920. Мне эта работа известна лишь в извлечении.

327. *W. Mason*. «Chem. News», 61, L., 1890, p. 123. Ср. данные для минеральных вод Франции – *A. Astruc*. «Ann. Inst. Hydrol.», II, p. 1924, с. 77 и сл.

328. *C. Yung*. «Trans. of Kansas Acad. of Sc.», 23–24, p. 38–39, Tor., 1911.

329. *J. van Bemmelen*. «Zeitschr. f. anorg. Chem.», 22, S. 337, H., 1908.

330. См. *А. Виноградов*. «Докл. Акад. наук», 1929, 127; *А. Виноградов* и *М. Неуструева*. Там же, 1930, 127.

331. *G. Bertrand*. «Revue général, de chim.», 8, p. 209, P., 1905; *V. Lindgren*. Mineral deposits, 3 ed., p. 383, N.Y., 1928; *F. Clarke*. I, с., p. 539–542, 1924.

332. *И. Багашев*. Минеральные источники Забайкалья, 15, М., 1905; *F. Clarke*. Data of geochemistry, 5 ed., p. 190, 196, W., 1924.

333. *F. Clarke*. I. с., p. 30, 1924.

334. Cp. C. van Hise. Treatise on metamorphism, p. 989, 1199, W., 1904.
 335. J. Vogt «Zeitschr. f. pr. Geol.», 228, B., 1906.
 336. Cp. B. Gossner u. E. Jig. «Centralbl. f. Min. A. St.», S. 11–12, 1932.
 337. Cp. L. de Launay. Gîtes minéraux et métal., 2, p. 534, P., 1913.
 338. P. Lenard u. V. Klatt. «Ann. d. Physik», 4, 15, S. 227, 665, L., 1904.
 339. К сожалению, Ленард и Клатт не дали точных указаний о минералах и породах, из которых они извлекли свой кальций. Неизвестно, изучали ли они также кальциевые силикаты и алюмосиликаты. Они говорят, что имели в распоряжении известь всякого происхождения.
 340. Они во многих случаях наблюдали максимальную фосфоресценцию, соответствующую минимум 0,002% Mn в CaS. Беря $2 \cdot 10^{-2}$ Mn в природном Ca за максимум и количество кальция в земной коре (см. табл. 2, с. 33), мы получаем указанные в тексте числа.
 341. T. Watson a. R. Beard. «Proceed of U.S. Nat. Museum», 53, p. 555, 559, W., 1917.
 342. L. Teisseranc de Bort. «C. R.», 134, p. 987, P., 1902; «C. R.», 148, p. 593. P., 1909; R. Assmann. «Sitz. – Ber. d. preuss. Akad.», 2, 495, B., 1902. Об этом открытии см. E. Obst. u. Brüning. Supan's Grundriss d. phys. Erdkunde, 7 Aufl., 1, S. III, L., 1927.
 343. C. Schuchert. The evolution of the Earth and its inhabitants, p. 41 (Yale Univ.), N.Y., 1918.
 344. H. Washington. «Bull. of the Geol. Soc. of America», 33, p. 403, W., 1922; W. Bowie. Isostasy, 1927. Работы последнего времени заставляют смотреть на большую величину (ближе к 100 км) как более верную. Cp. H. Jeffreys. The Earth, 2 ed., L., 1929.
 345. Даже граница каких-то изменений около 30 км от поверхности геоида, вскрываемая сейсмическими наблюдениями, лежит вне поля нашего зрения – вне опыта и наблюдения – в явлениях геохимических миграций.
 346. R. Oldham. «Quart. J. Geol. Soc.», 82, p. 67, L., 1926.
 347. Базальтовую геосферу некоторые исследователи заменяют экологитовой. Ниже ее допускают перидотитовую (Холмс). В общем важно едва ли возбуждающее сомнение нахождение под гранитной оболочкой тяжелых горных пород (уд. вес 3,0–3,3). Базальтовые породы (в широком смысле) реально наблюдались в условиях, допускающих такое научное толкование их генезиса. По-видимому, мы имеем здесь земную оболочку основных пород из трех сменяющихся, все более тяжелых книзу пород, из трех геосфер – базальтовой, экологитовой, перидотитовой.
 348. Едва ли она сплошь расплавленная – вероятно, расплавлена только местами (магматические очаги). Расплавление связано с радиоактивным распадом. Плоскость ее ограничения очень далека от параллелизма с геоидом. Наши представления постоянно меняются, и здесь еще нет необходимой точности. Как пример можно привести для «изостатической» поверхности следующее представление (1928) фон Вольфа (F. v. Wolff. «Jahrb. d. Hall. Verb. Erforsch. d. mitteldeutsch Bodenschätze», S. 16, 1928). Изостатическая поверхность (каковой является первая сложная геосфера, т.е. базальтовая геосфера) находится на глубине

50–60 мм	в	среднем	под	Европой
60	»	»	»	Сев. Америкой,
25	»	»	»	Арктикой,
0–5	»	»	»	Тихим океаном.

Новые данные вносят поправки, но все это еще не установившиеся представления.

349. В. Вернадский. История минер. земной коры, II, в. 1, Л., 1933.

350. Это очень условная граница, пока связанная не столько с тем строением, какое выражается в подземных геосферах, как с тем соотношением, какое существует между вызывающими миграции химических элементов (атомов) космическими силами, сосредоточенными в биосфере, и теми силами, которые определяют собственные силы Земли (радиоактивный состав земной коры и силы земного тяготения в первую голову). Точное эмпирическое установление этой величины есть важная ближайшая задача. Одно время принятая (Ф. Кларк) величина 16 км мне представляется слишком малой; может быть мала и величина 20 км и придется еще опуститься на несколько километров.

351. См. прим. 67.

352. См. прим. 57.

353. Как я уже указывал (прим. 205), допустимо представление, что сдавленный атом не будет представлять то тело, которое мы в земной коре получаем. Удельный вес земного ядра,

больший, чем средний удельный вес Земли, может являться следствием не материального различия с составом земной коры, а различия в состоянии атомов (например, потери части электронов, большего значения протонов) аналогично тому, что выявлено как возможное Эддингтоном, например, для спутника В Сириуса. При суждении о металлическом ядре и при аналогии с метеоритами (что связано с богатством никелем в ядре нашей планеты) упускаются из виду тектиты. О них см. *A. Lacroix. Les tectites*, «Archives du Museum d'Hist. Nat.», P., 1932. Лакруа оставил в стороне тектиты Америки и не дает, таким образом, полной сводки известного. Явление тектитов еще значительнее.

354. *F. Arago. Oeuvres*, éd. par *J. Barrel*, I, p. 350–351, P., 1865 (биография Фурье). Эти идеи встретили живую оппозицию еще задолго до работ Фурье, в XVIII в., например со стороны Роме де Лиля. Ср. *J. Romé de l'Isle. L'action du feu central démontrée nulle à la surface du Globe*, 2 ed., P., 1781 (1-е издание 1779 г.).

355. Очень интересны и заслуживают большого внимания идеи М. Люжона (*M. Lugeon. «С. Р.»*, 190, p. 1097, P., 1930), который связывает застывание в образование гранитных магм благодаря превращению механической энергии в тепловую во время геотектонических процессов. Эти идеи требуют числовых подсчетов. Гранит явится по этому представлению продуктом переплавленных пород биосферы.

356. Было бы важно численно сравнить тепловой эффект гравитационной энергии орогенических процессов и атомной энергии их вещества. Я могу здесь эту проблему лишь отметить.

357. Мы не можем сейчас ясно выявить себе ту энергию, какую Солнце получает от окружающих его небесных светил. Очень возможно, что оно получает от них не меньше энергии, чем планеты его системы получают от него. Может быть, солнечная энергия есть в некоторой мере энергия звезд или туманностей, передаваемая нам Солнцем.

358. *В. Вернадский. Биосфера*, Л., 1926, с. 13.

359. *F. Clarke a. H. Washington. The composition of the Earth's crust*, W., 1924 («U. S. Geol. Surv. Prof. Paper», 127).

360. Ср. прим. 353.

361. *В. Вернадский. Биосфера*, Л., 1926, с. 13.

362. *C. Payne. «Proc. Nat. Acad. Washington»*, XI, p. 192, W., 1922.

363. *А. Ферман. (Химические элементы Земли и космоса, с. 146, Л., 1924)* связывает это с особым строением ядра кремния аналогично Fe и Mg.

364. Проблема об особом положении SiO_2 в земных явлениях занимала уже Фарадея (1837). См. *Bence Jones. The life and letters of Faraday*, II, p. 80, L., 1870.

365. *F. Clarke. «Bull. of U.S. Geol. Surv.»*, 228, p. 19–20, 1904. В «Data of geochemistry» (p. 33, W., 1924) он определяет содержание кварца в массивных породах в 12%. Принимая во внимание сланцы и песчаники (по его указаниям), мы получим 12,8% свободного кремнезема во всей земной коре.

366. *F. Clarke. I. c.*, p. 33, 1924.

367. Кремнезем чрезвычайно устойчив. При обыкновенной температуре лишь HF разрушает структуру Si–O. *A. Stock. «Ber. d. deutsch. Chem. Ges.»*, 50, S. 176, B., 1917. Ср. о химии кремния *A. Stock. «Zeitschr. f. Electroch.»*, 32, S. 347, B., 1926.

368. *A. Stock. I. c.*, S. 171, 1917; ср. *J. Mellor. A compr. treatise on inorgan. chemistry*, VI, 1, 19.

369. Очень характерно, что простая молекула SiO_2 неизвестна. Мы всегда имеем полимер Si_nO_{2n} (*Д. Менделеев. Основы химии*, 6-е изд., с. 500, П., 1896). Ему приписывают формулу Si_2O_4 – Si_6O_{12} (*A. Stock. «Berichte d. deutsch. Chem. Ges.»*, S. 179, B., 1917). Пары SiO_2 , которые наблюдаются в природе и в наших лабораториях, должны тоже отвечать полимерам $(\text{SiO}_2)_n$.

370. См. историю вопроса: *В. Вернадский. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах*, М., МОИП, 1, 91, 100 с., 1891.

371. *W. Bragg. The structure of silicates*, 2 ed., L., 1932; *E. Schiebold. «Cbl. f. Min.»*, 64, S. 316, St., 1931; «Ergebnisse exact. Wissensch.», II, 352, 1932; *V.M. Goldschmidt. Stereochemie, her. f. Freudenberg*, L., 1932.

372. Ср. *В. Вернадский «Zeitschr. f. Krystall.»*, 84, S. 339, 1933.

373. Во всем дальнейшем изложении я буду основываться на представлениях о строении силикатов и особенно алюмосиликатов, вытекших из моего изучения этих тел. Прошло сейчас более тридцати лет, как мною были даны основы этих представлений, являющиеся по

сути эмпирическими (В. Вернадский. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., МОИП, 1, 91, 1891). Мне кажется, что и сейчас эти основы отвечают наблюдаемой с тех пор огромной массе фактов лучше других теорий. История кремния в этой книге является для меня отчасти проверкой правильности взятого мною в 1891 г. направления в истолковании химии алюмосиликатов. Я надеюсь дать критическую сводку имеющихся данных в III томе моей «Истории минералов земной коры», если смогу его написать. См. еще В. Вернадский. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, L., 1933.

374. Ср. указанные работы Брега и Шибольда. Более новые данные с 1932 г. в «Zeitschr. f. Krystall.», где даются подробные критические рефераты новых исследований.

375. История вопроса см. В. Вернадский. Там же, с. 43 и сл., 1891. Более новые данные см. A. Werner. Neuere Anschauung, in anorgan. Chemie, 3, Br., 1913.

376. См. V. Goldschmidt. Geoch. Verteilungsgesetze d. chem. Elem. I–VIII, Kr., 1922–1938.

377. С. Морозевич. «Min. u. Petr. Mitteilung.», 18, S. 56 и сл., W., 1898. По-русски менее полно.

378. Его получают, нагревая каолин до 450°.

379. О силлиманите как ангидриде алюмокремневых кислот, см. В. Вернадский. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., 1891.

380. Заслуживают серьезного изучения поглощающие свойства леверрьерита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Вода ливеррьерита не есть гигроскопическая вода физиков и химиков. В земной коре находится и в соединения входит не химически чистая вода, а раствор. Этим, вероятно, объясняется большая роль леверрьерита в явлениях поглощения в почвах и в изменении состава пластовых вод. Происходит энергичный обмен катионов. Ср. C. Renick. «Water supply papers. U.S. Geol. Survey», 520, W., 1924. Ринне предложил назвать безводный $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученный нагреванием накрита (т.е. $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или каолина, метанакрытом. В земной коре такое тело не найдено.

381. См. стр. 105.

382. P. Termier. Annales des mines, 17, p. 732, P., 1889; «C.R.», 108, p. 1071, 1889. Этот минерал был встречен несколько раз до Термье; его принимали за остаток организмов. P. Termier. I. с., L. Cayeux. Introduc. à l'étude der roches sédim., p. 230, P., 1916; Wherry a. T. Larsen. «J. of Washington Acad. of Sc.», 7, p. 208, W., 1917.

383. P. Termier. I. с., L. Cayeux. Contribution à l'étude micr. des terrains sédim., p. 327, 436, Lille, 1897 («Mem. Soc. Géol. du Nord»); L. Cayeux. I. с., 1916.

384. В. Вернадский. Об ангидридах глин (группе леверрьерита), Докл. РАН, А, с. 27, 1923.

385. Вероятно, деляунит соответствует ангидриду $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (E. Wherry a. E. Larsen. I. с., p. 215, 1917), если пренебречь лабильной водой. Может быть сюда же относится и бейделлит, характер воды которого неясен. О нем: T. Larsen a. E. Wherry. «J. Wash. Acad. of Sc.», 15, p. 465, W., 1925.

386. О геохимическом значении воды см. A. Lotka. Elements of physical biology, Bait, 1925; В. Вернадский. История прир. вод. 1, Л., 1933.

387. Для пресной воды и льдов по W. Halbfass (Urania, VII, W., 1913); изложение автора в «Intern. Revue d. Hydrobiologie», 6, p. 553, L., 1913–1914.

388. А. Лебедев, Почвенные и грунтовые воды, 2-е изд., М., 1930; ср. В. Вернадский. История прир. вод. 1, Л., 1933, с. 10 и сл.

389. В. Вернадский. История прир. вод. 1, Л., 1933.

390. В. Вернадский. Там же, 1, 1933.

391. F. Clarke a. H. Washington. «Proc. Nat. Acad. Washington», 8, 112, W., 1922.

392. Иногда даже в новых работах (например, W. Hobbs. Earth's evolution and its facial expression, N.Y., 1921, с. 74) указывают на нахождение кислорода в вулканических газах. Однако неизвестны факты, подтверждающие это утверждение. См. В. Вернадский. Там же, I, 640, П., 1914. Исследования Т. Джагарда (T. Jaggard. «Am. J. Sc. etc.», 4, 44, 19ff., 1917) над газами вулканов Гавайи доказали поглощение лавами атмосферных газов (кислорода и азота) и их выделение среди газов вулканов. К подобным выводам пришел и E. Allen («J. of Frankl. Instit.», 193, 30, 1922). Таким образом, ювенильное происхождение этого кислорода становится еще более сомнительным.

393. I. Kant (1754). Sämmtl. Schriften, изд. Preuss. Akad. d. Wiss., 1, 195 и сл., B., 1902.

394. *P. Lowell*. Mars and its. canals, 366, N.Y., cp. *S. Arrhenius*. Das Werden der Welten, L., 1907.
395. *E. Suess*. La face de la terre, trad. par *E. de Margerie*, II, p. 84, P., 1900. О трансгрессиях, там же, III, 1610, P., 1913.
396. Его самые важные работы (1883–1885) собраны в книге *А. Карпинского*. «Очерки о геологическом прошлом Европейской России», II, 1919. Ср. его же, «Изв. Акад. наук». П., 1921.
397. Об этом понятии см. мою статью в «*Min. u. Petr. Mitteilungen*», 44, S. 168 и сл., L., 1933.
398. Эта диссимметрия в строении верхней части земной коры, до базальтовой геосферы, имеет большое значение в геохимии. См. *В. Вернадский*. История прир. вод, 1, Л., 1933, с. 42 и сл.
399. *E. Suess*. «*Verh. d. Ges. deutscher. Naturf. u. Ärzte*», 74, II, 140, 1902; *E. Suess*. La face de la terre, tr. par de *Margerie*. 3, 1463, P., 1913. Ср. *E. v. Richthofen*. Des. meer u. d. Kunde des Meeres, 14, B., 1904.
400. *E. Suess*. I. c., III, 1694, 1913. Согласно Зюссу, наша планета вначале была совершенно покрыта водами моря, давала «панталассу». Он думал, что орогенические движения стремятся восстановить существовавшее раньше такое состояние равновесия.
401. Об истории этой идеи см. *В. Вернадский*. История природн. вод, 1,2. Л., 1933, с. 56 и сл.
- 401а. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии. I, Л., 1934, с. 12 и сл.
- 401б. *В. Вернадский*. История минер. земн. коры, II, 1, с. 11, Л., 1933.
- 401в. *В. Вернадский*. «Природа», № 8–9, с. 25, Л., 1933.
- 401г. *В. Вернадский*. История минер. земн. коры, II, 1, с. 13, Л., 1933.
- 401д. О декадах см. *В. Вернадский*. Ист. минер. земн. коры, II, 1, с. 136, Л., 1933, II, 78, 1934.
- 401е. Я взял таблицу у *F. Soddy*. The interpretation of the atom. L., 1933.
402. Более глубокое ознакомление с историей жизни приводит к заключению о невозможности «панталассы» как состояния равновесия Земли. Суша и океан всегда существовали одновременно в геологическом времени. См. *В. Вернадский*. Биосфера, с. 145, Л., 1926.
403. Уже Гендерсон указывал, что наиболее близко к воде химическим соединением является аммиак. Об этом см. *P. Pascal*. Traité de chimie minér., 3, p. 98, P., 1932.
404. *L. Henderson*. Die Umwelt d. Lebens. Autor. Ubers, L., 1914, 68.
405. *L. Henderson*. I. c., S. 67, 1914.
406. О понятии организованности по отношению к организму и его среде (биосфере) см. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии. I, Л., 1934.
407. Ср. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 7 сер. ОМЕН, № 3, с. 403 и сл., 1931.
408. Несомненно, мы имеем здесь дело с живым научным течением, так как оно вызвало серьезную и любопытную экспериментальную работу. Но думать, что этим путем можно дойти до объяснения жизни – недопустимое упрощение явления. Жизнь неотделима от биосферы – связана не только с организмами, но и со средой. Не только «плазмогенисты» и морфологи (ср. прим. 511; ср. *S. Leduc*. Théorie physicochim. de la vie, P., 1910; La biologie synthétique, P., 1912), но и химики ищут в этих явлениях разгадку жизни. Ср. *M. Moore*. Biochemistry, 127, L., 1921; *T. Donnan*. The physical chemistry of interfaces, «The Advancement of science», B., p. 23, L., 1926. В этом направлении, но без экстраполяций, идут интересные работы Люмьера (*A. Lumière*. Rôle des colloïdes chez les êtres vivants, P., 1921; Théorie colloïdale de la biol., et de la pathol., P., 1923). Любопытно, что уже *T. Graham* усматривал в коллоидах «primary source of the force appearing in the phenomena of vitality». *B. Moore*. I. c., 1921, p. 11.
409. Часто принимают, что коллоиды играют гораздо большую роль в живой природе, чем в неорганической (например, *B. J. Duclaux*. Les colloïdes, 7–9, P., 1920).
410. О Ф. Сельми см. *J. Guareschi*. «Memorie d. Academia di Torino», 2, 62, 159, 1911. О его работах ср. *Oswald's Klassiker*, 217, Klass. Arbeiten iiber kolloid Losungen. Herausg. *E. Hatshek*, 135, L., 1926. Сельми ошибся, думая, что он опубликовал свои воззрения раньше Бодримона.
411. *G. Graham*. Chemical a. physical researches, red. *A. Smith*, Ed., 1876.
412. Еще недавно В. Банкрофт (*W. Bancroft*. «J. Physical Chem.»), 28, 256, 1924) обратил внимание на забытые оригинальные работы французского ученого А.Е. Бодримона (1806–1850). Он является одним из предшественников Сельми и Грэгема. Ср. о нем: *P. Bazu*. Les

origines de la chimie colloïd. *A. Baudrimont*. P., 1908. О значении его работ в кристаллографии см. *В. Вернадский*. Основы кристаллографии, I, Москва, 1903, 133–134, 143. Он был предшественником идей Е.С. Федорова.

413. *N. Fuchs*. Gesammelte Schriften, herausg. v. *C. Kaiser*. München, 1856.

414. Особенно в своей до сих пор интересной сводке минералогических данных: *J.A. Breithaupt*. Vollstand. Handb. d. Mineral., 1–3, L., 1836–1847.

415. *F. Cornu*. «*Miner. u. Petr. Mitteil.*», 28, 196, 1909; «*Centralblat. f. Min.*», 324, 335, 1909. «*Verh. d. Geol. Reichsanstalt*», 41, W., 1909; «*Zeitschr. f. Geol.*», 17, 12, 1909. О *F. Cornu* см. *F. Becke*. «*Miner. u. Petr. Mitteil.*», 28, 111, 1909. *Felix Cornu*, Dr. u. L., 1923.

416. *P. von Weimarn*. Grundzüge d. Dispersoidchemie, Dr., 1911; *Его же*. К учению о состояниях материи, П., 1913; *Его же*. «Зап. екатериносл. горн. ин-ст», 1, Владив., 1919.

417. *R. Schwarz*. «*Zeitschr. f. Electrochem.*», 32, 416, 1926; *R. Schwarz u. Richter*. «*Ber. Deutsch. chem. Ges.*», 60, 2265, 1927. Ср. еще *А. Рабинович и Е. Ласкин*. «*Zeitschr. f. physikal. Chemie*», 134, S. 387, 1928.

418. *W. Biltz*. «*Zeitschr. f. Electrochem.*», 33, 491, 1927; *W. Biltz u. E. Rahlfs*. «*Zeitschr. f. anorg. Chem.*», 171, 1, 1928.

419. *H. Le Chatelier*. La silice et les silicates, 34, 58, P., 1914; *А. Рабинович и Е. Ласкин*. Там же, 1928.

420. Существование этих кислот можно ожидать среди тех кремнекислых гидратов, которые образуются в местах выхода вулканических газов и паров, богатых водой и свободными кислотами (HCl , H_2SO_4) и т.д.

421. Существуют указания на сходство мицеллы (SiO_2) некоторых кремневых «гидратов» с иной полиморфной разностью SiO_2 , чем кварц, с так называемым «аморфным кремнеземом». Ср. *O. Mulert*. «*Zeitschr. f. anorg. Chem.*», 35, 207, 239, 1912 (термохимические данные).

422. Не исключена возможность, что есть и в природе опалы, представляющие действительно кристаллические гидраты в твердом состоянии. Сюда можно отнести органогенные опалы, образующиеся в губках и радиоляриях. Они дают кристаллические скелеты правильной системы. Ср. *В. Вернадский*. Минералогия, 1, 322, М., 1910. Вне организма в биосфере они не образуются. Возможно, впрочем, что мы имеем здесь дело с кремнеорганическими соединениями, богатыми водой, а не с опалами.

423. *F. Diénert et F. Wandelbulque*. «*C. R.*», 176, 1480, 1923.

424. Например, *A. Stock*. «*Ber. Dtsch. Chem. Ges.*», 50, 1917.

425. Синтез кристаллических гидратов алюминия не дал ничего нового по сравнению с минералогическими наблюдениями. Устойчивые кристаллические гидраты образуют γ -ряд Габера (*F. Haber*. «*Naturwissenschaften*», 13, 1008, 1925),

426. *E. Posnjak a. A. Merwin*. «*Am. J. Sc.*», 4, 47, 311 и сл., 1919; *F. Haber*. I. е., 1008 и сл., 1925. В новой работе *Н.С. Курникова и Е. Роде*. («*Изв. Инст. физ.-хим. анал.*», III, 1, 305 и сл., Л., 1926) указывают, что существует одно кристаллическое соединение $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ – гетит. Турьит есть окись железа с цеолитным содержанием воды до 8% H_2O . Лимонит строится из гетита, в котором растворена вода. У ксантосидеритов (бобовых руд) отношения более сложные. Не содержат ли они всегда SiO_2 (опал)? Ср. *J. Böhm*. «*Zeitschr. f. Kryst.*», 68, L., 1928, 583.

427. *P. Pascal*. «*C.R.*», 178, 482, 1924.

428. Коллоидное состояние гидратов Al_2SiO_5 точно не установлено. Быть может, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ существует в землистых массах в лабильной связи с богатыми водой магнезиальными силикатами. Может быть, гидратам, отвечающим хлоритам, отвечает кочит, описанный Козу (1922) и его сотрудниками, которому он придает формулу $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_7(\text{HO})_{10}$ (*J. Kozu, K. Seso a. K. Kinoshita*. «*J. of Geological Society of Tokyo*», 29, 1922). Может быть, также некоторые аллофаны и аллофанойды относятся сюда же. См. прим. 430.

429. Каолиновые глины часто содержат гидраты окисей алюминия и железа, коллоидные опалы и т.д. Основательное изучение глин геологами, географами, агрономами, керамистами показывает, что зачастую эти тела – химически очень отличны от каолиновых глин. Есть глины, состоящие из кремнекислоты, другие (как глина мергелей) содержат хлоритовые алюмосиликаты (ср. с. 131), «сукуновальские глины» состоят из магнезиевых водных силикатов. «*China clay*» состоят из чистого мусковита (см. о последних *Л. Иванов*. «*Bull. Soc. Nat. de Moscou*», 507, 1902).

430. По-видимому, для аллофанов будет характерна большая бедность их кремнием, чем для каолиновых глин. Анализы наиболее чистых разностей дают формулу $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot 4\text{--}6\text{H}_2\text{O}$,

но характер воды неясен. Неясно, сколько можно принять гидроксильных групп. К сожалению, очень часто аллофанами называют совершенно разные тела (как и глины). См. сводку у *J. Mellor*: A сошрг. Treat. on inorg. Chem., 6, p. 496 (лит.), Л., 1925.

431. Формула термьерита требует проверки.

432. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», с. 107, 1932. В переработанном виде – «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 337 и сл. Л., 1933.

433. Ср. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Krystall.», S. 359 и сл., 1933.

434. Ср. *В. Вернадский*. Лекции описат. минерал., 1, М., 1899; *Его же*. «Zeitschr. f. Krystall.», 34, S. 58, Л., 1901 (слюдажное ядро); Минералогия, 116 М., 1912.

435. *В. Вернадский*. Geochemie in ausg. Кар., S. 309, Л., 1930.

436. 82,28% – по эмпирическим ионным радиусам Гольдшмидта, 84,34% – по теоретическим числам Паулинга.

437. Числа Гольдшмидта – в скобках числа Паулинга (обозначены Р). См. *V. Goldschmidt*. Ergebnisse d. techn. Roentgenkunde, II, p. 179, Л., 1931.

438. Об его активности см. любопытные замечания у *Н. Антонец*. Гидравлич. свойства каолин, глин, с. 64, М. – Л., 1931 (Керамич. инст., № 32). К сожалению, до сих пор область этих явлений систематически не исследована. Ср. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», с. 107, 1932.

439. *T.S. Hunt*. «Amer. J. Sci.», 3, 19, 350–351, 1880. Эти вычисления были впервые произведены Эбелменом. *H. Ebelmen*. «Rec. Trav. chim.», II, 74, P., 1865.

440. *C.S. Ross a. P. Kerr*. «U. S. geol. Surv. Prof. pap.», 165, E. W., 1930; *R. Sohlberg*. «Amer. Miner.», 18, p. 5, 1933. На основании рентгенограмм можно отличить три полиморфные разновидности – накрит, диксит и каолинит одной формулы $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$.

441. Ф. Кларк относит глины осадочных пород к сланцам. По его мнению, сланцы составляют 4% весовых земной коры («Data of Geochem.», p. 33, 1920). Состав этих сланцев, содержащих каолиновые глины, показывает, что они по большей части состоят из кремнезема (кварца) и алюмосиликатов (ферросиликатов).

442. *C. van-Hise*. A. treatise on metam., W., 1904.

443. *В. Чирвинский*. «Зап. Киевск. общ. ест.», 26, с. 44, К., 1917.

444. *A. Holmes*. «Geol. Magaz.», 6, 2, 102, Л., 1915.

445. Эта реакция соответствует потере воды в наших лабораторных опытах. *П. Земятченский*. Этюды о русских глинах, II, с. 48, 1923; *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», с. 27, Л., 1922; Ср. *Н. Антонец*. Там же, 1931.

446. Эта реакция соответствует искусственному превращению глины в силлиманит; ни дистен, ни андалузит синтетически не получены. Силлиманит получается обжиганием глин при высоких температурах. Ср. *В. Вернадский*. О группе силлиманита, с. 76. М., 1891. Это иногда оспаривается. Думают, что получается только муллит (например, Меллор, Боуэн и Грейг, см. прим. 461). Едва ли такое отрицание правильно. В моих опытах анализ дал в одном случае несомненно силлиманит. Может быть, влияние примесей? Может быть правильно представление о муллите (керамите) как о предельном растворе Al_2O_3 в Al_2SiO_5 . Муллит отвечает формуле, близкой к $Al_6Si_2O_{13}$. Может быть, этим объясняются колебания в составе, которые постоянно наблюдаются; они наблюдались и мною (*В. Вернадский*. «Trans. of Ceramic Soc.», 24, 19, Л., 1924/27) и, таким образом, приводили меня в 1891 г. к формуле $Al_8Si_3O_{18}$ (аналогичной дюмортьериту). В последнее время накапливаются данные, которые указывают, что при высокой температуре действительно может образоваться муллит, а не силлиманит, и что муллит (керамит) есть раствор Al_2O_3 в силлиманите или в близком ему соединении (см. *A. Brauns u. R. Brauns*. «Cbl. f. Min.». 1926, с. 6 и сл. (лит.)). Может быть, вопрос разъясняется указанием Росбо, что чистый муллит имеет формулу Al_2SiO_5 , являясь новой, четвертой полиморфной разновидью Al_2SiO_5 (*P. Rosbaud*. «Zeitschr. Elektrochem.», 32, 319, 1926). Ср. *R. Wyckoff*, *J. Greig a. N. Bowen*. «Am. J. Sc.», 9, 459, 1926; *P. Ewald u. C. Hermann*. Strukturberichte, S. 438, Л., 1929; *W. Bragg*. The constitution of silicates, 2 ed., Л., 1931, p. 19 и сл.; *E. Schiebold*. Ergebnisse d. exact. Naturwiss., S. 378, В., 1932.

447. *В. Вернадский*. О группе силлиманита, с. 48 и сл., М., 1891; Минералогия, 3-е изд., 2, с. 410 и сл., М., 1912.

448. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 6, 6, Л., 1909. Результаты новых синтетических работ *A. Buddington* («Am. J. Sc.», 5, 3, 1922, p. 37), мне кажется, укладываются в рамки высказанной здесь теории. Ср. замечания *А. Гинзберг* и *Х. Никогосяна*. «Изв. Акад. наук», 692, Л., 1936. Ср. другие представления *F. Machatchki*. «Centralbl. f. Miner.», S. 273, А., 1930; 28, 1931;

H. Berman. «Amer. Miner.», 14, 1929; *Warren u. Trautz*. «Zeitschr. f. Krystall.», 75, 525, 1930; *E. Schiebold*. I. c., S. 419, 1932.

449. До 370° растворимость в воде алюмосиликатов и силикатов очень мала. *P. Niggli u. G. Morey*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 83, 382, 1913.

450. О гидротермальных минералах и их синтезах см. *P. Niggli u. G. Morey*. I. c., 369 и сл., 1913; *E. Baur*. «Doelter's Handb. d. Mineralchemie», II, 2, 556 и сл., 1917.

451. *C. Saint-Claire Deville*. «C.R.», 54, 325, 1862.

452. *A. de Schulten*. «C. R.», 90, 1493, 1880; 94, 96, 1882 (180° анальцим); *J. Lemberg*. «Zeitschr. f. Geol. Ges.», 35, 597, 1885 (180–190° анальцим). Первые опыты Лемберга указали на образование цеолитов из их элементов (гидраты глинозема и силикаты) при гораздо более низких температурах, быть может, около 100° (*J. Lemberg*. Ib., 28, 574, 1878). Однако температура не была измерена в опытах этого точного наблюдателя. Было бы очень важно повторить эти опыты с теперешними научными средствами.

Синтез каолина позволяет несколько уточнить нижнюю границу образования каолинового ядра. Каолин получается при гидротермальных процессах, температура которых отвечает температуре синтеза каолиновых алюмосиликатов, ниже указанной. Это синтезы – *S. von Nieuwenburg u. H. Peters*. Rec. des trav. chim. Phys. Bas., 48, Н. 1929, 27; *W. Noll*. «Naturwissenschaften», 29, 1932, 366; *В. Пермяков*. «Изв. Научн. комиссии комитета химизации», 1, Л., 1931, с. 69. При этих условиях и прокаолин – коллоидальный продукт, полученный *Р. Шварцем* и *А. Брекнером* в 1923 г. см. *R. Schwartz u. G. Trageser*. Chemie d. Erde, 7, 1932. S. 566 и сл. (лит.), переходит в каолин. Но каолиновое ядро в прокаолине до сих пор не доказано. Существование прокаолина в природных условиях, допускаемое *Р. Шварцем*, требует еще дальнейшего изучения. Доводы Шварца и Валькера (*R. Schwartz u. Walcker*, 145, 1925, 304) о нахождении его в первых стадиях каолинизации ортоклазов не убедительны. Образование коллоидального алюмосиликата из гидратов глинозема и кремнезема – прокаолина – при низкой температуре очень вероятно. Это указывал уже давно *Касаи* (*S. Kasai*. «Zeitsch. f. Kryst.», 30, L., 1929, 653). Необходим анализ этой реакции с точки зрения термодинамической. Ср. *R. Schwartz u. G. Trageser*. I. c., 1932. S. 584–585.

453. *R. Daly* («Pr. Nat. Acad. Washington», 3, 659, W., 1917) обратил внимание на очень рас пространенный процесс кристаллизации щелочных полевых шпатов в известняках при низких температурах, ниже 100°, может быть, ниже 70°. *Р. Дэйли* изучал его для Западной Европы и Северных Соединенных Штатов Америки, но это общий процесс. В России его изучали *П. Земятченский*, *Я. Самойлов*, *А. Ферсман*, *П. Борисов*, *В. Чирвинский*. Он входит в ряд других аналогичных процессов, каковым является, например, кристаллизация цеолита при низкой температуре, например, в Пиренеях, исследованная *А. Лакруа* (*A. Lacroix*. Minéralogie de la France, 2, 335, P., 1897), или на дне моря (*J. Murray a. Renard*. Deep sea Deposits, L., 1891, «Challenger Rep.»). Это частичное проявление великого природного явления – превращения каолиновых глин в каолиновые силикаты в глубоких частях биосферы. Эта кристаллизация щелочных полевых шпатов не является новым образованием из компонентов (т.е. это не синтез каолинового ядра), но лишь химическим превращением тел, обладающих уже каолиновым ядром. Процесс идет не только в известняках, но и в песчаниках, в песках. Из более новой литературы см. *В. Батушин*. «Изв. Геол. ком.», 47, № 1, Л., 1928; *D. Reynolds*. «Geol. Magaz.», 390 (лит.), 1929; *J. Singewald u. C. Milton*. «Bull. Geol. Soc. of Amer.», 40, 463, 1929; *О. Аншелес и П. Татаинов*. «Изв. Геол. Кавк. . Упр.», 50, вып. 25, с. 412, 1931. Возможно, что здесь есть и другой процесс – выделение полевых шпатов из водных растворов в пластовых водах.

454. Каолиновая кислота эта была названа *С. Вейбергом* («Тр. Геол. музея Акад. наук», 1912).

455. Точные измерения *E. Klever u. E. Kordes* («Veröff. aus d. Kaiser-Wilhelm Instit. f. Silikatforschung.», Bd. III, В., 1929/30); *С. Вологдин и Л. Чернобаев* («Изв. Донск. политехн. ин-ст», 1, с. 60 и сл., Нов., 1912) дали 12,0 кал/мол. О значении этого факта ср. *В. Вернадский*. Die Naturwissenschaften in d. Sowjet-Union. издан. O. Vogt, 343, В., 1929; здесь ошибочно напечатано «Sillimanit» вместо «Kaolinanhydrid». Ср. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 361, L., 1933.

456. Ср. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», с. 107 и сл., 1932; *Его же*. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 337, 1933.

457. До сих пор продукты присоединения к каолиновым ядрам не наблюдались среди минералов метеоритов; однако соли каолинового строения среди них встречаются.

458. C. *Sainte-Claire Deville*. «Ann. Chim. et Phys.», 3, 40, 257, 288, 1854. Этот забытый мемуар и сейчас очень интересен. В нем можно найти ясные зачатки современных петрографических идей. Ср. C. *Sainte-Claire Deville*. «C. R.», 54, 880–881, 1862. О Сент-Клер Девилле см. A. *Lacroix*. Notice histor. sur le 3-me fauteuille de minér, de l'Acad., p. 33 и сл., P., 1929.

459. B. *Вернадский*. I. е., 337, 1929.

460. H. *Le Chatelier* («Bill. Soc. Minér. Franc.», 10, 206, P., 1887) первый заметил выделение пепла при этой температуре у галлузитов и коллоидальных глин. Позднейшие наблюдения показали общий характер этих явлений. Экзотермическая реакция иногда ошибочно объясняется, например, Меллором, существованием свободного глинозема, который, как то показал Ле Шателье, претерпевает также экзотермическое превращение, однако при более низкой температуре (850°).

461. B. *Вернадский*. О группе силиманита и роли глинозема в силикатах, «Bull. Soc. Natur. de Moscou», p. 76, M., 1891; П. *Земятченский*. I. е., с. 84, 1923. Вопросу этому в последнее время посвящена огромная литература. Кроме перечисленных (прим. 446) работ см. еще J. *Mellor and Scott*. «Transaction of the céram. Soc.», XXIII, L., 1925; B. *Агафонов и В. Вернадский*. «C. R.», 1082, 1924; B. *Искуль*. Об отношениях каолинита к высокой температуре, Л., 1925 («Тр. Керам. ин-ст.», 2); A. *Гинзберг, X. Никогосян и А. Читаев*. Об изменении каолинита при нагревании, «Тр. Инст. прикл. минерал.», 22, M., 1926; J. *Greig*. «J. Amer. Ceram. Soc.», 8, 1925; N. *Bowen, J. Greig a E. Ziess*. «J. Washington Acad. Sci.», 14, 187, 1924; F. *Neumann*. «N. Jahrb. f. Miner.», Beil. Bd. 53, 1925; J. *Norton*. «J. Amer. Ceram. Soc.», 8, 1925; F. *Raaz*. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 38, 583, 1925; Г. *Уразов*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 154, 152, 1926; R. *Schwarz u. H. Merk*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 156, 1, 1926; Л. *Струтинский*. «Ж. русск. физико-хим. общ.», 59, Л., 1927; Д. *Белянкин*. «Докл. Акад. наук», 279, Л., 1928; J. *Hyslop a A. Rooksby*. «Trans. of Ceram. Soc.», 27, 219, 1928; K. *Spangenberg*. «Keram. Rundschau», № 21 u. folg., 1927 (большой список литературы); Г. *Уразов и Н. Влодавец*. «Изв. Геол. ком.», 45, Л., 1927; W. *Eitel*. «Keram. Rundschau», 37, 1926.

462. В природе встречается несколько разных ангидридов. Литература о муллите (керамите) (ср. прим. 446, 461). Ему близок и (также с избытком Al_2O_3 по отношению к Al_2SiO_5) дюмортьерит ($Al, B)_8(Si_3O_{18})$. Чистый алюминиевый дюмортьерит синтетически получен Сент-Клер Девиллем (Ch. *Sainte-Claire Deville et Caron*. «Ann. Chim. et Phys.», 4, 5, 114, 1865). Мною получена другая полиморфная разность β-дюмортьерит без бора (B. *Вернадский*. I. е., 81, 1891). Есть ангидрид $Al_4Si_3O_{12}$, содержащий меньше Al_2O_3 , чем соединение Al_2SiO_5 . Он синтетически получен Фреми и Фейлем (Fremi et Feil. «C. R.», 85, p. 1032, P., 1877) и встречается в природе в виде ксенолита. О существовании ксенолита как минерала, отличного от силлиманита, см. B. *Вернадский*. I. с., с. 52 и сл., 1891. Дельтер (C. *Doelter*. «Handb. d. Mineralchemie», 2, 2, 14, 1917) приводит анализ ксенолита, сделанный Вииком, но не упоминает о втором анализе, продланном Комоеном (Komonen u. *Nordenskiöld*. «Acta Soc. Fennicae», I, 375, H., 1842; ксенолит рассматривается Дельтером как синоним силлиманита. Мне кажется, что факты противоречат этому воззрению.

463. О нахождении андалузита в тектитах упоминают Р. Браунс и М. Бауэр. Это нахождение ни на Земле, ни синтетически не наблюдавшееся, может служить доказательством особого генезиса тектитов. Тщательное исследование такого парагенезиса андалузита должно быть поставлено на очередь дня. Нужна проверка.

464. C. *Вейберг*. «Тр. Геол. и минер. музея Акад. наук», 4, 160, Л., 1911. Он защищает взгляд, что между структурой каолиновых силикатов (соли кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$) и «маргаритических» силикатов (соли кислоты $H_2Al_2SiO_6$) нет большой разницы, так как различие температур их образования незначительно. Все же эта область существования калиевой соли каолинового ядра ограничена определенной температурой, ниже которой это соединение неустойчиво и переходит в другое, что именно и доказывают опыты C. Вейберга. Ср. P. *Niggli*. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 98, 319, 1916.

465. О температуре плавления анортита см. G. *Morey a N. Bowman*. «Am. J. Sci.», 5, 4, 1922.

466. G. *Morey a N. Bowman*. I. с., p. 8, 1922.

467. Устойчивость каолинового ядра в натровых, калиевых и кальциевых соединениях очень различна. Она определяет появление определенных минералов в отдельных горных породах. Так, например, $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ (ядеит) не выделяется в кислых изверженных породах при высокой температуре в противоположность $K_2Al_2Si_4O_{16}$ (лейциту), так как альбит $Na_2Al_2Si_6O_{16}$

не разлагается при высокой температуре (*G. Morey and N. Bowman*. I. с., 20, 1923). Свойства кислоты $H_2Al_2Si_7O_{12}$ (пирофиллит) кажутся при высокой температуре очень отличными от свойств $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ (каолина, ср. *H. Houldsworth a. J. Cobb*. «Trans. Ceram. Soc.», 22, St., 134, 1923) и требуют тщательного изучения. С этой точки зрения очень важны находящиеся в печати наблюдения С.М. Курбатова, что альбиты переходят при гидротермальных условиях в пирофиллиты, а не в каолины (Урал, Минусинск). Ср. любопытные указания о термических соотношениях лейцита и ортоклаза – *E. Schiebold*. «N.J. f. Min.», 64, S. 291, S., 1931.

468. Ср. *F. Clarke*. I. с., 295, 1924.

469. Алюмосульфаты (квасцы) по большей части рассматриваются как двойные соли, но это делается лишь по рутине. Образование алюмосульфатов путем разложения алюмосиликатов есть один из многочисленных фактов, доказывающих сложность строения алюмосернокислого ядра.

470. Ср. *L. de Launay*. Gîtes min. et metallif., 2, P. et L., 247 и сл., 1913.

471. *J. Forchhammer*. «Report of the British Assoc. f. the advanc. of science», 14, 155, L., 1845.

472. Условия образования алюмосульфатов при низких температурах и их отношение к алюмосиликатам еще мало изучены. Ср. *Н. Смольянинов*. Этюды о русских глинах, 125, II., 1923. Месторождения каолина и алунига на Урале. Ср. *Его же*. «Тр. Инст. прикл. минерал. и метал.», № 19, М., 1926. *Д.П. Малюга*. К геохимии рассеянных Ni и Co в биосфере, «Тр. Биогеохим. лаборатории», 8, 1946.

473. О значении водных магниевых силикатов в химии земной коры ср. *И. Лукашевич*. Органическая жизнь земного шара, 2, 123, 1909; *А. Ферсман*. «Тр. Геол. музея Акад. наук», 7, 206, II., 1916. Дает магнезия в верхних частях земной коры ср. интересные указания К. Бишофа – *C. Bischof*. «Lehrb. d. chem. u. phys. Geol.», I, 78, Bonn, 1847.

474. *H. Washington a. F. Clarke*. «Proc. Nat. Acad. Washingt.», 112, W., 1922.

475. *Г. Чермак*. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», I, 31, 1871. Ср. *C. Doelter*. «Handb. d. Mineralch.», 2, 1, 568, 1914.

476. *F. Zambonini*. Osservazioni s. compos. chim. di alcuni miner., I, Nap., 1914, 10 («Extr. di Atti. etc.», «di Soc. di Nat.», 16). Он дает общий обзор состояния этого вопроса до 1914 г.

477. *С. Морозевич*. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 18, 116, 1899; *F. Zambonini* (I. е., II, 1914) указывает, что опыты Морозевича не дают еще окончательного разъяснения вопроса.

478. Следует отметить, что магниевые алюмосиликаты – каолиновые и хлоритовые – не существуют в метеоритах.

479. А. Готье первый указал на исключительную роль магнезия в строении хлорофилла (а не Р. Вильштеттер; см. *R. Willstätter*. «Ann. d. Chemie», 350, 55, 1906; *F. Czapek*. Biochemie d. Pfl., 2 Aufl., I, 569, J., 1912). Большие работы в этой области Р. Вильштеттера, однако, впервые выяснили характер магнезия в его молекулах. Ср. *R. Willstätter u. Stall*. Untersuchung iib. Chlorophyll., В., 1913; Работы Готье: *A. Gautier*. Hommage Chevreuil., p. 48, P., 1886; *Его же*. Cours de chimie, 3, 21, P., 1892; *Его же*. «C. R.», 120, p. 355, P., 1895.

480. *В. Вернадский*. Химический состав живого вещества, с. 27, II., 1922.

481. Очевидно, содержание магнезия в веществе, в которое геологически превращается хлорофилл, должно быть значительно больше. С этой точки зрения чрезвычайно интересны части угля, происшедшие из зеленых масс растительных остатков, – *кларены*. В них содержание магнезия достигает 10% и больше. «Кларен» составляет иногда значительную часть массы угля. О таком происхождении см. *M. Stones*. «Proc. Roy. Soc.», В. 10, 480, L., 1919; *R. Lessing*. «Trans. of Chem. Soc.», 117, 264, 1920. Хлорофилл сохраняется без разложения в нижних частях илистых осадков (анаэробная среда) геологически длительное время. Известны его находения в постплиоценовых осадках. См. *Б. Исаченко*. «Изв. Сапропел. ком.», 2, 73, Л., 1925; *В. Любименко и М. Гаузер-Черноусова*. «C. R.», 190, p. 813, P., 1930. Ср. *Д. Вериги*. «Отч. Одесск. Бальнеол. общ.», 1877–1881», с. 81, О., 1881; *Д. Черноусова*. «Zentrbl. f. Miner.», 13, 314, 1930. Хлорофилл сохранялся в битуминозных сланцах вернеюрского возраста Чувашской республики. См. *А. Орлов*. «Природа», I, с. 61 (спектр.), 1933.

482. *G. Kreps et N. Verzbinskaja*. «J. du Conseil Intern. Expl. de la Mer», V., 359, 1930; до $1,2 \cdot 10^{-40}$ хлорофилла в 1 м³ воды Мурманского моря. Очевидно, в планктоне количество хлорофилла должно быть в тысячи раз больше. Магнезия в зоопланктоне моря (Мурманское), по А. Виноградову (*В. Вернадский*. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 44, S. 191, 1833), до $4,4 \cdot 10^{-20}$. Фитопланктон моря не анализируется. В пресноводном планктоне (единичные наблюдения), по

А. Виноградову, $5,0 \cdot 10^{-2}\%$ (А. Виноградов. «Тр. Биогеох. лабор.», 1, 1928). Необходим количественный учет явлений.

483. О биогеохимической функции см. В. Вернадский. «Изв. Акад. наук», с. 645, 1931.

484. Я. Le Chatelier. La silice et les silicates, 469, P., 1914.

485. Это хлориты, богатые феррисиликатами, например шамозиты. Их роль в геохимической истории железа совершенно иная, чем роль магниевых хлоритов в истории магния. Также и генезис этих хлоритов совершенно иной. Не исключена возможность, наоборот, весьма вероятно, что они биогеохимического происхождения. Это возможно для группы глауконита и хлорита, близкой к шамозиту и принимающей участие в строении новейших оболитовых руд (например, в Лотарингии), для группы бавалита или бравэзита. Последние, может быть, идентичны с шамозитами. Характерно, что феррисиликаты хлоритового строения образуются выветриванием и метаморфизмом силикатов закиси железа (группы оливина).

486. См. В. Вернадский. История прир. вод, 1, Л., с. 161, 1933; *Ego же*. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, L., S. 368, 1933.

487. О кристаллохимической структуре серпентинов, еще не вполне разобранный, см. E. Schiebold. «Ergebn. d. exakt. Naturw.», XI, S. 412 и сл., В., 1932. Шибольд принимает включение групп (ОН) и (H₂O) (эти последние – не ионы). Это гипотеза, не вытекающая из опыта.

488. О волосных водах см. В. Вернадский. История прир. вод, I, 1, Л., 1933, с. 34, 93; о пластовых – там же, 2, 1934, 85. Ср. *Ego же*. «Соц. реконструкц. и наука», М., с. 52 и сл., 1932.

489. Вероятно, в этих областях больших давлений разница между пластовыми водами и водами, занимающими трещины и пустоты («Истор. прир. вод.», 1, 2, Л., 1934, с. 85), исчезает.

490. В. Вернадский. I, с., 1, 2, Л., с. 86, 1934.

491. Энафит – один из продуктов выветривания серпентина был более подробно исследован А. Штрауфом {А. Schrauf. «Zeitschr. f. Krystall.», S. 45 и сл., 1881). Его формула для главного компонента соответствует H₂Mg₃Si₂O₁₀, но энафит содержит еще, кроме того, Al₂O₃ и F₂O₃ (всего 2,67%), и анализ как раз соответствует изоморфной смеси двух компонентов: H₆Mg₃Si₂O₁₀ и H₂(Al, Fe)₂ · SiO₆. Его можно также рассматривать как изоморфную смесь H₆Mg₃Si₂O₁₀ и продукта его присоединения H₆Mg₃Si₂O₁₀ · H₂(Al, Fe)₂SiO₆. Его строение аналогично строению других водных магниевых силикатов. См. с. 128 и сл.

492. О генезисе серпентина существует сводка (и библиография) у W. Benson. «Am. J. Sci.», 4, 6, 694, 1918.

493. Анализ Т. Николаевского указывает для чистого кеффекелита из Бахчисарая 22,09%. А. Ферсман. Материалы для изучения произв. сил России, I, 3, 10, 1918.

494. Строение хлоритов резко отлично от строения хлоритоидов. О строении хлоритов см. с. 136. Хлоритоиды названы так по внешнему сходству с хлоритами. Однако и это внешнее сходство очень ограничено; твердость и уд. вес хлоритоидов значительно выше твердости и уд. веса хлоритов. Светопреломление хлоритоидов значительно больше хлоритов и т.д. В названии запечатлелась ошибка первых наблюдателей. Хлоритоиды – соли (и продукты присоединения к солям) кислоты H₂Al₂SiO₆ (resp. H₂Fe₂SiO₆). Хлориты – соли многоосновных кислот, большею частью более богатых кремнием. Хлоритоиды дают кальциевые соединения, хлориты – нет.

495. Нам еще очень мало известно о выветривании хлоритов в биосфере. По-видимому, богатые алюминием довольно стойкие. Библиография см. C. Doelter. I. е., 11, 2, 651 и сл., 1917; П. Земятченский. I. с., 173 и сл., II., 1905; П. Борисов. «Отчеты заседаний Пб. общества натуралистов, минер. и геол.», 172, 1905; П. Земятченский. I. е., 1923.

496. E. Wülfing. Unters. d. bunt. Mergels d. Keuperformation, St., 1899, 22 («Jahresb. d. Ver. Vaterl. Natur. Wurtemb.», 56, 1900); H. Le Chatelier. La silice et les silicates, P., 1914; J.L. Thiebaud. «C. R.», 175, 447, 1922; 177, 275, 1923; *Ego же*. Contrib. à l'étude des sédiments argilo-calcaires du bassin de Paris. Nancy, 1925.

497. Анализ Е. Вюльфинга соответствует кислоте Al₂Si₂O₇(ОН)₈, тогда как анализ Тибо – кислоте Al₂Si₄O₇(ОН)₈.

498. А. Ферсман. «Изв. Акад. наук», XI, с. 25 и сл., 1908; «Записки Акад. наук», 8, 22, № 2, XI, 1923.

499. А. Ферсман допускает, что А может иметь формулу каолинового типа («Геохимия России», I, II., 1923).

500. А. Ферсман. I. е., 1918 (см. прим. 493).
501. H. Le Chatelier. I. е., 446, 469, 1914.
502. Согласно Дальмеру (*Dalmer*. «Cbl. f. Miner.», 51.8, 1908). Новые определения *J. Orcei*. *Recherches sur la compos. chimique des chlorites*, «Bull. Soc. Min. de Fr.», P., 1927; *Н. Курников и В. Черных*. «Зап. Минер. общ.», 55, 183, 1926.
503. В. Вернадский. Материалы для спектроскопии земной коры, Избр. соч., I, с. 493, 1954.
504. См. В. Вернадский. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, 353 и сл., 1933; В. Вернадский. «Доклады Акад. наук», с. 117 и сл., 1932.
505. В. Вернадский. «Соц. реконстр. и наука», № 1, JI., с. 67, 1932.
506. Macie. *Philos. Trans.*, 81, p. 370, L., 1791; *L. de la Métherie*. «*Crell's chem. Annalen*», 2, 237, 1792; *L. Vauquelin*. «*Ann. Chim.*», 29, P., 1799 (An. VII); *H. Davy*. «*J. of natur. philos.*», ed. by A. Nicholson, 3, 138, L., 1799.
507. O. Müller. *Zoologia Danica*, V, III, Descriptis et tab. addidit, P.C. *Abildgaard*. 6–7, H., 1789.
508. Th. de Saussure. *Rech. zur la végét.*, 301, P., 1804.
509. P. Masé. «*Ann. de l'Inst. Pasteur*», 28, p. 20 и сл., 1914; там же. 33, 139, 1919.
510. O. Richter. «*Denkschr. d. Wien. Akad. d. Wiss. Math.-Nat.*», KL, 84, 739, 1909.
511. A. Herrera. *Notions de biologie et plasmogénie*, trad. par *Renaudet*, 49, L., 1906; *Его же*. *La plasmogenie*, P., 1912. Оттиск из «*Revue des idées*», 20–21. *Его же*. «*Revue scientif.*», 59, 604, P., 1921. Существует большая литература о пласмогенезе. Многие ее утверждения имеют характер гипотез и довольно грубых аналогий. Но все же значение кремния для строения организмов, может быть, оценивается здесь, в общем правильное, чем в господствующих биологических представлениях. Интересны опыты Херреры над получением кремнеземных скелетов тканей, достигаемые осторожным прокаливанием живых тканей (*A. et A. Mary*. *Principe's de plasmogenie*, 136, 1916). Новые проверочные опыты были бы здесь необходимы. Ср. прим. 408. Надо помнить, что еще не получено в достаточной мере механическое проникновение микроскопической пыли, кремнеземистых пылинок даже в кровь. См. *L. Lematte et E. Kahane*. «*C. K.*», 196, p. 577–578, 1933.
512. Этот круговорот кремния имеет геохимическое значение; например, обогащение планктона диатомеями в озерах наших широт весной и осенью или изменение распределения кремнезема на полях злаков наших широт с возрастом растений. То же явление можно заметить в лугах и т.д.
513. В. Вернадский. Химический состав жив. вещ., П., 1922.
514. Существование организмов, содержащих при жизни больше 10% Si, не вполне доказано. Некоторые анализы диатомей, например, анализ Т. Андерсона (см. *J. Murray a. Renard*, *Deep Sea Deposits*, 281, «*Challenger Rep.*», L., 1981), подтверждают этот факт, другие же противоречат ему, так, например, анализы Генсена (*V. Hensen*. «*Fünfter Bericht d. Comm. Z. Wiss. Unters. d. deutsch. Meere*», 34, 38, B., 1887) указывают для диатомей и для радиолярий количество кремния, не превышающее 2,5% Si. Однако в этом случае чистота анализируемого вещества сомнительна.
515. В. Вернадский. I. с., 1922. Ср. А. Виноградов. Геохимия жив. вещ., JL., 1932.
516. J. Murray a. J. Hjorth. *The dcaphs of Ocean*, 165, 380, L., 1912; *J. Murray a. R. Irvine*. «*Proceed of R. Soc. of Edinb.*», 230–231, E., 1891; *J. Murray a. Renard*. *The deap Sea Deposits*, 282, 1... 1891, «*Challeng. Rep.*»; *J. Murray*. «*Intern. Revue f. Hydrob.*», 12, J., 1908.
517. L. Cayeux. *Introducuf. à l'étude des roches sédim.*, P., 1916.
518. C. van Hise. *A Treatise on metamorph.*, 850, W., 1904.
519. L. Cayeux. «*Bull. Soc. Geol. de Fr.*», 3, 22, 197, 1894.
520. Я. Самойлов. «*Тр. Инст. прикл. минер.*», 4, 7, М., 1923.
521. V. Zanop. «*Memoire d. Academia d. Sci. di Nuova Lincei*», 2, 14, p. 89, R., 1930.
522. Следующие по древности будут диатомовые из лейяса, описанные Ротплетцем (*A. Rothpletz*. «*Zeitschr. Geol. Ges.*», 48, 910, 1896). Они принадлежат к современному роду *Ruxidicula* и часто встречаются в верхнем лейясе Вюртемберга. По возрасту наиболее близко стоящие диатомовые принадлежат верхнему мелу. Из девона и силура описаны формы, которые, вероятно, относятся к диатомеям (*A. Rothpletz*. I. с., 912). Отсутствие ясных остатков диатомей в течение целых периодов (до карбона, от перми до лейяса, от лейяса до верхнего мела), очевидно, не является случайностью. В то же самое время, начиная с верхнего мела и в тече-

ние всей третичной эры вплоть до нашего времени, мы имеем мощные развития этой флоры, дающие тысячи видов. Наиболее вероятным является объяснение, данное Л. Кайе, что их остатки легче растворяются в водах вследствие особой растворимости их кремневых скелетов. *L. Cayeux*. Introduction à l'ét. des roches sédim., P., 1916; ср. *Я. Самойлов*. I. с., 1923, 5.

523. О биогеохим. функциях жизни см. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», с. 645, 1932.

524. См. цифровые данные в моей «Истории прир. вод», 1, Л., 1933.

525. О характере нахождения кремния в природных водах см. Там же, с. 104.

526. К сожалению, нет опытов над явлением окремнения. Не происходит ли этот процесс при участии бактерий? Как установил Л. фон Бух, он всегда наблюдается внутри «органических материй». Ср. *F. Pia*. Pflanzen als Gesteinsbildner, 56–57, B., 1928; *W. Deecke*. Die Fossilisation, с. 72 и сл., 1923 (В. Дееке не указывает на возможность биохимического процесса).

527. Ср. например, *B.E. Bachmann*. «Ber. d. Deutsch. Botan. Ges.», 22, 101, 1904; 29, 263, 1911; *K. Bassalik*. «Zeitschr. f. Gerungs – Physiol.», 2, 17, 1912; *E. Mellor*. Les lichens vitricoles, 117, P., 1922; *Winchell*. «Econ. Geol.», 16, 481, 1921; *K. Bassalik*. «Chemik polskir», XIII, 147, 223, 250, W., 1913.

528. См. большую литературу и обзор состояния вопроса у *Stroemme*. Doelter's Handbuch d. Mineralchemie.

529. См. например, значение бактериальной флоры при технической обработке глин (глиняное брожение) – *Rohland*. «Biochem. Zeitschr.», 39, 205, 1912.

530. *W. Logan*. Kaolin of Indiana, p. 45, 62, 70, Ind., 1919 («Dep. of conservation. State of Indiana», Publ., N 6).

531. Я уже указывал, что алюмосульфаты часто образуются в присутствии живого вещества. Обыкновенно это объясняется действием не живых организмов, но органических веществ, связанных с их разрушением. Допускают, что эти органические вещества восстанавливают соединения железа и благоприятствуют образованию сульфатов железа. Образовавшиеся сульфиды, как например, марказит, неустойчивы. Они дают при окислении серную кислоту, которая разлагает глины. Однако обычно окисление сульфидов (и особенно H_2S) в биосфере – явление биохимическое, и сульфаты образуются благодаря действию особых бактерий. Очень вероятно, что аналогичным процессом является и образование алюмосульфатов и что оно и разрушение каолинового ядра каолиновых алюмосиликатов, сопровождающее обычно образование алюмосульфатов, является также биохимическим процессом, аналогичным образованию глауконитов, алюмофосфатов и гидратов глинозема. Наблюдения Логана (прим. 530) как раз вводят в круг этих процессов.

532. Литература о глауконитах очень велика, и их строение, здесь рассмотренное, обычно толкуется иначе. Ввиду этого я привожу здесь только те работы, которые побуждают меня отклонять обычное объяснение. Помимо критической переработки опубликованных фактов, я в свое время обращался для проверки и к опыту и к наблюдению. *C. Gümbel*. «Sitz. d. Math. – Nat. Cl. d. Akad. d. Wiss. in München», 16, 1886; *J. Murray a. Benard*. Deep Sea Deposits, 387, L., 1891 («Challenger Rep.»); *К. Глинка*. Глаукониты, II., 1896; *L. Cayeux*. Contrib. à l'étude microsc. des terrains sédim., I, 170 и сл., L., 1897 («Mém. Soc. Géol. du Nord», 4); *F. Clarke*. Monographs of U.S. Geol. Survey, 43, 243, W., 1903; *L. Collet and G. Lee*. «Proc. of R. Soc. of Edinb.», 26, 246, E., 1906; *J. Murray a. E. Philippi*. Wiss. Ergebn. d. deutsch. Tiefsee Expedition, 20, 4, 175, J., 1908; *W. Caspary*. «Proc. of R. Soc. of Edinb.», 30, 367 и сл., K., 1909; *А. Архангельский*. Материалы для геологии России, 25, 11, 550, 1912; *L. Cayeux*. Introduc. à l'étude des roches sédim., P., 1916; *F. Clarke*. Data of Geochemistry, 519, W., 1924; *R. Mansfeld*. «Econ. Geol.», 15, 1920; *A. Hallimond*. «Miner. Mag.», 19, 33, L., 1922; *De Chaves*. «Boletín R. Acad. Ciencias da Cordova», 1, 55, 1922. Важную сводку дал *P. Niggli*. «Zeitschr. f. Kryst.», 57, 436, 1923; *L. Fermor*. Records of geol. surveys of India, 58, 310, 1925; *C. Ross*. «Proceed. of U.S. Nation. Mus.», 69, 1926; *K. Hummel*. «Geol. Rundschau», 13, p. 41, 97, 1922; *K. Smulichowski*. Kosmos, 44, L., 1924; *П. Пилипенко*. «Учен. записки Сарат. унив.», 5, 1926; *H. Schneider*. «J. of Geol.», 35, 281, 1927; *A. Halimond*. «Amer. Miner.», 13, 589, 1928; *Takahashi a. Yago*. «Econ. Geol.», 24, p. 839, 1929; *В. Малышева*. Глауконит, «Мат. Ком. ест. пр. сил.», 81, Л., 1930.

533. *А. Архангельский*. I. с., 561, 1912; *L. Cayeux* (I. с., 248, 1916) рассматривает псевдоморфозы глауконита по полевому шпату как механические псевдоморфозы. Ср. новые наблюдения *К. Савич-Заблоцкого*. «Зап. Рос. минер. общ.», 56, с. 44, Л., 1927.

534. Кислота $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_8$ отвечает формуле Каспари (*W. Caspary*. I. с., 367, 1909) – $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{12}$, ангидрид установлен Кларком. Более богатый кремнием ангидрид вытекает из формулы Шнейдера, который считает, что кальций не входит в состав глауконита.

535. *Caspary*. I. с., 368, 1909.

536. *M. Kišpatič*. «Neues Jahrb. f. Miner.», Bd. 34, 514–548, 1912; *F. Tučan*. Там же, 404, 422, «Гласник Геогр. Друштва», 9, Z., 1924. Наличие гидратов глинозема наблюдается в многочисленных других морских известковых отложениях и в мергелистых отложениях, на что указывал М. Франк (*M. Frank*. «Cbl. f. Min.», 273 и сл. с библиографией, 1928). Однако эти гидраты представляют, как он, по-видимому, считает, литериты суши, которые были снесены в море. Это детрит суши. Необходимо изучить с этой точки зрения илы океана и глауконитовые илы, в частности, в условиях, исключающих влияние литеритового детрита суши.

537. Значительная часть terra rossa является почвой, и там возможен процесс латеризации для объяснения образования гидратов окиси алюминия. Однако едва ли эта гипотеза объясняет terra rossa, например, Адриатического побережья. См. сводку о положении вопроса *E. Blank*. Handbuch d. Bodenkunde, 3, S. 195, B., 1932.

538. *A. Gautier* («Ann. des mines», 3, 5, 135, P., 1894) первый понял важность этого явления, изучая генезис минервита во Франции. Общий характер этого процесса был установлен А. Лакруа. Ср. *A. Carnot*. «Ann. des. mines», 8, 314, P., 1895; *J. Teall*. «Quarterly J. of Geol. Soc.», 54, 230, L., 1898; *A. Lacroix*. «Bull. Soc. Min.», 28, B., 1905; «C. R.», 143, 663, 1906; «Minéralogie de la France», IV, 481, P., 1910; «Arch. de Mus. d'hist. natur.», 5, 3, 91, P., 1911; «Bull. Soc. Min.», 35, 14, 1912; *A. Gautier*. «C. R.», 158, 912, 1914; *H. Leitmeier*. «Festschrift C. Doelter», Dr., 1928.

539. Алюмофосфаты обыкновенно считаются двойными основными солями фосфорной кислоты. *A. Werner*. Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem., 3. Aufl., 212, L., 1913. Мне кажется, что изучение природных процессов позволяет придавать им более определенное строение. Ясна заслуживающая внимание и очень определенная аналогия строения алюмофосфатов, алюмосульфатов и алюмосиликатов, генетически, как видим, связанных. Она резко проявляется в рассматриваемых процессах. Алюмофосфаты можно по аналогии с алюмосиликатами, не говоря о других особенностях, рассматривать как производные алюмофосфорных кислот. Все эти тела имеют, вероятно, схожее химическое строение и содержат схожие ядра (где Al имеет четыре связи). В рассмотрение этой проблемы я не могу здесь вдаваться.

540. *C. Северин*. «Вестн. бакт. агрон. станции им. В. Феррейна», 18, М., 1911; *Его же*. «Cbl. f. Bacteriol.», 2, 28, 561, 1910; *J. Stoklasa*. Там же, 29, 385 и сл., 1911; *J. Stoklasa u. Kvička*. 61, 298, 1924; *Я. Душечкин*. «Ж. опытно-агрономии», 12, 666, II., 1911; *Его же*. «Сообщ. Всерос. общ. сахарозаводч.», 31, с. 1, II., 1914. Биохимический характер миграции фосфора почвы впервые указан П. Костычевым в 1892 г. (*С. Северин*. I. с., с. 157, 1911); *К. Рудаков*. «Бюллетень почвоведения», 2–4, 22, М., 1926; *Его же*. «Вестник бакт. агрон. станции», 24, 25, М., 1926, 1928; *Его же*. «Centralbl. f. Bacteriol.», 2, 70, 202, 1927. Ср. *М. Егоров*. «Украшск. хим. журнал», 11, с. 75, X., 1926; *Н. Худяков*. Сельскохозяй. микробиол., М., 1926; *S. Waksman*. Soil Microbiology, 2-е изд., 1931.

541. *M. Bauer*. «N. Jahrb. f. Min.», 2, 165, 1898; о его предшественниках см. *J. Harrison*. «Geol. Mag.», 5, 7, 445, 1910.

542. Литература о латеритах указана в следующих работах (представляющих также обзор наших теперешних знаний): *A. Lacroix*. Nouveaux arch. du Museum d'hist. nat., 5, P., 1914; *К. Глинка*. Учение о почвах, 2-е изд., II., 1915; *Morrow Campbell*. On laterite, L., 1917 («Ext. the Mining Magazine»), *Н. Harrasowitz*. Laterite, B., 1926, «Fortschr. d. Geol.» (он оставляет без внимания биохимические явления).

543. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, L., 1933.

544. *T. Holland*. «Geol. Mag.», 4, 10, 63–64, L., 1902.

545. *J. Murray a. R. Irvine*. «Proceed. R. Soc. Edinb.», 18, 245, E., 1891.

546. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 121, Л., 1921; *В. Вернадский*. «C. R.», 175, 452, 1922; *Н. Сурпин*. Там же, 1227; *Л.П. Виноградов, Е.А. Бойченко*. Разрушение каолина диатомовыми, «Докл. Акад. наук», 37, 1942.

547. Существование этого процесса доказано опытами К. Гедройца. См. *К. Гедройц*. «Ж. опытно-агрономии». 400, II., 1916; *Его же*. Осолодение почв, М., 1926; *Его же*. Почвенный поглощающий комплекс, Л., 1925. Распадение каолинового ядра происходит в природе при помощи растворов, находящихся в почве, при условиях, допускающих возможность биохимических процессов. Возможность этого для данного явления не была учтена ни Гедройцем,

ни позднейшими почвоведом. Однако из описания опытов Гедройца ясно, что одновременно с распадением алюмокремневого комплекса идут в той же среде – при условиях распада – биохимические процессы. Гедройц допускает их существование для объяснения одновременного исчезновения органических веществ. Ввиду особого характера каолинового ядра и трудности распада в биосфере эндотермического тела было бы очень важно экспериментально точно исследовать условия, в которых распадается каолиновое ядро (по-видимому, так легко) в изученных Гедройцем процессах. Помимо биохимических процессов, мыслимо ли здесь действие частичных сил? Это неясно.

548. Невозможно дать числа, ни даже определить порядок явлений в этой оболочке. По-видимому, кварц собирается уже в верхних частях в биосфере – в почвах и в некоторых областях стратисферы, тогда как большая часть свободного кремнезема собирается в более глубоких частях Земли – в верхней части метаморфической геосферы.

549. *C. van Hise. A treatise on metamorphism*, 618 и сл., 960 и сл., W., 1904.

550. Для диатомовых см. *O. Richter. «Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss.»*, 84, 739, 1909.

551. Это явление объясняет образование мусковитов (гидромусковитов) и полевых шпатов, которое мы так часто наблюдаем в детритовых поверхностных породах и в известняках при низкой температуре. Ср. прим. 453.

552. Количество воды в живых организмах не может считаться до сих пор точно установленным. По-видимому, пределы ее содержания колеблются между 6–99%, причем оба эти числа могут измениться в пределах 1–2%, примерно, $6\pm 2\%$ – $99\pm 2\%$. Есть указание на нахождение 99,7% воды для медуз. Это число вызывает сомнения, и возможно, что здесь, кроме воды, учтено большое количество легколетучих органических веществ, свойственных этим организмам. Прямые определения воды в организмах очень редки и немногочисленны; несомненно, вода находится в организмах в разных формах. Сейчас в Биогеохимич. лаборатории Акад. наук поставлена для систематического исследования проблема воды в живых организмах.

553. *F. Clarke a. H. Washington. The composition of the Earth's crust*, 34, W., 1924. Раньше («*Proc. Nat. Akad. Washing.*», 8, 114, 1922) они давали для него число 0,139%.

554. *C. van Hise. A treatise on metam.*, 963, W., 1904; *B. Вернадский. I. с.*, 559 и сл., II., 1908–1914. Ср. для Мадагаскара *A. Lacroix. Minéral, de Madagascar*, 1, P., 152, 1921.

555. *A. Delesse. «Ann. des mines»*, 5, 18, 151, 219, 1860.

556. Мне кажется, что *H. Bracconot («Ann. Chim.»*, 67, 104, 1838) первый обратил на это внимание. Ср. *A. Delesse. I. с.*, 253 и сл., 1860. Во всех наших химических анализах природных тел благодаря обычной методике эти летучие составные части количественно не учитываются и нами упускаются. Это общее явление – необходимая поправка к нашим знаниям, которую нельзя забывать.

557. *C. van Hise. I. с.*, 963, 1904.

558. Изменения в составе живого вещества при учете состава газов должны быть очень значительны. Количество углерода при этом увеличивается. Эта проблема поставлена в Биогеохимической лаборатории Акад. наук.

559. *B. Вернадский. Опыт. опис. минер.*, I, 124, II., 1908.

560. Согласно данным Кларка (*F. Clarke. Data of geochemistry*, 5-е изд., 35, W., 1924), осадочные породы содержат в среднем 1,98% *С.В. Чирвинский («Зап. Киевск. общ. естеств.»*, 26, 70, К., 1917) нашел для осадочных пород, слагающих разрез Киева, гораздо более низкое число для содержания углерода: 0,68%.

561. *O. Rosenheim. «Proc. Roy. Soc.»*, 76, 398, L., 1905. Ср. *R. Daly. «Am. J. Sci.»*, 4, 23, 100, 113, 1907.

562. О геохимической энергии и размножении организмов см. *B. Вернадский. «Изв. Акад. наук»*, 1926, 1927; *Его же. Биосфера*, с. 31, Л., 1926.

563. Эта реакция была уже указана Гумбольдтом (*A. v. Humboldt. Kosmos*, 1, 334, В., 1845).

564. *B. Вернадский. I. с.*, с. 1, 562–563, II., 1914. Для Австралии см. *H. Lensen. «Econ. Geol.»*, 17, 58, 1922.

565. *M. Berthelot. «Bull. Soc. Chim. France»*, 11, 284, 1869.

566. *H. Abich. «Jahrb. f. d. geol. Reichsanstalt»*, 29, 177, W., 1879.

567. *Д. Менделеев. «Revue scientifique»*, 2, 409 и сл., P., 1877; *Его же. Нефть. промышл. в Сев. Америке, II.*, 1877; *Его же. Нефть, «Энцикл. слов. Брокгауза»*, 20, 947, II., 1897.

568. *H. Moissan. «C. R.»*, 122, 1465, 1896.

569. Годы их смерти. Г. Абих умер в 1886 г., Вертелло, Менделеев и Муассан – в 1907 г.

570. Нельзя также упускать из виду, что для гранитной геосферы надо очень осторожно пользоваться выводами, касающимися массивных пород другого состава.

571. *H. Washington*. «J. of Franklin Inst.», 190, 767, 1920; *H. Washington a. F. Clarke*. Composition of the Earth's crust («Geol. Surv.», S. 5, W., 1924).

572. О первичном кальците см. *C. Brögger*. Die Eruptivgest. Christ. Geb., IV, 194, С., 1921. Бреггер доказал правильность более старых, отброшенных было представлений. Его работы вызвали большую литературу, но в общем получили признание.

573. *B. Вернадский*. I. с., 2, 95, II., 1918. Постоянное образование производных метана – муравьиной кислоты и муравьиного альдегида – как ювенильных минералов еще мало изучено. Мы знаем большое число синтезов этих тел, которые, может быть, могут иметь место и в природе: например, действие электрической искры на смесь СО и Н₂ (Броди), высокой температуры на СО и Н₂О (Бертелло), электрического разряда на СН₄ и О (Макенн), электролиза воды в присутствии СО₂ (Роже) и т.д. Доказано присутствие муравьиной кислоты или муравьиного альдегида в атмосфере (*H. Henriet*. «C. R.», 138, 203, 1272, 1904; *Там же*. 139, 6, 1904; *Его же*. Contribution a l'étude de l'air atmosphér., 44 и сл., P., 1906) – она здесь биогенного происхождения – и в вулканах и термах (*A. Gautier*. «C. R.», 142, 1384, 1906). Муравьиная кислота образуется еще везде, где СО₂ встречается пары воды при красном калении. Ср. *A. Gautier*. Ib., 158, 1566, 1910. Формол образуется при 450–600°. Эти два тела всегда встречаются в незначительных количествах. Возможно их образование в биосфере как вадозных вторичных минералов. Так, например, присутствие муравьиной кислоты в почве уже давно известно. В лаборатории они могут образоваться из СО₂; при действии света в присутствии урановых соединений (UO₃) или коллоидальных гидратов окиси железа (*B. Moore*. Biochemistry, 40 и сл., L., 1921). Они всегда встречаются только в следах и, по-видимому, неустойчивы в биосфере. Мы нигде не видим в ней больших их скоплений или превращений их в более сложные органические соединения. Подобное не биохимическое образование муравьиной кислоты и ее производных играет большую роль в новых спекуляциях об абиогенезисе (ср., например, у Б. Мура). Если даже оставить в стороне эти умствования, всегда основанные на часто сомнительной аналогии, история первичных углеродистых минералов этого состава в земной коре интересна с точки зрения различных геологических проблем (например, присутствие муравьиной кислоты в термах). Возможно, что в конце концов эти тела не безразличны в истории жизни на Земле, подобно тому как в ней имеют значение с этой точки зрения ювенильные воды и углекислота.

574. Наличие металлических карбонилы в глубоких слоях земной коры не доказано. Его допускали для объяснения синтеза графитов из газообразных соединений. Ср. *B. Вернадский*. I. с., 1, 182, 562, II., 1914.

575. *R. Delkeskamp*. «Zeitschr. f. pr. Geol.», 40, 1906.

576. *J. Boussingault*. «Ann. Chim. et Physique», 57, 174, 1834.

577. *C. Fouque*. Le Santorin, 227, P., 1879.

578. *S. Sainte-Claire Deville*. «C. R.», 61, 825, 1865.

579. *J. Boussingault*. «Ann. Chim. et Physique», 3, 10, 456, 1844. Ср. *F. Clarke*. I. с., 50, 1924. Эти старые определения Буссенго должны быть проверены. К сожалению, вопрос о количестве углекислоты, выделяемой в вулканических извержениях, очень плохо обследован. Необходимо новые точные определения.

580. Многочисленные анализы газов, связанные с поисками гелия, произведенные в Северной Америке, Азии (в пределах Союза), доказали это с несомненностью.

581. См. прим. 782. Для нефтеносных областей – *H. Hviid*. Das Erdöl, her. v. *C. Engler u. F. Höfer*. 1, S. 744, Br., 1913.

582. *H. Laspeyres*. Verhandl. d. naturf. Ver. f. Pr. Rheinl., Korresp., 17, B., 1894.

583. Факт существования больших количеств СО₂ в кварце гранитов, по-видимому, несомненен. Он наблюдается часто. Вместе с тем анализы Ласпейреса до сих пор единственные, мне известные. В более новых работах над вулканическими газами присутствию СО₂ не было уделено внимания. Методы определения обычно не позволяют различать газы, существовавшие раньше в породах, и газы, образующиеся во время самого определения под влиянием водных паров пород и кислорода воздуха, в них окклюдированного.

584. *A. Gautier*. «Boll. Soc. Chim. France», 3, 35, 929, 1906; «Ann. des mines», 10, 9, 333 и сл., 1906; «C. R.», 142, 1384, 1906; ib., 150, 1566, 1910.

585. *R.T. Chamberlin*. Gases in Rocks, «Publ. Cam. Inst», W., 1908.

586. K. Hüttner. «Zeitschr. f. anorg. Ch.», 43, 8 и сл., 1905.
587. A. Brun. Recherches sur l'exhalation volcanique., Gen., 1911.
588. A. Day, E. Shepherd. «Bull. of Geol. Soc. of Amer.», 24, p. 586, 1913.
589. E. Shepherd. «J. of Geol.», 3, 3, 289, 1925.
590. T. Jaggard. «Am. J. Sci.», 4, 44, 165 и сл., 1917.
591. F. Allen. «J. of the Frankl. Inst.», 193, 29 и сл., 1922.
592. F. Allen. I. c., 1922. 40.
593. R. Cantelo. «J. physical Chem.», 30, 1641, 1926.
594. P. Pascal et E. Botofysen. «C. R.», 191, p. 186, P., 1930.
595. P. Kudelik u. W. Wenzel. Metallbörse, 21, 1227, 1931.
596. A. Brodie. «Proc. Roy. Soc.», 21, 245, 1873.
597. A. Gautier. «Ann. des mines», 10, 9, 345, 1906.
598. Литературу см. B. Вернадский. I. c., 1, 174, 179, II., 1914; G. Forchhammer («Oversigt Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. Kj.», 3–4, 1854) первый указал на существование карбидов железа и никеля в самородном железе из Накорняка. См. C. Hintze. «Handb. d. Min.», 1, 165, L., 1904.
599. Например, самородное железо Санта-Катерина, B. Вернадский. I. c., 174, 1914.
600. Об окиси углерода см. H. Le Chatelier. Leçons sur le carbon, 93, P., 1908.
601. Об истории всех этих гипотез см. F. Höfer u. C. Engler. Das Erdöl, 11, 4, L., 1909.
602. L. Buffon. Histoire naturelle, IX, Charbon, P., 1799; *Его же*. Epoque de la nature. 1, 2 éd., P., p. 199 и сл., 1785.
603. C. Engler. «Das Erdöl», 1, 224, L., 1913.
604. C. Mabery. «Econ. Geol.», II, 517, E., 1916.
605. C. Mabery. «J. Am. Chem. Soc.», 41, 1691, W., 1919.
606. C. Mabery. I. c., 16, 513, 1916.
607. C. Mabery. I. c., 1692, 1919.
608. C. Mabery. I. c., 526, 1916; 1697, 1919.
609. См., например, A. Чичибабин. Основные начала органической химии, 3-е изд., с. 654 и сл., М., 1931.
610. F. Czapek. Biochemie d. Pflanzen, III, 220, L., 1921.
611. F. Czapek. I. c., III, 234, 1921.
612. Об истории азота см. B. Вернадский. I. c., 1, 600, 772, II., 1914; B. Вернадский. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.
613. A. Gautier. «Ann. des mines», 10, 350, 563, P., 1906; A. Brun. «Arch. d. Sc. phys. et chim.», 19, 589, Gen., 1905; Recherches sur l'exhal. volcanique, 156, Gen. et P., 1911; Вполне возможно, что газообразный азот растворяется жидкими магмами. E. Allen. «J. of Frankl. Inst.», 193, 30, 39, 1922.
614. O. Silvestri. «Gaz. Chim., ital.», 5, 304, 1875. Эти наблюдения очень интересны. Ср. F. Clarke. Data of Geoch., 274, 1924. Кларк высказывает сомнение относительно существования силвестрита. А. Брэн (A. Brun. «Arch. physiques nat», 4, 19, 590, Gen., 1905) признает нахождение в лавах азотистого железа и азотистого кремния (мариньякита).
615. J. Stoklasa. «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 3, 3530. 1906; «Ch. Ztg.», 30, 742, 1906; «Cbl. f. Miner.», 161, 1907; «C. R.», 176, 1570, 1923.
616. E. Allen et A. Day. Steam wells and other thermal activity at «the Geusers» of California, «Carnegie Inst. Public.», № 378, 40 и сл., W., 1927.
617. B. Вернадский. «Изв. Акад. наук», 158, II., 1912.
618. C. Mabery. «Econ. Geol.», II, 519, E., 1916.
619. C. Наметкин. «Нефт. хозяйство», 7, с. 79, 1929; M. Файнгер и E. Брайдо. Там же, с. 83.
620. C. Mabery. I. c., 521, 1916.
621. C. Mabery. I. c., 526, 1916.
622. Ср. A. Чичибабин. «Изв. Акад. наук», 224, 1932; *Его же*. Основные начала органич. химии, 3-е изд., с. 405, 411, М., 1931.
623. C. Engler. «Das Erdöl», 1, 178, 211, L., 1919. Эта идея была высказана И. Маркуссоном (J. Marcussen. «Ch. Ztg.», 788, 1906; ср. ib., 85, 577 и сл., 1917).
624. E. Lambling. Précis de biochimie, 3 éd., 71, P., 1921; F. Czapek. I. c., I, 784, 1913.

625. Н. Зелинский. «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 60, 1793, В., 1927; Н. Зелинский и К. Лавровский. Там же, 61, 1891, 1928.
626. А. Чичибабин. I. с., 1931.
627. А. Саханов и Г. Каган. Химич. состав нефтей и нефтян. продуктов, 341, М.–Л., 1931.
628. С. Palmer. «Econ. Geol.», 17, 100, L., 1922. Фосфор в нефтях указан не в 1922 г., а значительно раньше. См. Thiele. «Chemiker Zeitung», 896, В., 1902. Для Патагонии указано содержание 0,05%. P. Benignus. Petroleum, 2, 456.
629. L. Pasteur. Oeuvres complètes, 1, P., 1922. Ср. В. Вернадский. «Изв. Акад. наук», 1931.
630. В. Вернадский. Там же, с. 421, 639.
631. Об истории идеи о симметрии см. В. Вернадский. Основы кристаллографии, I, М., 1904; F.M. Jaeger. Lectures on symmetry, 2 ed., Amst., 1920; В. Вернадский. I. с., 1934.
632. P. Curie. Oeuvres, 119, P., 1908.
633. В. Вернадский. «Изв. Акад. наук», с. 403, 639, 1931; В. Вернадский. Проблемы биогеохимии, I, Л., 1934.
634. Удивительным образом идеи П. Кюри и также сама идея симметрии не вошли в научное сознание в полной мере. Его глубокое обоснование диссимметрии не имеет ожидаемого влияния на науку. Философски эта идея не была проработана. О симметрии в философском аспекте см. L. Rougier. En marge de Curie, 3 éd., P., 1924; ср. интересные выводы М. Curie. Pierre Curie, p. 30 и сл., P., 1924. Работы П. Кюри не принимаются во внимание химиками, подробно обсуждающими эти проблемы. Ср. А. Бук. «Naturwiss.», 17, 1925; P. Walden. «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 58, 1925; «Naturwiss.», 301, 1925. Ср. В. Вернадский. «Изв. Акад. наук», 403, 641, 1931. Интересный исторический обзор см. у J. Duclaux. La chimie et la matière vivante, p. 40 и сл. P., 1920; P. Walden. I. с., 1925; F. Jaeger. I. с., 1920.
635. J. Biot. «Mémoires de l'Acad. d. Sc. de Paris», 13, 139, P., 1835; E. Lenz. «Mémoires de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg. Sc. phys. et nat.», 6, 3, 12. P. 1838.
636. См. историю вопроса у P. Walden («Chem. Zeitung», 30, 391, 1906) с несколько другой точки зрения. Его первая заметка в «Naturwissenschaften Rundschau», 12–16, 15, 1900; Л. Чугаев. «Ж. Русск. химич. общ.», 36, 2 отд., 453 и сл., II., 1904. П. Вальден. Там же, 607; М. Пакузин. Там же, 456, 611. Ср. к истории этого вопроса еще С. Engler u. M. Beyer. «Das Erdöl», I, 175 и сл., L., 1912; М. Пакузин. Die Polarimetrie der Erdöle, В., 1910 (лит.).
637. С. Engler. I. с., 177, 192, 1912. Здесь же библиография.
638. Существуют даже некоторые сомнения относительно происхождения «нефти» Био. Быть может, это совсем не была природная нефть. Ср. С. Engler. I. с., 1, 175–176, 1912.
639. Royer. «Bull. Soc. Min.», 53, p. 539, P., 1930.
640. Является сейчас необходимым воспользоваться наблюдениями Руайе для определения органогенного происхождения таких углеродистых минералов, как асфальты или графиты, которые могут быть иного происхождения. Фигуры вытравления кальцита могут являться удобной пробой. Важно обратить внимание – уже с кристаллогенической точки зрения – и на другое явление. В нефтях важно не то, что они вращают плоскость поляризации света, а то, что резко преобладает одно определенное направление (и величина?) вращения. Вращают плоскость поляризованного света и кристаллы кварца, и для них, несомненно, существует энантиоморфное, винтовое, распределение атомов в пространстве. Но никогда не наблюдалось, чтобы в каком-нибудь месторождении кварца преобладали сколько-нибудь явно правые или левые кристаллы. Их количество будет приблизительно всегда равным. Это, однако, надо проверить на разных месторождениях. Среда, из которой они выделились, не была энантиоморфна: она относится безразлично к появлению и левых и правых форм, тогда как в живом веществе она имеет определенное влияние на образование одного определенного энантиоморфного антипода. К сожалению, до сих пор с этой точки зрения не исследовались никакие другие оптически деятельные минералы, кроме кварца.
641. Может быть, можно говорить о вадозном образовании нефтей, если окажется, что это биохимический процесс. Термин «вадозный» я употребляю здесь в смысле принадлежности явления к биосфере.
642. Об образовании нефтей см. общие новые работы: Г. Стадников. Происхождение углей и нефтей, Л., 1931; И. Губкин. Учение о нефти, с. 380 и сл., Л.–М., 1932.
643. J.S. Newberry. «Am. J. Sci.», 2, 23, 212, 1857; «Report of the Geol. Survey of Ohio», I, 153, Col., 1873.

644. *H. Abich*. «Mém. de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg», 7, VI, № 5, 52, Pét., 1863. Абих позже изменил свой взгляд на генезис нефти. Ср. с. 154.
645. Минералогию углерода правильно выделил К. Харичков в 1912 г. – К. Харичков. Минералогия углерода, Тифл. см. М. Усов. Каустобиолиты, Т., 1920.
646. Ср. В. Вернадский. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.
647. Для графититов и для графитов (органогенного образования?) возможны постепенные переходы в поликарбоновые углеводороды. См. В. Вернадский. Опыт. описат. минер., 1, с. 531 и сл., II., 1908–1914; *Его же*. История минер. земн. коры, 1, с. 348, Л., 1927.
648. Мне кажется, это явление связано с более мощным и глубоким процессом – с выделением H_2S тектонического генезиса, а не с биохимическим процессом иловых и донных вод. См. В. Вернадский. Опыт описат. минерал., II, II., 1918, с. 69 и сл. Существование этого процесса с олигоценового времени – в продолжение более чем 20 млн лет – этот мой вывод подтверждает.
649. А. Архангельский. Условия образования нефти на Сев. Кавказе, М.–Л., 1927; *Его же*. Геологическое строение СССР, с. 256–257, 281, М.–Л., 1932.
650. И. Губкин. Учение о нефти, с. 388–389, М.–Л., 1932.
651. Исследование морских грязей и иловых отложений, производимое с этой точки зрения, дало Америк. нефтян. институту в Питсбурге отрицательный результат, – в современных илах открываются ничтожные количества составных частей минеральных масел. См. *W. van Waterschoot van der Gracht*. Petroleum. XXV, 6, 1929; *P. Traska a. C. Wu*. «Bull. of Amer. Assoc. of Petrol. Geol.», 14, p. 1451, 1930.
652. A. Roché. Biographie de Renault, «Mém. d. Soc. Nat. d'Autun.», 18, Aut., 1905; C. Barrois. «Ann. de la Soc. Géol. du Nord», 44, 1919, с. 47 (биография J. Bertrand), L., 1920.
653. *H. Polonié*. Die Kaustobioliten, 1–3, «Abh. d. Preuss. Geol. Landesanst.», B., 1908–1915; *Его же*. Die Entstehung d. Steinkohle und d. Kaustobioliten, 2 Aufl., her. von W. Gothan, 1920.
654. См. В. Вернадский. Биосфера, Л., 1926, с. 121 и сл.; *Его же*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.
655. По-видимому, процесс образования углеводородов нефти и их спутников протекает в области биосферы, может быть, в верхних частях стратисферы. Анаэробная флора (она была открыта Штапффом и йозднее вновь Бастином, Ушинским и Т. Гинзбург-Карагичевой) очень разнообразна: пока более точно установлены только сероводородные бактерии. Вряд ли можно сомневаться, что существуют бактерии, имеющие отношение к образованию жидких углеводородов. О бактериях, живущих нефтью, см. *J. Tausz u. M. Peter*. «Cbl. f. Bakter.», 49, 489, 1920; В. Буткевич. «Успехи эксперимент. биологии», 2, 2, 1923; *W. Thorpe*. «Nature», 130, p. 937 (лит.), 1932. Ср. о бактериальном процессе для угля *F. Rosendahl*. «Die Naturwissenschaften», S. 284, B., 1931.
656. *F. Stapff*. Les eaux du tunnel de St. Gothard. Alt., 133, 1891.
657. E. Bastin. «Bull. of Amer. Ass. of Petrol. Geol.», 10, 1270, 1926; *Его же*. «Bull. of Geol. Soc. of Amer.», 37, 1926; *Его же*. «J. of Geol.», 34, № 8, 1926; с. 33; *Т. Гинзбург-Карагичева* и В. Лавренев. Там же, 3, 1927. E. Bastin a. F. Green. «Bull. Amer. Ass. of Petrol. Geol.», 14, 153, 1930; *Т. Гинзбург-Карагичева*. «Природа», 1933, № 10, с. 22 и сл. (лит.); Э. Рейнфельд. Микробиолог. исследов. фонтанной нефти и воды, ее сопроводж., Б., 1933 (Тр. Азерб. нефт. инст., XXI, Геол. отд.).
658. О кислородной поверхности см. В. Вернадский. Опыт, описат. минералогии, I, Л., 1912, с. 624; История минер. земной коры. I, с. 223, 1927; II, I, Л., 1933, с. 124 и сл.
659. Живые бактерии найдены на глубине 400–1089 м в каменноугольных слоях. См. *R. Lieske u. E. Hofmann*. «Cbl. f. Bakter.», 77, 1929; «Brennstoffchemie», 17, 1928. Еще гораздо большее явление указывается Липманом. Если оно подтвердится, то окажется, что осадочные слои на большую глубину содержат бактерии в латентном состоянии, которые начинают вновь жить в культурах. Липман считает, что эти бактерии находятся в латентном состоянии в течение геологически длительного времени. Это явление напоминает наблюдения Бэшана, покрытые забвением и в свое время не признанные. И наблюдения Бэшана и наблюдения Липмана требуют сейчас внимательной проверки. Бэшан (*A. Béchamp*. 1816–1908) был тонким и оригинальным наблюдателем и хорошим химиком. Его химические работы и работы по истории химии имеют интерес и до сих пор. Ср. *H. Grasset*. L'Oeuvre de Béchamp, 2 éd., P., 1913;

C. Lipman. «J. of bacteriol.», 22, p. 183 (лит.), Bait., 1931. Ср. *H. de Varigny*. «Revue génér. des sciences», P., 1934.

660. Ср. прим. 657. Ср. *R. Lieske u. E. Hofmann*. «Cbl. f. Bacter.», 77, 1929; «Brennstoffchemie», 17, 1928; *Н. Ушинский*. «Азерб. нефт. хоз.», 8–9, 1932. См. *Э. Рейнфельд*. Микробиохимические исследования фонтанной нефти, Баку, 1933 (лит.).

661. О пределах жизни см. *В. Вернадский*. Биосфера, 1926, с. 102.

662. Ср. *В. Вернадский*. Химическ. состав жив. вещества, Л., 1922; *А. Виноградов*. Геохимия живого вещества, Л., 1932.

662а. См. соображения *К. Калицкого*. Геология нефти, II., 1921.

663. Ср. *И. Губкин*. Учение о нефти, с. 156, Л.–М., 1932; *L. Bertrand*. «Revue scient.», 69, 261, P., 1931.

664. О понятии «сгущений жизни», «пленок жизни», ср. *В. Вернадский*. Биосфера, 121, 1926; Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.

665. См. прим. 653, 671. Более старая литература указана в немецком издании этой книги (1930, с. 319). См. главные работы и сводки: *H. Schrader u. F. Fischer*. Entstehung u. chem. Structur d. Kohle, 2 Aufl., 1922; *R. Potonie*. Einführung in die allgem. Kohlenpetrograph., B., 1927; *Г. Стадников*. Происхождение углей и нефтей, Л., 1931. Из новой литературы: *A. Duparcque*. «Ann. de la Soc. Géol. du Nord», 51, 51, 1926; *Его же*. «C. R.», 192, 1472, 1257, 1931; *W. Boné*. «Proceed. R. Soc. A.», 127, 480, L., 1930; *F. Rosendahl*. «Die Naturwissenschaften», 19, S. 284, B., 1931; *O. Horn*. Там же, 20, 647, 1932; *А. Орлов*. «Ж. прикладной химии», 4, 1113 и сл., 1931; *N. Fuchs*. «Zeitschr. f. angew. Ch.», 44, 111, 1931; *F. Fischer u. R. Lieske*. «Biochem. Zeitschr.», 203, 351, 1928; *Г. Стадников*. «Горн. журнал», 105, 2199, 1929; *K. Kürschner*. Festschr. 1, Stoklasa, 219, B., 1928; *Lindsbauer*. Handbuch d. Pflanzenanatomie, 1, 3 (обз. литер.).

666. *F. Rosendahl*. «Die Naturwissenschaften», 19, 234–235, 1931.

667. *Г. Стадников*. I. с., с. 21, 1931.

668. *A. Duparcque*. «C. R.», 192, p. 1472, 1257, P., 1931.

669. О значении и распространении циклических соединений в живых организмах см. интересные выводы *Tschirsch*. Die Beziehung zwischen Pflanzen und Tier im Lichte der Chemie, 17, St., 1924; *А. Благовещенский*. «Бюлл. Среднеазиатск. университета», 10, 18 и сл., 1925; *И. Смородинцев*. Введение в биологич. химию, 414 и сл., 1925.

670. *В. Вернадский*. Химич. состав жив. вещества, II., 1922; *Его же*. Биосфера, Л., 1926; *Его же*. «Тр. Биогеох. лаб.», 1, Л., 1930; *А. Виноградов*. Геохимия жив. вещ., Л., 1932.

671. *C. Bertrand et B. Renault*. «Ann. de la Soc. Géol. du Nord», 20, 213, L., 1892; «Bull. Soc. Hist. Nat. d'Autun.», 5, 159, A., 1892; 6, 321, 1893; *R. Renault*. «Revue génér. d. Sc.», 1896; «Bull. de la Soc. d'Autun.», 6, A, 487, 1893; 7, 468, 1894; X, 433, 1897; 16, 1903; Procès verb., 149; *B. Renault et Roche*. Там же, XI, 201 и сл., 1898.

672. *O. Horn*. «Die Naturwissenschaften», 20, S. 647, 1932. Ср. историч. очерк (впрочем, не дающий правильного освещения) *K. Weithofer*. «N. Jahrb. f. Miner. Beil.», Bd. 41, 149, 1917. М.В. Ломоносов (1763) имел ясное понятие об общем органогенном происхождении и углей и нефтей, но он принимал во внимание теплоту Земли для последних. См. *В. Вернадский*. О значении трудов М.В. Ломоносова для минер. и геол., Ломоносовский сборник, с. 25, М., 1901.

673. *A. Briart*. Notes sur la formation de houille, «Bull. Soc. des anciens élèves de l'Ec. des mines de Hainaut», H., 1867; *Его же*. Principes élém. de Paléontologie Mons., 1883; *Его же*. La formation houillère, «Bull. Acad. Beige», 1889; *J. Cornet*. «Mém. Soc. Beige de Géol.», 12, 268, Br., 1898.

674. *L. Orton*. «Am. J. Sci.», 3, 24, 171, 1882.

675. *J.S. Newberry*. «Ann. of the New York Acad. of Sci.», 2, 267, 358, 1882.

676. *H. Filhol*. Etudes sur le terrain houiller de Commeny, 1, «Bull. Soc. Ind. Min.», St. Et., 1887. Ср. *H. Fayol*. Notice sur les travaux scient. et techn. de Filhol, 1918.

677. *C. Grand'Eury*. «Ann. des Min.», 8, 1, 101, 1882; *Его же*. Formation des couches de houille et de terrain houiller, «Mem. Soc. Géol.», 4, P., 1887; *Его же*. Recherches géobotan. sur les forêts et sols fossiles, I, P., 1912–1914.

678. *М. Залесский*. Очерк по вопросу об образов. угля. II., 1914; *Его же*. Ест. история одного каменного угля, «Тр. Геол. ком.», 139, II, 1915; «Изв. Геол. ком.», 139, II, 1915; «Изв. Акад. наук», 3, II, 1917.

679. Ср. *D. White a. R. Thiessen*. The origin of coal, «Bull. of Bureau of mines», 38, 62 и сл., W., 1913. Ср. *D. White*. «Econ. Geol.», 3, 292, L., 1908.

680. В. Вернадский. Биосфера, Л., с. 143, 1926.
681. Лигниты из другого растительного материала, чем каменные угли. Ср. *Hofmann*. «Zeitsch. f. angew. Ch.», 15, 825, 1902, *Donath*. Ib., 19, 657, 1906.
682. М. Ткаченко. Леса Соединенных Штатов, 28, 29. П., 1914.
683. W. Schaller. «Ann. Rep. of U.S. Geol. Survey», 10, 313 и сл., W., 1890. Уже А. Лескере указывал на интерес, который представляет с этой точки зрения исследование болота Дисмаля (*L. Lesqueureux*. Am. J. Sci., 2, 28, 27, 1859). Лесные болота для создания каменного угля должны образовываться в условиях равномерной влажности и богатого осадками климата. *Harrassowitz*. Laterit. p. 276, B., 1926 («Fortschr. d. Geologie». IV).
684. J.S. Newberry. «Ann. of New York Acad. of Sc.», 2, 358, 1882.
685. К сожалению, «Васьюганское море», представляющее один из последних остатков в Евразии великого природного явления, достаточно точно не изучено. Не существует об этом «море» полного научного исследования. Ср. Д. Драницын. Материалы по почвоведению и геологии западн. части Нарымск. края, «Тр. почв.-ботан. иссл. колониз. районов Азиатск. России», под ред. К. Глинки, 1, П., 1915; Б. Личков. «Тр. Геоморфологич. инст.», 1, с. 77, Л., 1931; Л. Берг. Ландш.-геогр. зоны СССР, 1, 136, Л., 1930; А. Бронзов. Верхов. болота Нарымск. края, «Тр. Науч.-иссл. торф. инст.», вып. 3, М., 1930. Очевидно, «Васьюганское море» захватывается сейчас культурой, и природный процесс уже остановлен. Так, он много раньше был остановлен человеком в Западной Европе даже в менее мощный по влиянию на природу период его цивилизации. Полесье (Б. Личков. I. с., с. 47 и сл.) и «Великий Луг» Днепра исчезают сейчас. Великий Луг бесследно исчез при днепровском строительстве. Скопления живого вещества Дуная и Рейна были уничтожены человеком многие века раньше.
686. См. С. Fox. «Fuel», 9, p. 548 (Индия), 1930; J. White. «Natuurk. Tijdskr. v. Nedrl. Indie», 84, 202, 1924.
687. P. Kendall. «Rep. of the British. Assoc. for the adv. of Sc.», 90, 50, L., 1922.
688. Ср. F. Rosendahl. «Die Naturwissenschaften», 19, S. 288, B., 1931; R. Taylor. «Fuel», 6, 399, 1927; 230, 7, 1928.
689. В. Таганцев. «Нефт. и сланц. хозяйство», 4–8, М., 1920; «Изв. Сапропел. ком.», 1–6, Л., 1923–1932 (Ком. по изуч. есть произв. сил Акад. наук). См. о химической стороне явления Н. Зелинский. Brennstoffchemie, 6, 249, 365, 1927; Его же. «Ber. Dtsch. Chem. Ges.», 61, 1054, 1928; Н. Зелинский и К. Лауровский. Там же, 62, 1264, 1929. О сапропелевых озерах и их закономерном распределении см. В. Алабышев. «Изв. Сапропел. ком.», 6, с. 3 и сл., Л., 1932.
690. В обычных условиях озер и рек они большей частью немедленно разрушаются бактериями. Н. Воронков. Планктон пресных вод, 264, М., 1913.
691. Этим обуславливаются различные переходы между каменными и битуминозными углями, которые в меньших количествах могут быть открыты в их месторождениях. К сожалению, они химически и минералогически редко изучаются. Все же, в общем, деление на две группы очень резкое, в зависимости от обычно значительной однородности сгущений живого вещества в биосфере.
692. Теории неорганического (ювенильного) генезиса нефтей существуют еще и имеют последователей между учеными, но неуклонно становится ясным, что к большим скоплениям и к нефтяным областям они не приложимы. Много позже американских и русских геологов к такому мнению склонился де Стефани под влиянием исследований нахождения нефти в Италии (*De Stefani*. Atti d. Acad. d. Line., 5, 31, 293, R., 1922). Некоторые видные румынские геологи еще недавно пытались доказать ювенильное происхождение карпатских нефтей. Однако это мнение сейчас теряет почву. Ср. J. Voitești. Aperçu génér. sur carte géol. de la Roumanie, 595. Вис., 1921. Также мало убедительной представляется мне попытка Г. Стадникова (I. С., 1931) связать с научными фактами и с геологической историей нефти идеи Д.И. Менделеева. Ср., И. Губкин. I. с., 395, 1932.
693. Этот процесс в значительной мере биохимический. Ср. В. Вернадский. Опыт опис. минер., 1, 564, 1914; Его же. История минер. земн. коры, 1, 2, 369, Л., 1927. Частью действует озон.
694. О значении газов «дыхания» для геохимической энергии. Ср. В. Вернадский. Биосфера, 1926; Его же. «Изв. Акад. наук», с. 697, 728, 1926.
695. См. В. Вернадский. «Природн. газы», 2, с. 19, Л., 1931; Его же. Ист. минер. земн. коры. II, Л., с. 124 и сл., 1933.

696. *Dumas et Boussingault*. Essai de statique chimique des êtres organ., 3 ed., 45–36, P., 1844.
697. Я разбираю эти вопросы в указанном здесь аспекте в моих работах («Изв. Акад. наук», Л., 1926–1927; Биосфера, Л., 1926). Ср. *E. Herlinger*. «Zeitschr. angew. Ch.», 813, 1928.
698. См. *B. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.
699. *J. Haldane*. Mechanism life and personality, 93, L., 1927.
700. Ср. *B. Вернадский*. Биосфера, с. 30 и сл., 1926.
701. *A. van Leeuwenhoek*. О философском значении его открытий см. *C. Windelband*. Geschichte d. neuer Philos., 1, 2, Aufl., L., 1899. Ср. о нем *A.v. d. A. a. Biogr. Woordenboek d. Nederlanden*, II, 280, Н., 1865; *W.A. Locy*. Biology a. its makers, 78, N.Y., 1915; *A. Dobell*, A. v. Leeuwenhoek and his «Little Animals», L., 1832.
702. *A.v. Humboldt*. Ansichten der Natur, II, 3, St., 1860. В первом издании (1808) он высказывает эти мысли менее ясно, гораздо яснее во втором (французском) издании 1826 г.
703. *A.v. Humboldt*. I. с., II, 5, 1860.
704. *K.E.v. Baer*. Recueil des actes de la séance publique de l'Acad. d. Scà de St. Petersburg le 29 déc. 1838, 145, Pet., 1839. (Reden., 1, 178, Pét, 1864).
705. *C. Darwin*. Voyage d'un naturaliste, trad. par *E. Barbier*, 70, P., 1875.
706. *B. Вернадский*. Биосфера, Л., 1926 (французское исправленное издание *La Biosphere*. P., 1929). К сожалению, иногда биосферой называется только область суши. Я называю так всю земную оболочку, занятую жизнью.
707. *B. Вернадский*. I. с., 1926. Об интенсивности жизни в местах ее концентрации в океане ср. *W. Brooks*. «J. of Geol.», 2, 460 и сл., Ch., 1894; *A. Lotka*. Elements of physical biology, 225 (лит.), Balt., 1925.
708. Часто констатируется необходимость большой поверхности организма для энергии материального обмена – дыхания, воспроизведения; но геохимические следствия из этого не выводятся. Например, *F. Tangl*. Energie, Leben und Tod, 18, B., 1914.
709. *C. Wilcke ap. C. Linné*. Ammoenitates Academ., 6, 27, Holm., 1763.
710. *B. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 1926, 1927. *Его же*. «Cbl. f. Min.», 1928.
711. *B. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.
712. *C. Ehrenberg*. Zur Microgeologie, VIII–IX, L., 1854.
713. *J. Thomson*. The system of animate nature, 1, S. 54. L., 1920.
714. *F. Cohn*. Die Pflanze, 2, 450, Br., 1897.
715. См. *B. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», с. 719, 743, Л., 1926.
716. *W. Hudson*. The naturalist in La Plata, 59, L., 1892; *C. Четвериков*. «Изв. общ. любит. естествозн.», 98, 106 и сл., М., 1905.
717. *Forti*. Nuovo giorn. botan. ital., 13, 357 и сл., F., 1906; *V. Zunon*. Mém. d. pontific. Acad. die Scienze, 2, 15, R., 1931.
718. Примеры у *W. Brooks*. I. с., 1894.
719. *E. Wolf*. «Ber. d. Senkenberg. Ges.», 2, с. 58 и сл., Fr. a. M., 1908.
720. *K.E.v. Baer*. Reden, 1, 1838; 2-е изд. 182, Br., 1886; *Его же*. «Тр. Энтомологич. общ.», I, 7–8, II, 1861.
721. *W. Crookes*. Wheat problem, 3-е изд., 62, L., 1918 – 30 кварт зерен пшеницы на акр.
722. *J. Duclaux*. La chimie de la matière vivante, 70–73, P., 1920.
723. *A.v. Hymboldt*. Essai politique sur la royaume de la Nouvelle Espagne, 2 éd., 2, 389, 394, P., 1827; *P. Boussingault*. «C.R.», 3, 444, 1836; *P. Sagot*. Manuel pratique des cultes tropiques, publ. par *E. Raoult*, I, 214, P., 1893.
724. *P. Sagot et E. Raoult*. I. с., 53, 1893.
725. Точных определений нет. Богатство вод тундр и болотистых почв Севера органическими веществами, очевидно, связано с богатством жизни. О большом количестве жизни в лугах северной России см. *А. Журавский*. «Изв. Русск. геогр. общ.», 45, 200 и сл., П., 1909.
726. Дулов (1904). См. *Л. Иванов*. «Изв. Ленингр. лесн. инст.», 33, 125, 1926.
727. Можно это видеть из того, что количество органических веществ почвы достигает 15% и больше веса сухой почвы. Значительная часть этого органического вещества живая, так как проникнута бактериями и мелкой макроскопической жизнью вообще. Очевидно, вес живых организмов (имея в виду, что они содержат до 70% и больше воды) должен составлять несколько процентов веса почвы – в несколько раз больше 15%.

728. Зеленые растения – половина всего живого вещества. См. *В. Вернадский*. Биосфера, с. 95, Л., 1926.

729. Это область концентрации. Обычно планктон держится на некоторой глубине от поверхности моря. Спускается до глубины 200–400 м.

730. *В. Вернадский*. I. с., с. 118 и сл., Л., 1926.

731. Общая сводка у *V. Hensen*. Das Leben im Ozean, K. und L., 1911 (Ergebnisse der Plankton – Expedition, 5).

732. *E. Allen*. «J. of the Marine biol. Assoc.», N.S., 12, 7, Plim., 1919.

733. *P. Boyesen-Jensen*. «Report of the Danish Mar. Biological Station», 22, 16, C., 1915. Число 15 т дано *В. Гензеном* (1887).

734. *C. Petersen*. Ib., 20, 30, C., 1911.

735. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 732, Л., 1926; Биосфера, Л., 1926.

736. *P. Boyesen-Jensen*. Ib., 26, 43, C., 1920.

737. *P. Boyesen-Jensen*. I. с., 17, 1915.

738. Для морских животных бентоса можно на основании работ Петерсена определить содержание углерода в 5%. В зеленых растениях будет заключаться 9% углерода, принимая 45% С в сухом веществе. (*A. Knop*. Der Kreislauf d. Stoffes, L., 152–153, 1868) и 80% H_2O . В животных – 15% С, принимая 50% С в сухом веществе (согласно Кнопу) и 70% H_2O .

739. Для морских животных мы имеем данные Петерсена (*C. Petersen*. «Rep. of Dan. Mar. Biol. St.», 20, 51, K., 1911), который нашел, что сухое органическое вещество (и соль), за исключением скелетных частей и раковин, образует от 3,8 (у *Ophioglypha*) до 19,9% (у *Chaetopodes*) веса живого вещества организма. Однако происходит потеря углерода при сушке до 100°. Большая часть углерода сосредоточена в карбонатах скелетных частей и раковин. Анализы дают в среднем до 4,9% С, считая, что углерод образует половину сухого органического вещества. Очевидно, это число очень мало для организмов, богатых скелетом и раковинами.

740. Определение ле Шателье (*H. Le Chatelier*. Leçons sur la carbone, 35, P., 1908) дает углерода живого вещества континентов и островов $1 \cdot 10^{10}$ т. Принимая для такого определения данные Дюкло (15 т сухой углеродистой материи на гектар), мы получаем для того же количества $n \cdot 10^{10}$ т. Эрени (*Ereny*. «Die Naturwiss.», 1033, B., 1920) дает как ежегодный продукт земной растительности $1,5 \cdot 10^{10}$ т углерода.

741. Наши подсчеты так несовершенны, что можно дать лишь пределы $n \cdot 10^{10} - n \cdot 10^{14}$ т, что я допускал в первом (1924) издании книги. Я думаю, что верное число лежит где-то около $n \cdot 10^{12}$ т. Надеюсь в другой работе остановиться на этом вопросе внимательнее.

742. О геологической вечности см. *В. Вернадский*. «Miner. Petrogr. Mitteil.», с. 173; *Его же*. Проблемы биогеохимии, 1. 1934, с. 18–19.

743. *Compte de Buffon*. Histoire naturelle. Oeuvres compl. Ed. de Lanessan, 8, 534, 4, 406, P., 1883; *Его же*. Époques de la Nature, 2, 204, P., 1780. Ср. *P. Flourens*. De la longévité humaine et de la quantité de vie sur la Globe, 99, P., 1854.

744. Ср. *E. Dubois-Reymond*. Reden, 1, 43, Br., 1886; *K. Windelband*, Geschichte der neuer. Philos., 1, 388, L., 1899. История этих идей не написана; корни их лежат в древних представлениях о вечности жизни и ее космическом характере. Однако это течение истории мысли скорее относится к области философии, чем точной науки. Ее научный охват неизбежен при дальнейшем развитии биогеохимии.

745. Я не могу здесь глубже касаться истории этих идей. Интересны и заслуживают внимания из старых работ: *J. Śniadecki*. Teorya jestestw. organicznych, 1, 40 и сл., 56, 65, 171, Wilna, 1804; *А. Брандт*. Числовое равновесие животных в борьбе за существование, 18–19 (оттиск из «Нивы»). П., 1879.

746. *W. Preyer*. «Naturwiss. Wochenschrift», 6, 94, B., 1891.

747. *K.E.v. Baer* (1838). Reden, 2 Aufl., 196, Br., 1886.

748. О связи между эволюцией вида и геохимическими закономерностями см. *В. Вернадский*. «Природа», с. 229 и сл., 1928.

749. *В. Вернадский*. Химич. состав живого вещества. Л., 1922; *Его же*. «Тр. Биогеохим. лаборат.», 1, Л., с. 20 и сл., 1930; *А. Виноградов*. Геохимия живого вещества, с. 12, 13. Л., 1932; *Его же*. Химический состав организмов моря, I–III, «Тр. Биогеохим. лабор.», III, 1934.

750. Анализы явско и насекомых сдаются в печать в текущем году. См. предварительные данные *В. Вернадский*. «Тр. Биогеохим. лабор.», 1, Л., 1930; *В. Вернадский и А. Виноградов*.

«Докл. Акад. наук», отд. ест., с. 141, Л., 1931; *В. Вернадский и А. Виноградов*. «С.Р.», 193, р. 560, 1931.

751. *А. Виноградов*. «Тр. Биогеохим. лабор.», 3, Л., 1934; *Его же*. «С.Р. de l' Acad. d. Sc. de Paris», 197, 1933.

752. В табл. 12–14 и данных о концентрации я использовал, кроме своих расчетов, расчеты А.П. Виноградова.

753. *В. Вернадский*. Живое вещество и химия моря, с. 8 и сл., П., 1923. На франц. языке (изменено), «Revue génér. des Sc.», 35, р. 7, Р., 1924.

754. *В. Вернадский*. Биосфера, Л., с. 121, 1926; *Его же*. «Tschermin. Mineral. Petrogr. Mitteil.», 44, s. 187, W., 1933; *Его же*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., с. 23 и сл., 1934.

755. Источники этих идей мы найдем у философов природы XVIII–XIX вв. Вдумчивые натуралисты следующего века, как Ч. Дарвин, Г. Бунге и др., не только их принимали, но отводили им видное место в своем понимании природы. Ср. *G.v. Bunge*. Lehrb. d. physiol. u. pathol. Ch., L., 1887; 4-е изд., L., 1898; *R. Quinton*. L'eau de mer. Milieu organique, P., 1994; *A. Maccalum*. The palaeochemistry of Ocean, Tor., 1904 («Trans. of Canad. Inst.», 1903–1904); *W. Daukin*. «Intern. Revue d. Hydrobiol.», L., 1912; *W. Daukin*. «Nature», 128, р. 67, L., 1931.

756. *W. Daukin*. «Nature», 128, р. 67, L., 1931.

757. *В. Вернадский*. Живое вещество и химия моря, П., 1923.

758. См. историю этого вопроса у Чапека – *F. Czapek*, Biochemie d. Pflanzen, 1, 2-е изд., с. 7 и сл., 1912; *J. Trönde*. Geschichte d. Pflanzenernährungstheorien, Zür., 1926; Ср., *Th. de Saussure*. Recherches sur la végétation, 49, P., 1804.

759. *F. Czapek*. I. c., 1, 509, 1912; *Dumas et Boussingault*. I. c., 140, 1884; *Senebier*. Rech. sur infl. de la lumière sol., P., 1783. Роль Сенебье оспаривается Визнером, который выдвигает Ингенхоуза (*Wiesner*. Ingen-Housz, W., 1905).

760. *S. Hales*. Statical essays, 1, 1727; 3-е изд., р. 324 и сл., L., 1738. О Гэльсе см. *A. Clark-Kennedy*. Stephen Hales, An. XVIII Century biography, Camb., 1929.

761. *D. Mackbridge*. Essais d'expériences, пер. на франц. *M.M. Abbadie*, р. 363 и сл., Р., 1766. О Макбридже см. *J. Stillman*. History of the early chemistry, р. 467. N.Y., 1924.

762. *J. Dumas et J. Boussingault*. Essai d'une statique des êtres organisés. 3 ed., р. 140, Р., 1844.

763. *G. Parrot*. Grundriss der Physik der Erde, 406, 671, Riga, u. L.; *Его же*. «Mémoires de l'Academ. d. Sc. de St. Pétersbourg», 6, 1, 658, 666, 1831; Паррот защищал здесь свой приоритет. Оправдание Броньяра: *A. Brongniart*. «Annales des Sc. natur.» 20, 427, Р., 1830.

764. *A. Brongniart*. «С.Р.», 409, 1837; «Annales d.Sc. natur.», 15, 25, Р., 1828.

765. С исторической точки зрения интересно, что верные представления обоих ученых, вызывавших их независимо друг от друга (Паррот гораздо раньше А. Броньяра), проникнуты самыми неправильными теориями и фантастическими идеями. Паррот, хороший физик и экспериментатор, говорит о роли CO_2 в связи с происхождением каменного угля в популярных спекулятивных сочинениях. Броньяр хочет основываться на конкретных фактах, но в действительности опирается на теории, которые ему представляются несомненными, но которые, как нам известно, ложны. Об Ад. Броньяре см. *J. Dumas*. Discours et éloges académiques, 2, 36–37–51. Р., 1885. Об оригинальной личности Г. Паррота см. *Н. Шильдер*. Русск. биограф. словарь (Павел-Петр), с. 317. СПб., 1902; *J. Bienemann*. Der Dorp. prof. G.F. Parrot und Kaiser Alexander I, Rev., 1902.

766. *J. Sachs*. Gesch. d. Botanik, 404, 574, М., 1875; *F. Czapek*. I. c., 1, 510, 1912 (биб.). См. работу Буссенго – *J. Boussingault*. «Ann. Chim.», 57, 172–173, Р., 1834.

767. Весьма возможно, что сапрофиты так же могут поглощать газообразную угольную кислоту. *А. Лебедев*. «Изв. Донс. универс.», 1, 31, Р., 1921.

768. *F. Raspail*. Nouveau système de chimie organ., 321, 332, Р., 1833. Ср. о значении этого явления *A. Lotka*. Elements of physical biology, 220, Bait., 1925.

769. *L. Henderson*. The order of Nature, 5, C, 1917.

770. *L. Henderson*. Die Umwelt d. Lebens, Wiesb., 72, 85, 1914.

771. Например, при увеличении CO_2 в воздухе в 2,6–5,2 раза, продуктивность бобов, лука, гороха увеличивается не выше 1.7 раза. Ср. *Е. Базыкина и В. Чесноков*. «Докл. Акад. наук», с. 193, 1930; *Их же*. «Изв. Акад. наук», 515–516, 1930. Старая история об углекислом удобрении у *Lundegårdh*. Der Kreislauf d. Kohlensäure in d. Natur, 111, 211, 1924.

772. *H. Lundegårdh*. I. c., 111, 211, J., 1924.

773. *H. Lundegårdh*. 1. с., 151, 1924.
774. *H. Lundegårdh*. 1. с., 14, 224, 1924.
775. *F. Clarke*. *Data of Geochemistry*, изд. 5-е, 50, W., 1924.
776. *T. Schloesing*. «C.R.», 81, 82, 1852, 1875; 82, 749, 1876; 90, 1411, 1880; *Его же*. *Contribution à l'étude de Chimie agric.*, 14, P., 1885 (*Encycl. chim.*). Ср. *H. Lundegårdh*. 1. с., p. 35 и сл., 1924.
777. *A. Krogh*. *Meddelelser om Gronland*, 26, 349 и сл., 104; *K. Buch*. *Ueber Alcalien u. Wasserstoffionenkonz. im Wasser d. Finnland*, 118, H., 1917; «*Finnlands Hydrogr. Biol. Untersuchungen*», 14; *K. Buch, H. Harvey, H. Wattenberg u. S. Grippenberg*. *Ueber das Kohlensäuresystem im Meereswasser*, Cop., 1932 (*Rapp. et Proc. Verbeaux du Cons. perm. intern., pour l'exploit. de la mer*, 79).
778. *T. Chamberlin*. «*J. of geology*», 5, 682, Ch.; 1897; 6, 614, 1898; 7, 550 и сл., 1899.
779. *L. Henderson*. *Die Umwelt des Lebeus*, Wiesb., 80, 1914.
780. Озера и реки – места интенсивного обмена газов. Это явление все еще недостаточно изучено. Озера наших широт почти непрерывно выделяют угольную кислоту в воздух; она биогенного происхождения – см., например, для Дании *A. Krogh*. *Meddelelser om Gronland* 26, 384, Kj., 1904; *C. Wesenberg-Lund*. «*Intern. Revue f. Hydrologie*», 4, 452, 1912.
781. Выделение CO_2 в каменноугольных копях более обычно, чем думают, – указывает ле Шателье – *H. Le Chatelier*. *Léçons sur le carbone*, p. 110, P., 1908. Ср. *T. Schloesing*. «*Ann. d. Mines*», 9, XI 32, 897.
782. Для выделения CO_2 в бурогольных копях Германии господствует представление о его тектоническом, не биогенном происхождении, может быть, в связи с третичными вулканами. См.: *R. Potonié*. «*Zeitschr. f. angewand. Chemie*», 43, 1930, S. 767 (лит.).
783. *A. Krogh*. *Meddelelser om Gronland*, 26, 419, Kj., 1904.
784. *F. Clarke*, 1. с., 51, 1924.
785. *T. Sterry Hunt*. «*Am. J. Sci.*», 3, 19, 356. 1880.
786. *F. Clarke*. 1. с., 53 (библ.), 1924.
787. Согласно Ф. Кларку (*F. Clarke*. *Data of geochemistry*, 5 Aufl., 138, 1924). $9,6 \cdot 10^8$ т CO_2 .
788. Определение Т. Чемберлена (*T. Chamberlin*. «*J. of geol.*», 7, 682, Ch., 1899), исчисляющего для общей массы CO_2 , выделенного этим процессом в течение года, $1,6 \cdot 10^8$ т, несомненно ниже действительности.
789. *S. Arrhenius*. *Das Werden des Welten*, nep. L. Bamberger, 50, L., 1907. По М. Molliard, 1/70.
790. *J.v. Leibig*. *Die chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur*, 8 Aufl., II, 9, Br., 1876.
791. Средние урожаи увеличились в Средней Европе с 1880 по 1910 г. в среднем на 43% на гектар (18% для Франции, 68% для Германии). *W. Beveridge*. *Population and Unemployment. The advancement of Science* («*Brit. Ass. for Adv. of Sc.*», 9, F., L., 1923).
792. Животные организмы, вероятно, не вполне инертны по отношению к угольной кислоте воздуха и водных растворов.
793. *В. Вернадский*. Биосфера, Л., 1926, с. 128 и сл.; *Его же*. «*Mineral. u. Petrogr. Mitteil.*», 44, W., 1933; *Его же*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934.
794. Я оставляю поэтому построения другого характера, связанные с космогоническими представлениями. Нередко встречаются представления, что количество углекислоты уменьшается и приведет к гибели жизни на нашей планете. Все такие представления основаны на экстраполяции одного какого-нибудь геохимического процесса и на непринятии во внимание биосферы как организованной части планеты, организованно связанной с жизнью. Ср. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, 1, Л., 1934, с. 12 и сл.
795. Ср. *T. Chamberlin*. «*J. of geolog.*», 6, 609, Ch., 1898; 549, 667, 756, 1899; *T. Chamberlin a. J. Salisbury*. *Geology*, II, N.Y., 658, 111, 432.
796. Библиография у *F. Clarke*. *Data of Geochemistry*, 49–57, 1920.
797. *S. Arrhenius*. 1. с., 57, 1907.
798. Согласно С. Аррениусу (1. с., 50, 1907), удвоение угольной кислоты в воздухе должно было бы иметь последствием увеличение живого вещества в три раза.
799. *K.v. Baer*. 1. с., I, 225, Br., 1886.
800. *J. Sniadecki*. *Teorya jest. organ.*, 1, 63, Wilna, 1804.

801. *A. Rothpletz*. «Amer. Geologist», 10, 279, Min., 1892; *E. Wetherell*. «Quart. J. of Geolog. Soc.», 51, 1965, 204, L., 1896; *T. Brown*. «Bull. of Geol. Soc. of America», 25, 772, 1914; *K. Andrée*, *Geologie des Meeresbodens*, 2, 180, 186, 1920; *A. Rothpletz und Giesenhagen*: «Abh. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Math Kl.», 29, 1992, Ср. *W. Brodley*. «Amer. j. of Sc.», 145, 1929.

802. *O.G. Draw*. Publications of Carnegie Institution of Washington, № 182, p. 33 и сл., 1914; *А. Православлев*. «Тр. Ленингр. общ. ест.», 54, 4 (Геол. и минер.), 4 и сл., (библиогр.), Л., 1924; *Б. Исаченко*. Бактер. исследования над грязевыми озерами. 129, Л., 1927; *Г. Надсон*. Arch. f. Hydrobiol., 19, 154. 1927; *W. Bavendamm*. Archiv f. Microbiol., 3, 205 (лит.), 1932; *Г. Надсон*. «Изв. Акад. наук», отд. геол.-мин. наук, 846, 847, Л., 1932.

803. *Г. Надсон*. Микроорганизмы как геологические деятели, с. 60, 71, П., 1903.

804. *Г. Надсон*. I. с., с. 846–847, 1932.

805. *G. Steinmann*. Ber. d. naturw. Ges. Freiburg, 4, 288, F., 1889. Возражения *Andrée*. I. с., 191, 1910.

806. Ср. *М. Усов*. Каустобиолиты, 41, Т., 1920.

807. Ср. еще *P. Klason*. «Ber. Dtsch. chem. ges.», 53, 1869, 1920.

808. *F. Fischer u. H. Schrader*. «Festschr. d. kaiser Wilhelm Ges.», 64–65, B., 1921; *F. Fischer*. «Zeitschr. f. geol. Ges.», B., 1926. Ср. примечание 665. См. возражения и иные представления Бергиуса: *F. Bergius*. «Naturw.», 16, 1, 1928; *R. Rose u. W. Liske*. «J. of industr. and ang. Chem.», 9, 284, 1917; *S. Waksman*. Cellulosenchemie, 8, 1927; *S. Wachsman a. K. Stevens*. «J. of Amer. Chem. Soc.», 51, 1187, 1929; *F. Fischer*. «Zeitschr. Deutsch. Geolog. Ges.», 77, 1925, S. 534, B., 1926; *E. Schmidt*. «Cbl. f. bacteriol.», 2, 52, 281, J., 1921.

809. *C.v. Hise*. A treatise on metamorphism, 904, W., 1904; *H. Le Chatelier*. Lemons sur le carbone, 35, P., 1908; *A. Lotka*. (Physical biology, 220, Bait., 1925) дает для океана и вод материков содержание CO_2 порядка от $4,4 \cdot 10^{14}$ до $1,1 \cdot 10^{15}$ т. Это число может быть принято, если учесть углекислоту, растворенную в почвенных водах. В противном случае это число кажется мне слишком большим.

810. Принимая числа Джонстона и Уильямсона для 15° [Ср. *C. Schuchert*. The evolution of the Earth, N. Hav., 52, 1918 («Publ. by Yale univ.»)] $154 \cdot 10^{14}$ т.

811. Я принимаю число Международного геологического конгресса, определяющее подсчет в 1913 г. $7,4 \cdot 10^{12}$ т каменных углей. Это отвечает $6 \cdot 10^{12}$ т углерода и указанному в таблице числу для CO_2 . Расчет произведен по данным М. Усова (I. с., 46, 1920); 82,0% CO_2 в каменном угле, 95% в антраците и 71% C в лигните. Приведенное в таблице число для CO_2 – $2,2 \cdot 10^{13}$ – несомненно, очень значительно ниже действительности. Новый подсчет Е. Андрияса (*E. Andrews*. «Econ. Geol.», 27, 471, 1932) дает для теперешней оценки количества ископаемых углей $7,725 \cdot 10^{12}$ т. Это будет примерно $2,3 \cdot 10^{13}$ т CO_2 .

812. Принимая 10% сухого вещества воды рек (1033% согласно Меррею – *J. Murray*. «Scott. geograph. Magazine», p. 65, S.b., 1887) и количества ее сухих растворенных веществ – согласно Ф. Кларку (*F. Clarke*. I. с., p. 112, 1920).

813. *V. Herdmann* («Nature», 105, 882, L., 1920) защищает взгляд, что количество растворенного углерода в виде органических веществ не превышает 1 мг на 1 л воды, т.е. составляет около $1 \cdot 10^{-4\%}$ ($1,6 \cdot 10^{12}$ т). Данные Хердмана, как это теперь ясно, явно слишком низки. Старинные определения Наттерера (*C. Natterer*. Denkschr. d. Wien. Akad., 60, 50, W., 1893) для Средиземного моря давали 7,93 мг в 100 см^3 ; более новые определения Петерсена (*C. Petersen*. «Report of the Danish. Mar. Biol. St.», 20, 30, K., 1911) для датских вод – 6,57 мг в 100 см^3 , т.е. отвечают массе порядка $n \cdot 10^{13}$ – $n \cdot 10^{14}$ т. Определение Минервини (*P. Minervini*. «Zeitschr. f. Hug.», 32, 191–192, L., 1900) в Атлантическом океане дают числа того же порядка ($9,9 \cdot 10^{-3\%}$, т.е. $1,5 \cdot 10^{14}$ т). Я не говорю уже о более высоких числах Пюттера, вызывающих большие возражения. Однако критика сделанных им заключений не решила окончательно поставленной им проблемы, и, по-видимому, выставленное им положение о значении растворенных органических соединений для питания высших водных животных в значительной части правильно. Определения органического вещества морской воды требуют внимания – они не отвечают действительному их количеству – дают более низкие числа. Прямые определения углерода отсутствуют. Косвенные определения связаны с очень условными пересчетами. Летучие соединения не захватываются. Едва ли правильно дается даже порядок весового содержания углерода – все ошибки наблюдения его преуменьшают.

814. *F. Clarke*. Data of Geochem., 5 ed., 34, W., 1924.

815. *F. Clarke* (1. е., с. 351) считает, что вся масса углерода осадочных пород в $3 \cdot 10^4$ раза больше, чем масса углерода в атмосфере. Вычитая из этого числа углерод известняков, получаем массы, соответствующие $8 \cdot 10^{15}$ т углерода.

816. *A. Smith*. «*Quart. J. of Chem. Soc.*», 230, 1859; *Ego же*. *Air and rain*, 1872. По его мнению, таким образом в трубах теряется 1 весовой процент углерода.

817. *C. Bischof*. «*Lehrbuch d. chem. u. phys. Geol.*», 1, 971, Bonn, 1847.

818. Испарение воды Средиземного моря при обыкновенной температуре дает сперва небольшое отложение CaCO_3 со следами Sr и гидратов окисей железа (биохимическое). Более концентрированные растворы осаждают гипс. *L. Dieulafoy*. «*R. Scient.*», 4, 36, 1882. Ср. *J. Usiglio*. «*Ann. Chim. et Physique*», 3, 27, 175, 1849.

819. *В. Вернадский*. «*Природа*», с. 244, 1928.

820. О функциях биогеохимических см. *В. Вернадский*. «*Изв. Акад. наук*», с. 645, 1931; *Проблемы биогеохимии*, 1, Л., с. 31 и сл., 1934.

821. В научной литературе часто встречаются идеи, противоположные выраженным здесь. Так, с одной стороны, думают, что древние океаны были более богаты кальцием, чем современные, с другой стороны, что они совсем не содержали кальция. Первая гипотеза Хента (*T.S. Hunt*. Впервые в «*Americ. J. of Sc.*», 2, 3, 185, 1863) была основана на космогонических представлениях, но к ней примыкает представление Лэна, связанное с толкованием богатых CaCl_2 глубоких рассольных пластовых вод и с представлением о хлоркальциевом океане. Явление таких вод, однако, объясняется и без таких допущений (*В. Вернадский*. *История минер. земн. коры*, II, вып. 2, Л., 1934). Вторая гипотеза была высказана впервые в связи с характером фауны кембрия и развития Дэли (*R. Daly*. Впервые в «*Americ. J. of Sc.*», 4, 23, 93, 1907). Он опирается на палеонтологические факты – на отсутствие организмов с известковыми скелетами – даже микроскопических – в древних периодах и их внезапное появление в нижнем кембрии (сейчас можно говорить о верхнем альгонгке) (ср. *B. Lull* в сборнике *The evolution of the Earth and its inhabitants*, 113, 1918). Нужно отметить, что механизм, предположенный Дэли, не противоречит геохимическим данным. Он считает, что «кальциевая функция» появилась лишь в кембрии. В предыдущие времена морская вода теряла свой кальций вследствие действия гниющего живого вещества, извлекавшего весь кальций из воды и отлагавшего его в виде известия. Окончательный результат, очевидно, тот же самый. Весь кальций морской воды связывался углеродом под влиянием живого вещества. Дэли предполагает только, что интенсивность процесса была значительнее и что кальций извлекался в большем количестве, чем теперь. Это не необходимое следствие из его гипотезы, и оно не опирается на факты. Литературу см. *F. Clarke*. I. с., 142, 1924; *Raymond*. «*Amer. J. Sc.*», 202, р. 433, 1931. Уолькот (*C. Walcott*. «*Smiths. Miscel. Coll.*», 57, 1910) отделял это время как особый период в истории Земли – липальское время (*Lipalian*). Ср. *C. Schuchert*. «*Bull. U.S. Nation. Research Council.*», 80, р. 55, W., 1931.

822. *C. Ehrenberg*. *Die Bildung d. Kreidefelsen und d. Kreidemergels aus microscopischen Organismen*, B., 1839.

823. *C. Ehrenberg*. I. с., 4, 5, 1839.

824. *S. Gardiner*. «*Nature*», 127, р. 857, 1931; *Ego же*. «*Proceed. of Linnean Soc.*», 143, р. 66, 1931; *Ego же*. *Coral reefs a. atolls*, р. 62 и сл., Л., 1931; *Conge*. *Gr. Barriere Reef. Expedition*. *Brit Mus.*, L., 1930.

825. *F. Clarke*. I. с., 119–120, 1924. Здесь дано другое число – $3,9 \cdot 10^8$ т. Ср. *F. Clarke*. I. с., 138–139, 1924.

826. *F. Clarke* («*Proc. of Amer. Phil. Soc.*», 51, 229, W., 1912) дает $5,5 \cdot 10^8$ т. Ср. *F. Clarke*. I. с., 138–139, 1924.

827. Происходящее в биосфере под действием кислорода воздуха без участия озона или биохимических процессов окисление органических веществ не может считаться доказанным и подлежит дальнейшему изучению. Нельзя, как это делал Энглер (*C. Engler*. *Ueber Zerfallprocesse in d. Natur*, 9, L., 1922), приписывать подобной реакции истлевание остатков отмерших организмов. Существование автоокислации на свободном воздухе в биосфере, как это он принимает, следует рассматривать как недоказанную научную гипотезу. Это было верно для 1911 г. и таким осталось и сейчас.

828. Как показал Шлезинг, растения могут выделять кислород из нитратов (*L. Maquenne et E. Demoussy*. *Nouvelles recherches sur le change gezeux dex plantes*, 2, P., 1913; *B. Moore*. *Biochemistry*, р. 70 и сл., L., 1921). Но нитраты в земной коре всегда биогенны и генетически связаны со свободным кислородом.

829. Количество этого кислорода, таким образом выделенного, должно было быть в несколько раз больше количества кислорода в атмосфере (*T.S. Hunt. «Amer. J. of Sc.»*, 3, 19, 353, 1880). Большая часть этого кислорода, очевидно, немедленно вступает в новые соединения.

830. *R. Mayer. Die Mechanik d. Wärme*, изд. J. Weyrauch, 3 Aufl., 74, St., 1895.

831. *R. Mayer*, I. c., 404, 405.

832. Представление о том, что каменный уголь есть прошедшая через живое вещество ископаемая энергия солнечного луча, не вызывает возражений и кажется понятной, но то, что таковой же ископаемой энергией является любой биогенный минерал CaCO_3 или же фосфорит, обычно встречает возражение. Между тем и в том и в другом случае мы имеем то же самое явление: в обоих, солнечной энергией через живое вещество, создается такое химическое соединение, которое вне жизни на Земле не образуется и вне биосферы, рано ли поздно ли, переходит в другое соединение, его составляющих атомов, во внежизненной среде устойчивое. Энергия, ими создаваемая, химическая, по форме химического соединения – лигнина, CaCO_3 или фосфорита – создана жизнью, и только благодаря этому выделяется определенная по величине химическая энергия при их разложении. Я надеюсь остановиться более по существу на этих явлениях в другой работе.

833. *В. Вернадский. Начало и вечность жизни*, Л., 1922.

834. *В. Вернадский. «Изв. Акад. наук»*, 633 и сл., 1931.

835. *F. Redi. Esperienze intorno alia generaz. d. insetti*, 1668. «Opere», 13, F., 1712. *Принцип Реди*, как я называю здесь это эмпирическое обобщение, не в полной мере оценен в современной нам научной литературе. Даже биографы Реди, которые оценивают очень высоко его роль в истории науки, не постигают значения этого принципа. Ср., например, в новейшее время *M. Cardini, «Scientia»*, 2, 41, 27, Vol., 1927. О Реди см. *В. Вернадский. Начало и вечность жизни*, с. 15, П., 1922. Однако уже отдельные великие ученые XVII в. совершенно ясно поняли исключительное значение принципа Реди (см. Х. Гюйгенс, прим. 7). Изучение истории идей ясно показывает, что Реди имел предшественников, и, может быть, уже за поколение до него это представление было ясно отдельным мыслителям-ученым и экспериментально исследовалось. Таким, вероятно, был старший современник Реди, знаменитый в это время венецианский врач Д. де Ароматари (1586–1660). Ароматари уже в 1625 г. ясно высказывал представление «*Omne vivum e vivo*» и готовил работу, которую не напечатал. К той же идее подходил В. Гарвей (1578–1657), знавший о работе Ароматари. Ср. *F. Cole. Early theories of sex gener.*, p. 38, O., 1930. Гарвей не был принципиальным противником абиогенеза – *В. Вернадский. I. c.*, с. 14, 1922. Об Ароматари есть биографический очерк, мне недоступный, – *L. Lienelli. Memoria di G. Aromatari*.

836. Идея Валлиснери ясна, но в форме афоризма: «*omne vivum e vivo*» была высказана не им. Ср. *A. Vallisnieri. Considerazioni ed esperienze intorno alia generazione d. vermi*, Pad., 5, 1710 («*Opere fisco mediche*», 1, 164, Ven., 1731). Он сам говорит: «*Ho pur abbastanza e in questo e in altri mie oppericiuole stabilito, che tanto costero quanto ogni altro vivente, niuno eccetunto, si propagni della propria semenza, che venigi da genitori, a se simili, come l'uova del'laltro uovo*». Ср. также *A. Vallisnieri. Osservaz. intorno alia Mosca de Rosay etc.* («Opere», 1, 193, 1731). Там (с. 347) приведено очень интересное письмо 1724 г. Его биограф и сын, А. Vallisnieri младший, пишет в предисловии к изданию трудов своего отца в 1731 г.: «*Mioadre fece vedere chetutti i corpi organiche erano soggetti a una certe legge generale uniforme nel comparire o sid nal nascere; e che la diversita dalla lo ro struttura, o mecanismo non gli cientava da quella legge*». Это относится также и к растениям, которые размножаются не при помощи семян («Opere», XII, T., 1731). Ср. *G. di Porzia. Notizie d. vita e degli studi del cav. A. Vallisnieri*, там же, XVI и сл.

837. Афоризм высказан в начале XIX в. Окемом, который воспринял идеи Валлиснери. Ср. *В. Вернадский. Начало и вечность жизни*, 4, П., 1922.

838. *В. Вернадский. I. c.*; *Его же. «Изв. Акад. наук»*, 1931, с. 636 и сл.

839. Иногда придают значение синтезам производных муравьиной кислоты, полученным под влиянием ультрафиолетовых лучей и катализаторов в коллоидальных псевдорастворах, исходя из угольной кислоты и воды. В них даже усматривали первый шаг к синтезу организма (например, *F. Moore. Biochemistry*, 34 и сл., L., 1921). Но при современном состоянии знаний представляется невероятным, чтобы следы производных муравьиной кислоты, образующихся во время земных химических процессов, могли давать начало живому веществу в земных условиях. Они, во-первых, чрезвычайно неустойчивы в термодинамических и химических условиях земной коры и, во-вторых, никогда в ней не скапливаются. Это быстро исчезающие

следы, если даже они образуются. Однако их история еще неясна, и возможно, что мы найдем факты, которых в настоящее время не ожидаем.

840. Ср. с. 215, 216.

841. *W. Thomson*. «Phil. Magaz.», 4, 13, 1852. Д. Бертелло первый обратил внимание на высказанное здесь положение Томсона. Томсон высказал его без доказательств, очень кратко, в одной фразе, считая это заключение аксиомой. *C. Guye*. *L'évolution physicochimique*, 113, P., 1922.

842. *W. v. Helmholtz*. «Wissenschaft. Abh.», II, 972, 1882. Ср. *C. Guye*. *L'évolution physicochimique*, 80, 113, P., 1922.

843. *S. Podolinsky*. «La revue socialiste», 353, L., 1880; «Die Neue Zeit», 1, 422, 546, St., 1883. С. Подолинский – русско-украинский ученый и политик (1850–1891). См. *С. Подолинский*. Труд человека и его отношение к распределению энергии, Из-во «Слово», 3[^]1, с. 135 и сл., СПб., 1880.

844. *H. Bergson*. *L'évolution créatrice*. 18, 275 и ранее, P., 1918. Я сознательно оставляю в стороне историю этих идей в философии XIX–XX вв. Мне кажется, наибольшее влияние на научную мысль они оказали в концепциях Бергсона.

845. *J. Joly*. «Scient. proceedings of R. Soc. of Dublin», 7, 61 и сл., D., 1891; *Ego же*. *The birth time of world*, 66, L., 1915; *H. Driesch* (*Geschichte d. Vitalismus*, 2 Aufl., 192, L., 1922) указывает на В. Прейера как на предшественника этих идей.

846. Ср. *L. Bourboule*. «Revue génér. d. Science», 43, 553, P., 1932.

847. *В. Вернадский*. «Природа», Л., с. 238, 1928.

848. *F. Auerbach*. *Ektropismus*, L., 1910 (есть русский перевод).

849. См. *N. Bohr*. *Atomtheorie u. Naturbetrachtung*, 1931; *P. Jordan*. «Naturwissenschaften», 20, 819, 2, 820, 1932; *N. Bohr*. *Leben und Licht*, там же, 21, 1933. Ср. более старые представления, когда вопрос о причинности для микроскопического разреза мира ясно не подымался в нашем сознании, – *C. Guye*, I. c., 91, 1922; *B. Moore*. *Biochemistry*, 2, L., 1921; *H. Zwaardemaker*. «C.R.», 90, 68, P., 1924.

850. См. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, 1, 1934, с. 36.

851. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 241, 1927.

852. *В. Вернадский*. Опыт описат. минерал., 1, 564 (библиогр.), П., 1914; История минералов земн. коры, 1, 2, Л., 1927.

853. Об эволюции в живом веществе см. *В. Вернадский*. «Природа», Л., 1929.

854. *C. Schuchert*. *The evolution of the Earth*, («Publ. by Yale Univ.», 66, 1918. Любопытно, что мы возвращаемся в этом отношении к представлениям, которые 150 лет назад слагались Бюффоном и занимали мысль и воображение людей Великой Французской революции. Психологическая эра К. Шухерта или антропологическая эра А.П. Павлова (1914) отвечают эре человека Бюффона (1780). См. *G. Buffon*. *Epoques de la nature*, 2, p. 184, P., 1780.

855. *H. Bergson*. *Evolution créatrice*, 181, P., 1918.

856. *J. Fournet*. *Du mineur, son rôle et son influence sur les progrès de la civilisation*, 147, 453, L., 1862. Фурне был одним из первых, понявших геологическое значение этой работы человечества. Однако еще в XVIII в. великий Бюффон был его предшественником; его идеи о геологической роли цивилизованного человека опередили его век. Ср., например, его *Compte de Buffon*. *Les époques de la nature*, 205–206, 2, 1780. Ср. новую работу *W. Perry*. *The children of the Sun*, 56 и сл., L., 1923 (Избр. соч. 1, М., 1954, с. 411). Я пробовал подсчитать рост по столетиям числа использованных химических элементов (для 1915 г.). См. *В. Вернадский*. Очерки и речи, 1, 1922, с. 52 и сл. См. любопытную поправку А.Е. Ферсмана для Союза до 1932 г. *А. Ферсман*. Перспективы распростран. полезных ископаемых на терр. Союза, Л., 1932, с. 10–11.

857. Ср. *R. Pearl*. «Géograph. Review.», 12, 638, N.Y., 1922. *A. Lotka*. «Elements of physics, biology», 245, 279, Bait., 1925.

858. В связи с этим можно ожидать в человечестве изменений, ведущих к большой независимости от всего живого. Ср. *В. Вернадский*. «Revue gener. d. Sc.», 459, P., 1925.

859. *A. Lotka*. I. c., 279, 1925.

860. *E. Gleditsch*. «Bull. Soc. Ch. de Fr.», 31, 354, P., 1922; *F. Soddy*. *The interpretation of the atom*, p. 30, L., 1932. Можно сейчас очень ясно выявить движение мысли, приведшей к новому пониманию мира, так как трое из четырех ее творцов – Э. Резерфорд, Ф. Содди и М. Кюри-Склодовская – не раз излагали, из дали годов, историю создания нового представления. См.

F. Soddy. I. с., p. 19 и сл., 1932; *E. Rutherford*. «Zeitschr. f. Electroch.», 32, S. 476 и сл., 1932; *M. Curie*. Pierre Curie. P., 1924.

861. *P. Curie*. Oeuvres, P., 1908, p. 439.

862. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», с. 501 и сл., 1932.

863. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Electroch.», 38, S. 520, 1932.

864. *H. Spence*. «Canad. Miner. J. Nov.», 1932 (Избр. соч., т. I, 1935, с. 644).

864a. См. *В. Вернадский*. Les problèmes de la radiogeol. P., 1934.

865. Важная работа русского физика А.В. фон Гроссе (в химической части при участии И.Д. Курбатова) напечатана в 1932 г. (*A. V. Grosse*. «The Physic. Rev.», 42, 565–570, N.Y., 1932). Здесь дана литература. Пиккар (первый исследователь стратосферы) изложил свои идеи: *A. Piccard*. «Arch. Sci. phys. et nat.», 44, 1917, с. 161; *A. Piccard et E. Stahel*. Ib., 5, 3, 1921, с. 541. Ср. *E. Rutherford*. «Nature», 123, 313, 1929.

866. *A. Debierne*. «C.R.», 196, 1933, p. 770.

867. Об остановке открытия см. *E. Rutherford, J. Chadwick a. C. Ellis*. Radiations and radioactive substance, p. 34, 1930; *F. Soddy*. I. с., p. 41–43, 1932.

868. *A. Kovařík*. «Physic. rev.», 23, p. 572, N.Y., 1925; Ср. *G.v. Hevesy u. F. Paneth*. «Lehrb. d. Radioakt.», 2 Aufl., p. 65, 1931; см. *I. Curie et F. Joliot*. «Revue génér. des Sc.», P., 1934, с. 229 и сл.

869. Л. Богоявленский считает, что в небольшом количестве есть исключительно жесткие излучения в ради, он пытается их увидеть в некоторых местностях, где, думает он, находятся большие скопления радия. Только в таких случаях ничтожная примесь исключительно жестких лучей может улавливаться. *Л. Богоявленский*. «Изв. Инст. прикл. геофизики», 3, 113, 1927; 4, 1928; *Л. Богоявленский и А. Лопатин*. 3–4, 1927–1928. Признания эти наблюдения не встречают.

870. Ср. *S. Meyer u. E. Schweidler*. Radioaktivität, 2 Aufl., S. 641, 1927; *G.v. Hevesy u. F. Paneth*. Lehrb. d. Radioakt., S. 56, 114, L., 1931.

871. *A.v. Grosse*. I. с., p. 569, 1932.

872. По А. фон Гроссе (*A.v. Grosse*. I. с., p. 567, 1932), актиноурановый ряд происходит от изотопа урана – AcU, который находится в неизменном отношении к U1, вне каких-нибудь влияний (геологические условия, парагенетическое происхождение, содержание тория, концентрация урана). Гроссе говорит о географическом происхождении. Но, очевидно, не географическое место, а парагенетические условия имеют значение. Может быть, парагенезис вследствие этого не учтен в достаточной мере, и тут возможны поправки – 4 атома AcU угадают на каждую сотню разлагающихся атомов U1. В уране по весу должно находиться 0,4% AcU. Он постепенно исчезает: $1,6 \cdot 10^9$ лет назад было его больше 4%. Через $1,6 \cdot 10^9$ лет будет 0,03%. Во всех этих исчислениях есть несогласованность с наблюдением, которая не выяснена: атомный вес обычного урана, сейчас принятый, – 238,14, слишком высок (во второй десятичной). Пока неясно, в чем дело. Постоянство отношения U1 : AcU есть обычное – относительное – постоянство смеси изотопов, т.е. явление геохимическое. Если это так, то, очевидно, такой относительно недолговечный элемент, как AcU, всецело входит в геологическое время (10^5 лет). Надо искать или изотопа протактиния (№ 91), или № 94 (аналог VIII группы). Фон Гроссе (I. с., 569) считает возможным существование другого изотопа AcU в обычном уране (ср. *A.v. Grosse*. «Die Naturwissenschaften», 27, S. 505, B., 1932). С возможностью образования AcU из других элементов он не считается.

873. А. Коваржик принимает для U1 величину T равной $4,56 \cdot 10^9$ лет, т.е. $1,44 \cdot 10^{17}$ сек. См. *A. Kovarik*. «Bull. U.S. Nat. Res. Council.», 80, p. 92, W., 1931. М. Кюри (*M. Curie*. «J. de phys.», 27, 347, 1930) дает для Io $1,19 \cdot 10^5$ лет, т.е. $3,76 \cdot 10^{12}$ сек. Для UII Резерфорд дает 10^6 (?) лет, т.е. $3,15 \cdot 10^{13}$ (?) сек. (*E. Rutherford*. Radiations fr. natur. subst., p. 24–25, C., 1930). По измерениям Э. Валлинга (*E. Walling*. «Zietschr. f. physical. Ch.», 10, S. 465, B., 1930) один атом UII приходится на 13 000 атомов U1, т.е. для него $T = 1,107 \cdot 10^{13}$ сек ($3,4 \cdot 10^5$ лет), для RaC' Ф. Жолио (*F. Joliot*. «C.R.», 191, 132, 1930) дает $3 + 1,5 \cdot 10^6$ сек.

874. Для иония число в таблице изменено согласно новым выяснившимся (1931) данным: 106 000 лет для среднего его деления; см. *F. Soddy*. The interpretation of atom, p. 81, L., 1932.

875. Эта химическая устойчивость, быть может, еще больше в пластах Земли, лежащих под земной корой. Возможно, что эти глубокие пласты химически неизменны.

876. *A.v. Gross*. I. с., 567, 1932.

877. *A.v. Gross*. I. с., 569, 1932.

878. Об оригинальном мыслителе G. Le Bon см. *J. Piccard*. *Le Bon et son oeuvre*, 52 (библиогр.), P., 1909. Есть номер «*La Liberté*», посвященный Ле Бону в честь его юбилея в 1930 г. Он имел большое влияние на широкие круги. Ср. *B. Вернадский*. *Очерки и речи*, 1, 34, П., 1922; *Boutaric*. «*La Nature*», 15, IV, 1919.

879. Идеи Г. Ле Бона об общей радиоактивности материи связаны с его философскими взглядами и остаются вне пределов современной научной работы. Его построения лишь до некоторой степени соответствуют установленным фактам и даже отчасти противоречат им. Та же идея была выражена в иной форме после него другими учеными в рамках других представлений о мире; она в настоящее время очень распространена. Ср. *G. Le Bon*. *L'évolution des forces*, 1910; *L'évolution de la matière*. P., 1909 (несколько изданий). Ср. его собственную оценку перед смертью. *G. Le Bon*. *Bases scientif. d'une philosophie de l'histoire*, p. 32, P., 1931.

880. Огромное значение радиоактивного распада калия и рубидия стало ясным после работы А. Холмса и Р. Лоусона (*A. Holmes a. R. Lawson*. «*Phil. Magaz.*», 7, 2, 1218 и сл., L., 1926). О радиоактивном излучении калия см. *W. Kohlhörster*. «*Naturwissenschaften*», 1929; *M. Kuban*. «*Sitz. Wien, Akad., W.*», 1929; *Его же*. «*Forschungen und Fortschritte*», 17, 172, S. B., 1928. Их природа еще не выяснена.

881. См. *Kendall etc.* «*Nature*», 131, p. 688, 1933 – определение атомного веса кальция, отвечающего возможности существования изотопа кальция с атомным весом 41 (из β -излучающего калия).

882. *F. Soddy*. *The interpretation of Radium*, 1909. Ср. *F. Soddy*. I. c., p. III, 98, 1932.

883. *F. Soddy*. *The interpretation of the Atom*, L., 1932.

884. См., например. *Kohlhörster*. «*Naturwissenschaften*», 14, 291, 293, 1926.

885. Сейчас открывается новый химический путь выявления α -излучений, нечувствительных для физических методов, – по гелию. На этот путь наука уже вступила. См. *A. Paneth*. «*Nature*», 131, L., 1933.

886. *E. Rutherford*. *The electric structure of Matter*, «*The advancement of science. Adresse of Brit. Assoc. f. adv. of Sc.*», 20, L., 1923.

887. *W. Nernst*. *Des Weltgebäude im Lichte d. neueren Forschungen*, B., 1921.

888. Интересны и важны идеи J. Jeans'a («*Nature*», 118, 1926) о коренном различии атомов звезд и туманностей от атомов Земли. Он считает неизбежным признать в космосе существование тяжелых зауроновых атомов. Атомы Земли – «зола» от их разложения. Ср. *J. Jeans*. *Astronomy a. cosmogony*, L., 1928. Его новые идеи кажутся мне далекими от его представлений 1926 г. См. *J. Jeans*. *The mysterious universe*, 3 ed, C., 1933.

889. Американские ученые часто называют их милликоновыми лучами, что, очевидно, неверно. Джинс (*J. Jeans*. *Mysterious universe*, p. 92, C., 1931) приписывает открытие их Мак Леннану и Резерфорду. Правильный очерк влияния этого открытия дает Ф. Содди (*F. Soddy*. *The interpret. of the atom*, p. 334–336, L., 1932). Основной явилась работа Глоккера (1910). Действительно, наблюдались сюда относящиеся явления (1902) в лаборатории Резерфорда в Монреале, но космический, идущий сверху характер лучей выяснен В. Гессом (1912) по указаниям Глоккера.

890. Изменение наших знаний о космических лучах идет так быстро, и оценка их значения так растет при проникновении в их строение, что дать общий обзор состояния наших знаний в каждый момент невозможно. Прекрасная для своего момента книжка Л. Мысовского уже устарела. *Л. Мысовский*. *Проникновение излучения*, Л., 1931.

891. *J. Perrin*. «*Ann. de physique*», P., 1919; «*Revue du Mois*», 15, 162, P., 1920.

892. Пиккар для UX и сам Перрен и Голльвег для RaA и RaB доказали их нечувствительность для излучений, исходящих из Земли. *J. Perrin*. *Notice aur les travaux scient.*, 77, P., 1923; *L. Maxwell*. «*Nature*», 122, 997, 1928.

893. *G. Gamov*. «*Nature*», 133, L., 737, 1934.

894. Если бы не считать недопустимым (ввиду тех экстраполяций, которые для такого понятия логически и исторически неизбежны) употребление в науке столь важного в философии понятия абсолютности, можно было бы говорить об абсолютности темпа этого процесса (эталона времени) в пределах солнечного или галактического времени. Ср. *J. Jeans*. «*Nature*», 118, 1926; *Suppl.* 4, p. 29; *Его же*. *Иб.*, 122, 1928. *Suppl.*, p. 639; *A. Holms*. «*Bull. U.S. Nat., Res. Counc.*», 80, p. 147, W., 1931.

895. *P. Curie*. *Oeuvres*, P., p., 439, 1908.

896. *A. Holmes*. «Geolog. Magazin», 6, 2, 63, L., 1915. Новые данные не изменяют порядок величины этих чисел. Ср. Сводную книгу *G. Kirsch*. *Geologie und Radioaktivität*, W., 1928. Ср. *C. Piggot*. «Amer. J. of Sc.», 17, p. 27, 1929.
897. *J. Joly*. *Radioactivity and Geology*, 44–45, L., 1909.
898. *J. Joly*. «Phil. Magaz.», 6, 18, 581, 1909.
899. *H. Hirschi*. «Schweiz. min. u. petrogr. Mitt.», 4, tab., 1924.
900. В Рудных горах (см. *F. Behounek u. W. Santholzer*. «Beiträge z. Geophysik», 33, 68, 1931; *J. Stoklasa u. J. Pěnkava*. *Biologie d. Radiums u. Urans*. p. 103, 104, L., 1932). Нефелин. базальт из Иоахимова: $7,57 \cdot 10^{-9} \% \text{ Ra}$, т.е. при равновесии, если оно есть $2,2 \cdot 10^{-20} \% \text{ U}$.
901. *J. Joly*. «Rep. of Brith. Assoc. f. adv. of Sc.», L., 1908, 680, L., 1909; *R. Nasini a. F. Ageno*. «Atti Line.», 21, 691, R., 1912.
902. См. литер. указания – *В. Вернадский и В. Хлопин*. «Zeitschr. f. Electroch», 38, S. 527, 1932.
903. *В. Вернадский, Б. Бруновский, К. Кунашева*. «C.R.», 197, p. 1556, P., 1933.
904. *В. Вернадский*. «Природа», с. 414, 1932.
905. *R. Strutt*. «Proc. Roy. Soc.», 80, 583, 1908. Ср. *G. Meyer*. «Ber. d. Natur. Ges. in Freiburg», 20, 2, F., 1913.
906. Для урана есть качественные указания Бишопа (*Bishop*. «J. Medic. of Australia») – для яйца кур и И. Стокласы и И. Пенкавы – для растений (*J. Stoklasa u. J. Penkava*. I. c., 1932). У нас эти данные были получены впервые М.П. Белой.
907. Томмазина первый (*M.T. Tommasina*. «C.R.», 139, 730, 1904) указал на радиоактивность (Rn) растений, но эти указания оспаривались. См. библиографические данные в работах И. Стокласы (*J. Stoklasa*. «Bioch. Zeitschr.», 109, 1920; *J. Stoklasa u. I. Penkava*, *Biologie d. Radiums u. Urans*. S. 177 и сл., В., 1932). Определения содержания радия в золе растений, сделанные Е. Бурксером, Бруном и К. Бронштейном («Biochem. Zeitschr», 181, 145, 1927), дали первый положительный результат для радия. Об обогащении организмов радием см. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», Л., 1929; *Б. Бруновский*. «Тр. Биогеохим. лаборат.», 1, 75, Л., 1930; II, с. 9, Л., 1932.
908. *Е. Бурксер, В. Кондогури, В. Мильчевская и К. Бронштейн*. «Biochem. Zeitschr.», 233, «S. 58, 1931; числа очень большие. Нет проверки на торий.
909. *C. Genser*. «Geol. Rundschau, 13, 187, 1932.
910. *G.v. Hevesy, E. Alexander u. K. Würstlein*. «Zeitschr. f. anorg. u. allem. Chem.», 104, 316, 1930, 1933.
911. *C. Lepierre*. «Bull. Soc. Chim. de Fr.», (4), 53, p. 77, 1933.
912. *В. Вернадский*. О необходимости изучения радиоактивных минералов России, 3-е изд., 33, П., 1914 («Тр. Радиев. экспед. Акад. наук», 1). (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 570). Нахождение в породообразующих (а не в пегматитовых) минералах требует проверки.
913. *В. Вернадский*. О радио-хим. элементах в земной коре, с. 185 и сл., П., 1915 («Практич. медицина»). Ср. История минер. земной коры, 1, Л., 1933.
914. *J. Joly*. «Phyl. Mag.», 6, 17, 765, 1909.
915. *G. Blanc*. «Atti Line.», 18, 241, R., 1909.
916. *A. Holmes*. I. c., 1915.
917. *J. Joly*. *Surface history of the Earth*, 68, L., 1925. См. определения Пуля (*J. Joly a. J.H. Poole*. «Phil. Mag.», 1928).
918. *H. Ellsworth*. «Am. J. Sci.», 15, 129, 130, 1925.
919. *В. Вернадский* I. c., 1915; *Его же*. О рассеянии хим. элемент., Л., 1927 (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 519).
920. Полной сводки определений радиоактивности минералов в горных породах не имеется. Большое число данных находится в вышеприведенной литературе; см. например, *J. Joly a. J.H. Poole, G. Kirsch, A. Holmes* и др. Некоторые данные можно найти также в больших сводных трудах по радиоактивности (*S. Meyer u. E. Schweidler: Kohlrausch*). Однако материал, который послужил для этих определений, случаен. Он не может дать точную среднюю радиоактивность массивных пород. Ни одного большого участка пород не было исследовано сколько-нибудь подробно. Если работа Гирши в Швейцарии будет окончена, она сможет иметь большой интерес, но охваченная ею область очень мала. Необходимо систематическое исследование количественного распределения радиоактивности – распределения радия, урана и тория в биосфере в земной коре, в ее больших участках. Исследования должны быть прове-

дены на основе геологической карты. Радиоактивность должна определяться из проб, взятых бурением, причем прежде всего должны браться правильные средние пробы пород. Эта работа должна быть организована в международном масштабе. Сейчас нередко в этой области геохимии делаются выводы чрезвычайной важности из данных, точность которых вызывает большие сомнения. Сейчас необходимо быстро и систематически собрать количественные определения радиоактивности отдельных элементов для гранитных и гранодиоритных массивов различных стран и различного возраста, для массивных пород из группы базальтов и перидотитов. Числа, приводимые Стреттом, Джоли, Пулем и Холмсом должны быть сведены к точным настоящим средним величинам (в настоящее время еще неизвестным); они должны опираться на достаточно большое число безупречных наблюдений. Слабейшим пунктом имеющих данных является не определение самих радиоактивных элементов, а выбор материала для анализа. Его нужно выбирать не в виде отдельных случайных кусков, но в виде средних проб и отдельных образцов, взятых в связи с геологическим строением и с распределением пород. См. *В. Вернадский. Problèmes de la radiogéologie*, P., 1934.

921. *J. Joly. «Nature»*, III, 604, L., 1923; *J. Joly. Surface hist. of the Earth*, L., 1925.

922. *R. Strutt. «Proc. Roy. Soc. A.»*, 77–78, L., 1906.

923. *O. Hahn. Was lehrt uns die Radioaktivität*, B., 1926.

924. *A. Holmes. «Geol. Mag.»*, 63, 312, 1926.

925. *Elie de Beaumont. «Bull. Soc. Geol. France»*, 2, 4, 1291, 1847.

926. Д. Джоли (*J. Joly. «Rep. of the British. Assoc. f. the adv. of Sci.»*, p. 679. L., 1909), оставаясь в рамках обычных космогонических идей, объясняет концентрацию тяжелых атомов урана во внешних слоях Земли большой их свободной энергией.

927. К сожалению наши знания о распространении рубидия и калия в земных породах не связаны с глубинным их распространением; для рубидия они вообще недостаточны. Рубидий должен, по-видимому, сосредоточиваться в верхней части земной коры. В основных породах он не обнаружен. В среднем для калия мы имеем в гранитных породах около 4%, в базальтах — числа порядка 1,5%.

928. *F. Paneth u. G. v. Hevesy. Lehrbuch d. Radioaktiv., 2 Aufl. I*, S. 179, 194, L., 1931.

929. *F. Paneth u. G. v. Hevesy. I. c.*, 262.

930. *В. Вернадский. «Electrochem. Zeitschr.»*, 38, S. 521, 1932. *И.С. Смарук. Радиоактивные методы определения геологического времени*, с. 69 и сл., Л.—М., 1938.

931. *F. Aston. «Nature»*, 120, 294, L., 1927; 123, 313, L., 1929; *E. Rutherford. I. c.*

932. *К. Фаянс. Радиоактивность*, пер. Л. Поляка, с. 94, 130, 1922.

933. *К. Фаянс. Там же*, с. 99.

934. См. литературу в указанных сводках Резерфорда (1930), Панета и Гевеши (1931), Содди (1932).

935. *В. Вернадский. I. c.*, 1932. Есть указания для бора, которые едва ли могут быть объяснены иначе (ср. *F. Soddy. I. c.*, p. 317, 1932). Это наблюдение *H. Briscoe u. P. Robinson («J. of Chem. Soc.»*, p. 696, L., 1925). Бриско и Робинзон указывают на различие американского и европейского бора (10,840 амер. и 10,820 евр.), но в действительности это различие более существенное: более легкий бор происходит из борного ангидрида около Вольтерры и из борацита, а более тяжелые — из колеманита: парагенезис совсем другой. К сожалению, с этой точки зрения бор не изучен. Надо определить атомный вес бора турмалинов.

936. Ср. состояние вопроса у *G. v. Hevesy u. F. Paneth. I. c.*, 1931.

937. *В. Вернадский. «Докл. Акад. наук»*, 215, Д., 1926. О калии см. *В. Хлопин и М. Хлопина-Пасвик. «Докл. Акад. наук»*, *Их же. «Bull. Soc. Chim. de Paris»*, (49, 51), p. 1227, P., 1932; *Wagner u. Heller. «Zeitschr. f. physik. Ch.»*, 200, 105, 1931; *Их же. Ib.*, 1932.

938. *J. Thomson. «Proc. Roy. Soc. A.»*, 99, 87 и сл., 1921; *K. Fajans. I. c.*, 1921. Ср. *S. Meyer u. E. Schweidler. I. c.*, 522, 1927; *K. Kohlrausch. Radioaktivität* 774, L., 1928; *F. Paneth u. G. v. Hevesy. I. c.*, 1931.

939. Ср. *В. Вернадский. О необходим. исследов. рад. минер.*, с. 16 и сл., П., 1914 (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 570). *Его же. О рад. хим. элем. в земной коре*, с. 164 и сл., 1915. Сказанное тогда остается правильным и в настоящее время.

940. См. *J. Mellor. A compr. treat, on inorg. chem.*, 7, L., 1925.

940а. Возможно, что существует только один такой ангидрит — $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$, т.е. окисел U_3O_8 , индивидуальность которого установлена. Ср. *R. Biltz u. H. Müller. «Zeitschr. f. anorgan. Ch.»*, 163, 257, 1927.

941. Среди этих минералов можно отметить, по крайней мере, два ряда с точки зрения физической и, вероятно, два другие с точки зрения химической. Мы отличаем тела правильной кристаллической системы: бреггерит, клеверит, α - и β -уранониобиты, α - и β -торианиты, с одной стороны, и аморфный минерал – настуран (такова и смоляная руда из Иоахимсталя) – с другой. Кристаллическая система нивенита не определена. С химической точки зрения α -торианит, вероятно, соответствует $(\text{Th}, \text{U}, \text{Pb})\text{O}_2$, бреггерит, вероятно, $(\text{U}, \text{Th}, \text{Pb})\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$. Химическая формула других тел неизвестна, но, возможно, что они часто содержат (вероятно, как изоморфные смеси) комплексные соединения окиси урана, редких земель и иттрия, – $p(\text{Ce}, \text{Y})_2\text{O}_3; / \text{UO}_2$ (?). Ср. В. Вернадский. I. с., 168–169, 1915. В более новых работах все еще недостаточно проведено разделение разных минералов. Выводы об одном минерале переносят без всякого основания на все остальные. Образование комплексов UO_3 рассматривается обычно как вторичное явление, связанное с разрушением соединения. Вероятно поглощение кислорода связано с радиоактивными явлениями (H. Ellsworth. I. с., p. 138 и сл., 1925). Но отсюда не следует, чтобы при этом не образовывались химические комплексы. Из более новых работ над строением минералов этого ряда см. A. Schoep. «Bull. Soc. chim. Belg.», 32, 276, B., 1923; V.M. Goldschmidt u. Thomassen. «Danske Selsck. Skr., 1, Math. Nat. Chr., 2, 1923; G. Kirsch. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 38, 223, 1925; A. Holmes. «Bull. of U.S. Nation. Counc.», 80, W., p. 229 и сл., 1931.

942. A. Nordenskiöld. «C.R.», 116, p. 677, P., 1893; J. Obalsky. «J. of Canad. min Inst.», 7, 1904; C. Winder. «Oefv. Akad. Förhandlingar», 495, St., 1901; F. Katzer. «Oester. Zeitschr. f. Berg. u. Hütten», 57, 313, 1909; A. Лабунцов. «Изв. Акад. наук», 617, 1927; H. Ellsworth. «Americ. Miner.», 13, 419, 442, 1928; Я. Spence. Ib., 15, 499, 1930; A. Fuessler. «Cbl. f. Miner.», 11, A., 1931; H. Ellsworth. Rare element minerals of Canada, Ott., 1932, p. 171 и сл.

943. A. Ферсман. «Изв. Акад. наук», 775, 1926.

944. К сожалению, вся эта область явлений совершенно не учитывается при толковании геологических, геохимических и минералогических проблем, в значительной мере в связи со слабым развитием опытной работы. См. сводку S. Lind. The chemical effects of α -particles and electrons, 2 ed., N.Y., 1928. Ср. В. Вернадский. Les problèmes de la radiogéologie. P., 1934.

945. В. Вернадский. «Природа», Л., № 8–9, с. 22 и сл., 1933; ib., с. 414, 1932. (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 637).

946. Во второй части «Истории прир. вод».

947. О мезоториевых водах см. В. Хлопин и В. Вернадский. «Zeitschr. f. Electrochem.», 38, S. 527, 1930. О MsTh в водных организмах см. В. Вернадский, Б. Бруновский, К. Кунашева. «C.R.», 197, p. 1556, 1933.

948. Определения J. Joly («Phil. Magaz.», 6, 17, 765, 1908) дают около $n \cdot 10^{-8}\%$. К подобному же порядку величины приводят определения Н. Mache («Anzeiger d. Wiener Akad. W.», 51, 345, W., 1914): от $4,8 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-6}\%$ Th. Большое значение имели бы новые точные определения, которые принимали бы во внимание жизнь и дисперсную пыль океана и характер производных тория.

949. См. В. Вернадский. «Природа», с. 418, 1932.

950. См. литературу и указания – В. Вернадский и В. Хлопин. «Zeitschr. f. Electrochem.», 38, S. 527, L., 1932; Их же. «Докл. Акад. наук», 1932 (Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 632). Дальнейшие данные Б. Никитина, Л. Комлева и др. См. «Тр. Гос. инст.», 1, II, Л., 1932–1933.

951. A. Lepage. «C.R.», 178, 933, 1924. В источниках Пиренеев.

952. С этой точки зрения интересно выявить нахождение углистых веществ в каемках – корочках пегматитовых ортитов, часто неправильно принимаемых за их выветривание. Это продукты позднейших стадий пегматитового процесса, аналогичные образованию тухолитовой группы (с. 247–248). В Норвегии такие корки содержат углистое вещество (Erdpech). См. J. Schetelig. «Vidensk. Selsck. Skrifter. Math. Nat. Chr.», 1, S. 136. 1922.

953. Характер нахождения атомов тора в этих структурах вызывает сомнения и требует изучения. Работы В. Гольдшмидта и его школы (см. прим. 67) указывают, что ThO_2 в структурах, богатых кремнием (SiO_2), не является изоморфным кремнезему. «Изоморфное» «замещение» торием таких элементов, как кальций или редкие земли, не опирается на сколько-нибудь точные опытные данные. Рентгенограммы этих кристаллохимических строений недостаточно выяснены. Надо ждать новых данных.

954. С геохимической точки зрения очень важно было бы выяснить это явление. Иттровые ортиты явно реже цериевых ортитов. Для ксенотима, по-видимому, этого явления нет. Россыпи ксенотима, сравнимые с монацитовыми, неизвестны.

955. Об ортитах в породах см. *A. Törnebohm*. «Geol. Fören i Stockh. Förhandlingar», 6, 189, 1882; *Iddings a. W. Gross*. «Am. J. Sci.», 30, 108, 1885; *B. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», с. 35, Л., 1929; *Б. Коленко*. «Изв. Акад. наук», с. 243, 1929. Для часто указываемых в этих породах эпидот-ортитов нет ни одного даже качественного анализа, и присутствие в них редких земель и тория гипотетическое. Пока их надо оставить в стороне в истории тория. Ср. *B. Вернадский*. «Zeitschr. f. Krystall.», 84, S. 347, 1933. О монацитах см. *O. Derby*. «Am. J. Sci.», 37, 109, 1889; *Его же*. «Miner. Mag.», II, 304, L., 1897; *E. Hussak*. «Miner. u. petrog. Mitt.», 12, 470, 1892. Но для породообразующих ортитов нет вообще анализов и даже качественно редко определены редкие земли. Мне известны только подлежащие проверке неполные анализы Н. Орлова ортитов украинских гранитов (ср. *П. Чирвинский*. «Тр. Минерал. музея Акад. наук», III, Л., 1928; *Н. Безбородько*. «Тр. Геол. ком. Укр.», 1. К., 1928), из которых видно их богатство элементами иттриевой группы. Это иттроортиты. Есть иттровые ортиты, не отделяемые, к сожалению, от цериевых, хотя это явно разные минералы. Иттровые найдены в пегматитах Северной Карелии. См. *А. Лабунцов*. «Изв. Акад. наук», 609, 1927; *А. Ферсман*. Пегматиты, 1, 2-е изд., с. 313, 176, Л., 1932.

956. Различие гранитов с монацитами и с ортитом, мной указанное, пока не обращает на себя внимание.

957. Интересно отметить, что монациты и ортиты – породообразующие минералы, содержащие не только самое большое количество тория, но также и редких земель. Преобладают всегда цериевые земли; иттровые земли содержатся в них лишь в малых количествах. Однако торий всегда приблизительно в том же количестве содержится в аналогичных минералах богатых иттровыми землями (например, ксенотимы до 3,0% ThO₂), но эти минералы, образующиеся при тех же условиях в кислых изверженных породах, встречаются относительно реже. Этот факт, однако, доказывает, что не существует специальной связи между торием и цериевой группой элементов редких земель, но его концентрация в цериевых минералах должна рассматриваться как следствие относительного обилия цериевых редких земель по сравнению с соответственными элементами иттриевой группы. Однако возможно, что ксенотим не так редок, как предполагают. О его обилии в породах см. *O. Derby*. «Miner. Mag.», II, p. 304, L., 1897. Необходимо обратить, особенно у нас, внимание на определение ксенотимов в шлифах и в тяжелых фракциях кислых пород. Кажется, ни один петрограф не нашел ксенотима в породах нашей территории? Его легко пропустить.

958. Торосиликаты обыкновенно очень бедны ураном. Однако ураноториты содержат до 10% U₃O₈.

959. Мне кажется, те объяснения, которые даются для метамиктовой структуры, из которых наиболее интересными представляются соображения В. Гольдшмидта (*V. Goldschmidt*. «Vidensk. Skrifter. Math. Nat. Kl.», 5, p. 51 и сл., 1924 и *O. Mügge*. «Cbl. f. Miner.», 722, 753, L., 1922), недостаточны. Следующие общие явления не учитываются: 1) исключительное нахождение метамиктовых структур в пегматитовых образованиях, т.е. в условиях проявления больших давлений, температур и газов, и 2) только в минералах, богатых элементами, находящимися в радиоактивном распаде. Редкие земли – самарий и № 61 – находятся в таком распаде, и выделение α- и β-излучений и химически активных газов продуктов, каковы Rn и Tn, должно здесь играть большую роль. Думаю, что мы имеем здесь дело с химическим изменением среды, производимой радиоактивным распадом. Его роль в изменении пегматитов, где концентрируются в кислых магмах эти элементы, может быть очень значительна, гораздо больше, чем это мы сейчас себе представляем.

960. Ортиты менее устойчивы, чем монациты. Это, может быть, происходит от меньшей твердости при их глубоком химическом изменении в самих породах, мне кажется, действием лучей α. Поэтому они реже собираются в россыпях; они механически разрушаются еще раньше. К сожалению, не обращено внимание на нахождение в россыпях породообразующих ортитов, алланитов. Они морфологически явно отличаются от обыкновенных ортитов, которые образуются в пегматитовых жилах, и характер их устойчивости неизвестен. Как уже подчеркнуто в примечании 955, было бы очень важно иметь анализы породообразующих ортитов (алланитов).

961. Считают, как правило, что монацитовые россыпи образовались вследствие разрушения пегматитов (см. например, *Schaller*. «Miner. Res. of U.S.», 1919, П. 8. W., 1920).

962. *К. Мамвеев*. Борщовочное месторождение монацитов, «Мат. по изуч. ест. произв. сил», 58, Л., 1926.

963. *A. Holmes*. The Age of the Earth, p. 63, L., 1927; *Его же*. «Bull. of U.S. Nation. Res. Council.», 80, L., p. 212, 300 (лит.), 1931.

964. *P.C. Alsdorf* («Econ. Geol.», XI, 269, 272, 1916) указывает на нахождение кристаллов урановой смоляной руды (обманки) в минералах порфириновых жил – «в бостонитовых дайках», – в урановых месторождениях в *Gilpin* в Колорадо. Он считает породы неразложившимися, а возможность, что урановые соединения проникли сюда из рудных жил, – исключенной. Качественное определение урана дало положительный результат; идентичность кристаллов с уранинитом, к сожалению, не была доказана. Ср. *В. Вернадский*. О необходимости исследов. радиоакт. минералов России, П., 1914, с. 32, 33 (старые данные *F. Sandberger*).

965. На основании электрометрических изменений. Ср. *J. Joly*. Radioactivity and Geology, 47, L., 1909; *S. Lloyd*. «Am. J. Sci.», 4, 39, 581, 1915; *U. Mialock*. «Ann. d. Soc. scientif. Argentina», 79, 274, 275, В.-А., 1915. О возражении, что одного радия недостаточно для объяснения радиоактивности морской воды, см. *V. Hess*. «Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss.», Bd., 127, 1997. 1918.

966. Ср. *В. Вернадский*. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 44, 182, 1933.

967. *В. Вернадский и В. Хлопин*. «Electrochem. Zeitschr.», 38, 1932 (лит.).

968. Я везде здесь пользуюсь той классификацией и номенклатурой, которые я провожу в моей «Истории природных вод». См. *В. Вернадский*. История минерал. земной коры, II, Л., с. 182, 1933.

969. *Herculano de Carvalho*. «C. R.», 191, p. 95, P., 1930.

970. *Lepierre*. «Ann. de l'Inst. Hydrol.», III, 302 и сл., P., 1925; *H. de Carvalho*. I. с., 1930; *A. Foriaz*. Ib., 189, p. 703, 1929.

971. *Lepierre*. I. с.

972. Ср. *В. Вернадский*. История минер. земной коры, II, с. 149 и сл., 1933.

973. Ср. *А. Ферсман*. Пегматиты, 1, 2-е изд., с. 429–430, Л., 1932. По обычным представлениям, среди массивных пород земной коры 95% представляют гранитные породы, как принимал и Кларк, около 1% – нефелино-сиенитовые породы и щелочные сиениты. Ср. *А. Ферсман*. I. с., 170.

974. *А. Ферсман*. I. с., 1, 392–393, 1932.

975. *А. Ферсман*. I. с., 430, 1932.

976. Вопрос о температуре пегматитов, их тепловом режиме неясен, ибо имеет значение критическая температура воды и ее проявление в водных растворах, для чего нет сейчас точных экспериментальных определений (выше 400°?), и критическая температура химическая – изменение химической функции H₂O, тоже совсем не изучена (выше 500°). Нижняя температура, в связи с этим, возможно, связана с прекратившимся пегматитовым процессом и перешедшим в процесс гидротермальный (горячий водный насыщенный раствор). Она должна быть, вероятно, повышена.

977. См. *В. Вернадский*. О необх. исслед. радиоакт. минер. Рос. имп., 3-е изд., с. 42 и сл., П., 1914 (первое в 1910). «Изд. Акад. наук», 1372, 1914; Избр. соч., т. 1, М., 1954, с. 601.

978. *И. Старынкевич*. «Докл. Акад. наук», с. 28, 1922.

979. Вопрос о строении ортитов сейчас является неясным и требует критической переработки. Мне не представляется убедительной критическая переработка данных анализа, сделанная проф. Махачки, основанная на изоморфизме эпидота и ортита, причем Махачки дает формулу для эпидота, противоречащую тому, что мы знаем о его химическом характере (ср. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Kryst», 84, S. 347, 1933). См. *F. Mahatschki*. «Cbl. f. Miner.», 1928. В то же время совершенно ясно, что элементы цериевой и иттриевой групп не могут в кристаллических структурах давать решетки, изоморфные с алюмосиликатами. Церосиликаты и иттриосиликаты должны обладать другой решеткой, как это следует и из измерений Эйтеля и Тремеля (*W. Eitel*. «Die Naturwissenschaften», 18, 1019, 1930; *W. Eitel u. G. Tromel*. «Cbl. f. Miner.», 415, 1929). В алюмосиликатах редкие земли должны быть связаны не с Al, а скорее с Ca, как это следует из работ В. Гольдшмидта (см. прим. 67).

980. Важно изучить торриант в связи с рентгеновской структурой искусственной прозрачной окиси тория. Торриант заключает больше 90% ThO₂ и диаметрально во всем противоположен искусственной ThO₂. Это едва ли может быть объяснено подмесью UO₂?

981. Ураноториант – один член, по-видимому, изоморфной смеси ThO_2 и UO_2 , в которой, по-видимому, обычно под влиянием радиоактивных излучений UO_2 перешел в UO_3 . См. прим. 982.

982. См. В. Вернадский. О радиоактивн. хим. элем, в земной коре, с. 168, П., 1915.

983. Гидротермальный процесс, который наблюдается в верхних частях пегматитовых жил, происходит совершенно в других термодинамических условиях, чем образование пегматитовой жилы. А. Ферсман [Пегматиты, 1 и 2-е изд. Л., 1932, (pass. сл. указ. – гидротермолит)] рассматривает его как тесно связанный со всей пегматитовой жилой. Даже если это так, он должен идти близко от биосферы в условиях отсутствия и магмы и пневматолита, так как давление должно быть здесь очень невысокое. Он может быть, однако, не связанным с пегматитовой жилой в том смысле, что остаются только такие условия образования минералов, которые ничего общего с пегматитом не имеют. Здесь выделяются те же урановые соединения, которые характерны для гидротермальных жил. Отениты или торбениты из таких мест пегматитовых жил должны содержать следы тора и продукты его распада. Отениты и торбениты гидротермальные должны быть свободны от тора и его спутников. Важно это проверить в обоих случаях.

984. R. Lacroix. Minéralogie de Madagascar, 1, 378, P., 1921.

985. В. Вернадский. «С. Р.», 176, 993, 1923. Менделеев идентичен с эльвеворитом. Так как первое название ему было дано в 1914 г., то за ним остается приоритет. См. об этом, как и о составе менделеевита, И. Старынкевич-Борнеман. «Изв. Гос. Радиев. инстит.», 1, 110 и сл., Л., 1930 (лит).

986. По-видимому, в природных процессах (прим. 941) окись урана не переходит целиком в UO_3 . Она всегда дает сложные комплексы $p\text{UO}_2 \cdot q\text{UO}_3$, которые так же, как и UO_2 , в термодинамических условиях ювенильных и фреатических минералов являются кислотными ангидридами. Неясно, не может ли чистая UO_3 в верхней фреатической и вадозной области обладать в известных случаях свойствами основания.

987. С разных сторон высказывалось допустимое представление, что в первичной урановой смоляной руде есть изотоп обычного урана, например, по Киришу, ThU с атомным весом 236,1. Ср. W. Eitel. «Naturwiss.», 363, 1925; ср. G. Kirsch. «Sitzber. Wien. Akad.», 131, 551 и сл., 1922. Здесь были бы важны рентгеноскопические исследования.

988. α -торианит Мадагаскара. Анализ Пизани (Pisani) – 93,02%. A. Lacroix. Minéralogie de Madagascar, I, 247, P., 1921.

989. В. Вернадский. I. с., 180–181, 1915. Это заключение для меня остается и сейчас неизменным, хотя ходячие данные об урановых месторождениях Бельгийского Конго внесли было некоторую путаницу в наши представления. К сожалению, компания, которая ведет эти разработки, не публикует имеющихся у нее данных. А. Е. Ферсман указывает, что «если считать Конго пегматитовым процессом», то 75% добычи урана и радия последнего времени получаются из пегматитовых жил (А. Ферсман. Пегматиты, 1, с. 585, 1932). Мне кажется, новые данные не позволяют это допускать. На огромном протяжении руд Конго имеются, по-видимому, все три типа урановых руд – пегматитовый (ураниниты), гидротермальный (настуран?) и осадочный (карнититы). Компания сознательно не публикует данные и не позволяет исследовать месторождение (см. C. Davis. «Am. J. Sc.», 217, 1926). См. литературу у Торо и дю Трие де Тердонка и у Л. Holmes. «Bull. U.S. Nat. Res. Council.», 80, p. 361, W., 1931; A. Gray. «Econ. Geol.», 25, 783, 1930; A. Bateman. Ib., 25, 365. Недавно вышла очень важная работа J. Thoreau et R. du Trieu de Terdohck. Le gîte d'uranium de Shinkolobwe Kasolo (Katanga). Brus., 1933, где впервые даны неполные, но точные данные. Я не мог ею здесь воспользоваться. Это совсем особое месторождение *особого гидротермального типа*, связанное с миграцией уранового свинца. См. об этом в моей книжке: В. Вернадский. Les problèmes de la radiogéologie, P., 1934. Весь радий Конго идет из Шинколобве. Возраст, вероятно, древнее, чем принимают. О месторождениях карнититовых песчаников отсюда же см. A. Schoep et E. Richet. «Bull. d. J. Soc. Géol. de Belg.», 32, 150, Br., 1922; R. v. Auel. «C. R.», 185, 654, 1927 (1928).

990. Урановая чернь, главная руда Португальского месторождения урана в гранитном массиве Serra d'Estella, исследована недавно Лепьерром (C. Lepierre. «Bull. Soc. Chim. de Fr.», 4, 53, p. 75, 77, P., 1933). Лепьерр приходит к заключению, что это смесь, богатая урановыми фосфатами. Урановая чернь Иохимова не изучена. О важности исследовать этот минерал подробнее см. В. Вернадский. «Hornicky vestnik», Praha, 1923. Ср. G. Kirsch. «Doelter's Handbuch d. Mineralchemie», 4, 927, 1928.

991. A. Schoep. «C. R.», 1921–1928; «Bull. Soc. chim. Belg.», 32, 274, Br., 1923; *Его же*. Les minéraux des gîtes uranif. de Katanga [«Ann. de Musée de Congo Belg.», (1), 1, Br., 1930]; *Его же*. A, (1), 1, Torv., 1932.

992. B. Вернадский. I. с., 41, 1914.

993. J. Vogl. Gangverhältnisse u. Mineralreichtum Joachimsthal, Tepl., 1859; F. Babanek. Geol. – bergmann. Karte von Joachimsthal. W., 1891; R. Jaffe. «Zeitschr. f. pr. Geol.», 425, 1912; M. Kraus. Das Staatl. Uranpacherz – bergbaurevier bei St. Joachimsthal. W., 1916; B. Ježek. «Hornický Vestník», 28, 525, P., 1927; J. Auer. Ib., 28, 532–541, 1927; J. Štěp u. F. Becke. «Sitz. Wien. Akad.», 113, 585, 1904; A. Holmes. «Bull. U.S. Nation Counc.», 80, p. 306, W., 1931.

994. H. Spence. Miner Resources and the Mines, p. 55, 1932.

995. Ср. C. Lepierre. «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 53, p. 73, 1933. Для Иоахимова – около $2,10^{-4}\%$ Th – число рассеяния? Ср. прим. 1012.

995a. См. B. Вернадский. Les problèmes de la radiogéologie, P., 1934.

996. Ванадий широко распространен в массивных горных породах, где количество его превышает $2 \cdot 10^{-2}\%$ (G. v. Hevesy, S. Alexander u. K. Wurstlin. «Zeitschr. anorg. Chemie», 181, 95, 1929; Ib., 194, 316, 1930). Но единственная точно установленная концентрация ванадия в массивных породах относится к титанистым железнякам, где его концентрация доходит до 50 V на 1 Ti (J. Vogt. «Zeitschr. pr. Geol.», 238, B., 1928). Берг считает, что он собирается еще в первичных соединениях фосфора, но нет ни одного мне известного случая нахождения ванадия в магматических апатитах (см. G. Berg. Chemie d. gesamt. Erdkorpers, S. 35, 1927. Так же G. Berg u. Behrend. Chem. Geologie, 1929). Указания на нахождение ванадия в первичных силикатах требуют подтверждения. Ванадий должен здесь находиться в виде трехвалентного ванадия. К сожалению, все эти минералы плохо изучены. Ванадоалюмосиликаты, однако, встречаются в осадочных образованиях, вероятно выделенные ниже кислородной поверхности из водных растворов, может быть, верховодок или иловой воды бассейнов, – так, роскоэлиты, близкие слюдам, находятся в таком парагенезисе в урано-ванадиевых месторождениях Ута и Колорадо. Здесь есть уваниты ($2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$) и т.п. Вся область ванадиевых минералов требует нового исследования. Ближе к поверхности и на поверхности ванадий пентавалентен. Фреатические минералы гидротермального происхождения представлены уже и пентавалентным ванадием – ванадатами, часто сложными ванадатами, например ванадиниты. Существует ассоциация соединений ванадия с асфальтами. По-видимому, фреатические области представляют концентрации ванадия, нигде в другом месте не существующие в земной коре. Вадозные ванадаты (всегда пентавалентный ванадий) многочисленны. Ванадий находится в живом веществе, и его история может быть представлена в первичном обратимом геохимическом цикле. О соединениях ванадия см. V. Lindgren. «Econ. Geol.», 18, 400, 1923; A. Ферсман. «Тр. по изучению радия», 3, 46 и сл., Л., 1927; И. Курбатов. «Изв. Акад. наук», 315, 1925; Vanadium ores, Ed. Imp. Inst., L., 1924; Ф. Аносов. О нахождении ванадия в осад. породах, Л., 1930; K. Jost. Chemie d. Erde, p. 200, 264, 1932.

997. Ср. Baragwanath. «Engin. a. Mining J.», Ill, 778. (литературный обзор). N.Y., 1921. О нахождении ванадия в связи с углистыми веществами см. у F. Clarke. I. с., 23, 727, 1924. О ванадии в нефтях см. E. Longobardie u. N. Camus. «Ann. Soc. Cient. Argent.», 72, B.-A., 1911. В нефтях всегда присутствует ванадий. G. Fester u. E. Bertuzzi. «Zeitschr. f. angew. Ch.», 38, 363, 1925. Ср. E. de Golyer. «Econ. Geol.», 19, 550, 1924. А.П. Виноградов. Ассоциация твердых битумов с тяжелыми металлами. Неметалл. ископаемые, т. II, 1943; *Его же*. О происхождении ванадия в нефтях, и т.д., сб. «Академику В.И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности», с. 145, 1936.

998. A. Phillips. «Am. J. Sc.», 6, 473, 1918; F. Clarke. I. с., 713, 1924; A. Виноградов. «Тр. Биогеохим. лабор.», с. 1, Л., 1932; *Его же*. «Докл. Акад. наук», 465, 1930; 349, 1931.

999. Vanadium ores, p. 29, L., 1924. У нас керченские руды.

1000. По К. Иосту (I. с. 264, 200, 1932) глина и сланцы $1,2 \cdot 10^{-2}\%$, песчаники $2 \cdot 10^{-3}\%$, известняки и доломиты меньше $1,0 \cdot 10^{-3}\%$.

1001. B. Вернадский. I. с., 1, 67, П., 1914; K. Ненадкевич. Производит. силы России. IV. Ванадий, П., 1919; A. Ферсман. «Тр. по изучению радия», 3, Л., 1927–1929; В. Хлопин. I. с.; A. Кириков. Тюямунское месторождение радия. Л., 1929 («Тр. Геол. ком.», 181); Д. Щербаков. Матер. к позн. ест. произв. сил России, 47, Л., 1924; И. Комишан. «Изв. Геол. ком.», 45, (1926), 715, Л., 1927; A. Ферсман. Die Naturw. in d. Sowjet Union, Herausg. v. O. Vogt, 106 и сл.

1929; В. Хлопин и М. Пасвик. «Тр. по изучению радия», 3, с. 106 и сл., Л., 1928; А. Ферсман. Abbandl. f. prakt. Geol., 19, S. 1, H., 1930.

1002. F. Hess. «Engin. a Mining. J.», 114, 272, N.Y., 1922.

1003. Литература об этих находениях велика, но точное научное описание все же отсутствует. Более важные статьи: W. Hillebrand a. F. Ransome. «Am. J. Sci.», 4, 10, 120, 1900; «Bull. of U.S. Geol. Survey», 262, 14, W., 1905; J. Boutwell. «Contrib. to econ. geol. 1904», 1, 203, W., 1905; H. Gale. Там же, 1906, 1, 115, W., 1907; F. Hess. Там же, 1911, 1, 143, 161, W., 1913; «Miner. Res. of the U.S.», 1912, 43, W., 1913; R. More a. K. Kithil. A prelim. report of Uran, Rad, a. Vanad., W., 1916 (Bureau of Mines); B. Butler, G. Longhlin, W. Heines a. others. The ore deposits on Utah, W., 1920 («U.S. Geol. Survey Prof. Pap.», N. III); F. Hess. «Bull. U.S. Geol. Survey», 750, W., 1920; F. Hess a. W. Foshag. «Proc. U.S. Nation. Mus.», 72, 1927; A. Holmes. «Bull. U.S. Nation. Res. Counc.», 80, p. 349, W., 1931; V. Lindgren. Miner. deposits, 3 ed., p. 455, N.Y., 1928. Я пользовался для изложения изучением образцов руд и минералов в минералогических коллекциях.

1004. Ср. J. Pompecki. Branca Festschrift, 444, B., 1914; Ego же. «Zeitschr. Geol. Ges.», 72, Abt., B., 329, 1920. См. для Мансфельда *Schneiderhöhn u. v. Cissarz*. Chemie d. Erde, B., 1933.

1005. Необходимо применить реакцию на правизну и левизну этих асфальтов, например, методом вытравливания Л. Руайе. См. прим. 639.

1006. F. Hess. «Econ. Geol.», 9, 2a, 686, 1914.

1007. В. Вернадский. I. c., 182, 1915. Ср. A. Holmes. I. c., № 80, 267, 299, 300, 1931. Ср. H. Hedström. «Arsbog Sverig. Geol. Undersökning», № 5, 16, 1923; F. Hess. «Engin. a. Min. J. Press.», 114, 272, 1922; A. Coleman. «Amer. J. of Sc.», 5, 15, 25, 1928.

1008. Об этом процессе см. Beyschlag. «Zeitschr. pr. Geolog.», 1, 1921.

1009. А. Lacroix. «Minér. de la France», 5, 8–9, P., 1913; Minéralogie de Madagascar. I, P., 1921.

1010. F. Notenstein. «Econ. Geol.», 13, 60, 1918.

1011. Для португальской руды (см. C. Lepierre. «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 53, P., 1933) – не нашли. Иоакимстальская практически без Th – S. Meyer u. Schweidler. Die Radioaktivität, L., 1927. Для иоакимстальской руды, однако, находится около $1 \cdot 10^{-40}$ Th (15 на миллион урана) и столько же актиноурана. См. F. Soddy. The interpretation of the Alome, p. 40, L., 1932; ср. прим. 1012.

1012. По указанию В. Хлопина, определения В. Баранова радиометрические. Ср. В. Хлопин. «Тр. по изучению радия», 1, Л., 1924 (опр. Б. Черника ок. 0,01%) – в тысячи раз больше настурановых месторождений. В карнотитовых рудах Америки находится в 20 раз больше тория по сравнению с ураном, чем в иоакимстальском настуране, т.е. $7,5^{-40}$ Th. Радий, выделенный из этой руды, дает 0,15% γ -излучений, идущих от мезотория. См. Soddy. I. c., p. 84, 1932.

1013. G. Kirsch. «Ber. Wien. Akad.», 1, 11, a. 131, 552 и сл., 1924.

1014. На это указывают люди, много работавшие с радиоактивными явлениями. Ср. M. Curie. L'isotopie et les éléments isotopes, 154, P., 1924; F. Soddy. I. c., p. 136–137, 1932.

1015. По-видимому, все элементы распада в структуре планеты занимают постоянно существующие определенные места нахождения. Для некоторых короткоживущих элементов они могут быть указаны сейчас; для всех при дальнейшем исследовании будут, конечно, отмечены. Сейчас можно указать, что дожди и снег – метеорные осадки – несут с собой Rn и продукты распада радона, т.е. RaA, RaB, RaC, RaC', RaC'', вплоть до RaD (свинца). Дальше идти распад не может, так как тучи не держатся в воздухе достаточно долго. Это область, почти не тронутая с геохимической точки зрения. Необходимо обратить внимание на определение радия (не радона) в метеорных осадках. Он может проникать в них из пыли, т.е. пылевой атмосферы. Это определение важно в связи с выявляющимся сейчас значением гроз как источников излучений.

1016. F. Hess. Die Electr. Leitvert. d. Atmosph., 1926; G. v. Hevesy u. F. Paneth. Lehrb. d. Radioakt., 2 Aufl., S. 271, 1931.

1017. В. Вернадский. «Природа», 1932, 414; Избр. соч., т. 1, с. 637.

1018. Наблюдения Бруновского и Кунашевой, См. «C.R.», 197, с. 1556, 1933.

1019. См. S. Meyer u. Schweidler. Die Radioaktivität, L., 1927.

1020. Ср. В. Вернадский. «Miner. u. Petrog. Mitteil.», 44, с. 182, 1933.

1021. См. сводку и литературу об этих водах В. Вернадский и В. Хлопин. «Zeitschr. f. Elektroch.», 38, S. 527, 1932.

1022. *P. Urbain*. Доклад на гидролог. конгрессе в Лионе в 1930 г. Сводка Лепаса. См. *A. Lepape* «Ann. Inst. Hydrol.», II, 1924, 44, III, 127, 1925.
1023. Во всех бальнеологических сводках приведены соответствующие числа. Из новой литературы см. *P. Urbain*. I.e.; *C. Piggot*. «Amer. J. Sc.», 5, 17, 1929; 15, 21, 29, 1931.
1024. *C. Genser*. «Geolog, Rundschau», 23, 187, 1932.
1025. Об этих водах и их значении см. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», 1929, с. 329; *Его же*. История прир. вод, I, 1933, 93.
1026. См. *Л. Комлев*. «Тр. Рад. инст.», II, 207, 1933; *C. Piggot*. «Am. J. of Sc.», 17, 13, 1929; *Его же*. Там же, 28, 1931; *Holmes*. «Philos. Magaz.», (7), 4, p. 1247, 1927 (опыты *E. Bailey* для свинца).
1027. Очевидно, не содержащие урана, но содержащие радий минералы все должны быть моложе сотни тысяч лет, когда практически исчезает весь радий.
1028. Записка, представленная в физическую группу в связи с докладом П. Горшкова, и доклада на заседании Академии в 1931 г. См. *В. Вернадский*. «Electrochem. Zeitschr.», 38, S. 525, 1932; *В. Вернадский*, Problèmes de la radiogéol., P., 1934.
1029. *К. Ненадкевич*. I. с., 1919; *В. Вернадский*. I. с., 1914; *Солодовникова*. «Тр. Минер. муз. Акад. наук», 1, 1928; *А. Ферсман*. «Тр. по изучен. радия», III, 1929.
1030. *В. Хлопин*. «Докл. Акад. наук», Л., 1928; *Его же*. «Тр. по изучен. радия», 3, Л., 1927/1929; *А. Ферсман*. I. с.
1031. *J. Danne*. «C.R.», 140, 241, 1905; *N. Malloy a W. Russ*. «J. Am. Chem. Soc.», 29, 1702, 1907; *E. Rutherford*. I. с., 463, 1913; *L. de Launay*. «Gites min. et metall.», 2, 87, 1913; *В. Вернадский*. I. с., 1915; Ср. *P. Misciatelli*. «Atti. d. Acad. d. Lincei», 6, p. 929, J. K., 1928; *Bamberger u. Weissenberger*. «Ann. Wien. Akad.», 51, 382, 1914.
1032. *Л. Солодовникова*. «Тр. Минер. муз. Акад. наук», 2, Л., 1928; *В. Хлопин и М. Пасвик*. «Тр. по изуч. радия», 3, с. 109, Л., 1928. По их выводам, не содержащий уран медово-желтый барит заключает $9,97 \cdot 10^{-6}$, т.е. почти $10^{-5}\%$ Ra. По указанию К.А. Ненадкевича, радиобариты первичной руды другого вида более богаты радием, чем этот тип барита. Он уже указывал обогащение радием первоначальной черной руды. К сожалению, количественных определений нет. Ср. *И. Курбатов*. «Докл. Акад. наук», с. 155, 1930.
1033. Отдельные указания есть в литературе и требуют внимательной проверки. *Г. Черник* («Изв. Акад. наук», 269, 1920) указывает бадделиты из Цейлона, не заключающие ни урана, ни тория, но дающие радий, отвечающий $2,74 \cdot 10^{-5}$ RaBr₂.
1034. На возможное нахождение (в мелкой мути) силикатов радия см. *C. Lepierre*. «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 53, p. 77, 1933.
1035. См. схемы миграций радия в биосфере: *В. Вернадский*. Биогеохим. проблемы. I, 1934.
1036. Можно отметить, что концентрация радия достигает для водных организмов (рясок – разных видов *Lemna*) сотен раз. См. *В. Вернадский*. «Докл. Акад. наук», Л., 1929; «C.R.», 191, 1930, 421; *Б. Бруновский*. «Тр. Биогеох. лабор.». В ближайшие годы вопрос выяснится. Вероятно, биохимическими и биогеохимическими процессами может быть объяснена концентрация радия в глубоких илах океана, отмеченная Джоли ($1,0-6,0 \cdot 10^{-10}\%$). Связывают это с бедностью терригенного детрита – см. *Н. Hirschi*. «Schweiz. Min. u. Petrog. Mitt.», 8, S. 200, 1928.
1037. *F. Soddy*. I. с., 129, 1909.
1038. *В. Вернадский*. I. с., 144, 1915; *Его же*. О рассеянии хим. эл., Л., 1927, с. 12; *Его же*. Избр. соч., т. I, с. 519.
1039. *В. Вернадский*. О рассеянии хим. элементов. «Отчет Акад. наук», за 1926 г. I, Л., 1927. Эту форму химической смеси – рассеяние элементов – я называл раньше (1910) микрокосмической смесью. См. *В. Вернадский*. «Очерки и речи», I, с. 78, 1922. *В.Г. Хлопин*. Сб. «Академику В.И. Вернадскому», I, с. 400, 1936.
1040. *E. Rutherford, J. Chadwick a. C. Ellis*. Radiations from radioact. substances. Cambr., p. 47, 1930.
1041. *E. Rutherford*. I. с., p. 64, 1930.
1042. Остающаяся масса изотопов Ra, Ac, Bi, Tl, Rn, Pa, Po, Th, короткоживущих в масштабе земного времени, ничтожна и может быть оставлена без внимания.
1043. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Electroch.», 38, 525, 1932; *Его же*. Избр. соч., I, с. 644.

1044. Определение К.А. Ненадкевича. Холмс считает, что возраст Земли не меньше $1,6 \cdot 10^9$ и не больше $3,0 \cdot 10^9$, причем, вероятно, значительно меньше $3,0 \cdot 10^9$ (Л. Holmes. «Bull. U.S. Nat. Res. Counс.», 80, p. 454, W., 1931). Я, оставаясь на эмпирической почве, не считаю доводы, основанные на допущениях и экстраполяции, устанавливающие *предел* $3,0 \cdot 10^9$ лет, настолько серьезными, чтобы их принимать во внимание при эмпирическом изучении. Э. Герлинг. «Докл. Акад. наук», 24, 6, 572; 34, 859, 1942; А. Holmes. «Nature», 159, p. 127, 1947 и «Trans. Geol. Soc. Glasgow», 21, 117, 1947. Новое определение возраста той же пегматитовой жилы из Синей Палы в Карелии, сделанное К.А. Ненадкевичем по торию и свинцу из монацита, дало то же число лет, около $2 \cdot 10^9$, как и первое – по урану и свинцу из уранинита.

1045. О самарии G. v. Hevesy a. M. Pahl. «Nature», 131, p. 443, 1933.

1046. О радиоактивности бериллия см. Rayleigh. «Nature», 131, p. 724, L., 1933.

1047. А. Piutti. «Atti Acad. d. Lincei», 22, 140, 671, R., 1913; R. Strutt. «Nature», 79, 207, L., 1908; Ср. В. Вернадский. Опыт описат. минер. 1, 683, 1908–1914; F. Paneth u. K. Peters. «Zeitschr. f. physik. Chem.», 154, 353, L., 1928; Rayleigh. «Nature», 123, p. 607, 1929; R. d'E. Atkinson a. F. Houdermans. Там же, 567; Rayleigh. «Nature», 131, 274, L., 1933.

1048. См. общие сводки о нахождении гелия: В. Вернадский. Опыт описат. минер., 1, II., 1908–1914; F. Struwe, P. Johow u. E. Prietsch. «Gmelin's Handb. d. anorg. Ch.», 8 Aufl., 1, под ред. R. Meyer, B., 1926; E. Rabinowitch. R. Abbege's Handb. d. anorg. Ch., IV. 1, L., 1928. Ср. В. Хлопин. «Природные газы», № 2, 61 и сл., Л., 1931; В. Белоусов. Проблемы геологии гелия, Л., 1934 («Тр. Газоразвед. бюро», 6).

1049. C. Moureu. «J. Chim. phys.», 11, 126–127, 1913; C. Moureu et A. Lepape. «Ann. d. Mines», 11, 5, 1914; F. Paneth. Gehlen u. K. Peters. «Zeitschr. f. anorg u. allg. Chemie», 175, 383, 1928. Ср. А. Holmes. «Bull. U.S. Nation. Counс.», 80, 394 (лит.), W., 1931; R. Taylor. «Enciel. Brit.», 14 ed., XI, L., 400, 1929.

1050. Это старое число Клода (1909). Ср. В. Вернадский. I. с., 1, с. 686, 1912. Было бы чрезвычайно важно и интересно получить точные числа нахождения гелия в воздухе теперь, когда благодаря сжижению неона его легко отделить от гелия. Между тем колебания гелия в разных местах и временах, если они есть, могут дать понятие о ходе радиоактивного процесса, меркой которого является процент гелия в атмосфере.

1051. См. В. Хлопин. «Прир. газы», II, с. 74, Д., 1931. Состояние вопроса см. А. Holmes. I. с., 409 и сл., 1931. Вопрос о количестве гелия, находящегося в древних породах и минералах, еще мало исследован количественно. Требуется систематическое изучение.

1052. В немецком издании этой книги (1930) IX декада 10^{-7} – 10^{-6} , 10^{-10} – 10^{-11} т. По В. Хлопину. За $2 \cdot 10^9$ лет, исходя из теперешнего количества урана и тория (порядка 10^{20} дк.), должно было получиться $6,65 \cdot 10^{12}$ т гелия, т.е. гелий должен быть в VII декаде (см. В. Хлопин. I. с., 76, 1931). Но не учтен гелий другого происхождения; считается, что ничего не ушло.

1053. McLennan. «Bull. of Mines Branch. Dep. of Mines, Ontario», № 31, T., 1919; «Nature», 105, 748, L., 1920; G. Rogers. Heliumbearing natur. Gas, «Prof. Pap. of U.S. Geol. Curvey», 121, W., 1921; P. Moore. «J. of Franklin Instf.», Ph., 1921; Ego же. «Nature», 41, L., 1923; R. Taylor. I. с., p. 400, 1929; R. Ellsworth. Helium in Canada., «Canad. Min. Branch.», № 679, 1929; H. Milner. «Nature», 126, 920, L., 1930.

1054. G. Rogers. I. с., 1921.

1055. В. Белоусов. «Проблемы сов. геологии», 3, 1933, с. 81; Ego же. Проблемы геологии гелия. Л., 1934.

1056. S. Lind. «Proceed. Nation. Acad. of Sc.», XI, 772, W., 1925.

1057. R. Wells. «J. of Washington Acad. of Sc.», 19, 331, 1929. Ср. А. Holmes. «Bull. of U.S. Nation. Res. Counс.», 80, p. 369, W., 1931.

1058. О концентрации гелия в морских илах см. H. von Bandat. «Intern. Ztschr. f. Bohrtechn.», 37, S. 17, W., 1929.

1059. О действии α -излучений см. S. Lind. The chemie effects of α -particles and electrons, 2 ed., N.Y. 1928; Ср. S. Lind. «Science», 62, 1925; 442, 593, 1930; N. Rogers. «New Zealand J. of Sc.», XI, 389, 1930.

1060. F. Paneth. «Nature», L., 1933. Ф. Панет этим методом может открывать α -излучения, которые недоступны физическим исследованиям путем ионизации.

1061. Ср. O. Hahn u. Rothenbach. «Physik. Zeitschr.», 20, 214, 1919; А. Holmes a. R. Lawson. «Philos. Magaz.», 7, 2, 1123, 1926. О современном состоянии знаний: G. v. Hevesy u. F. Paneth. Lehrb. d. Radioakt., 2 Aufl., S. 230, 1931; F. Soddy. The interpret, of the atom, p. 178, L., 1932. Не-

давно получены косвенные указания на существование для кальция изотопа 41, получающегося изменением атома К – *J. Kendall, W. Smith a. T. Toit*. «Nature», 131, p. 688, L., 1933. Образцы кальция из полевых калийных шпатов дали атомный вес $40,092 \pm 0,0006$ (10^9 лет) и $40,189 \pm 0,0004$ ($6 \cdot 10^8$ лет).

1062. *J. Perrin*. Notice sur les travaux scient., 92, Toul., 1923.

1063. *В. Вернадский*. Опыт описат. минер., 1, 593, П., 1908–1914; История минералов, 1, 2, 23 и сл., Л., 1927.

1064. *В. Вернадский*. Мироведение, М., 1932, № 5, с. 32.

1065. Есть геологические (вернее, геогенические) теории, допускающие увеличение массы Земли с течением времени. Согласно этим теориям, не существует динамического равновесия, а происходит увеличение количества земной материи благодаря ее приносу из небесных пространств. Однако это может быть замечено лишь в промежутки, превосходящие наше геологическое время. См., например, *C. Chuchert* в сборнике «The evolution of the Earth a. its habitants», 51 (изд. Yale Univ.), 1918.

1066. Уход в небесное пространство гелия допускает Линд (*S. Lind*. «Proceed. Nation. Acad. of Sc.», 11, W., 1925, 732), объясняя тем его уменьшение в земной коре.

1066а. См. *В. Вернадский*. Problèmes de la radiogéol., P. 1934.

1067. О значении солнечной энергии через явления жизни см. *В. Вернадский*. Биосфера Л., 1926; *Его же*. Проблемы биогеохимии. I, Л., 1934.

1068. *J. Joly*. «Nature», 68, 526, L., 1903.

1068а. Атом урана при полном разложении дает около $4,0 \cdot 10^9$ кал, атом радия $2,8 \cdot 10^9$ кал, т.е. составляет большую часть энергии распада урана. Но сам радий дает только меньшую часть этой энергии. Она главным образом приходится на α -излучения (ок. 92%); из них на радий приходится всего 20,3%, главная энергия приходится на RaC (изотоп висмута – 31,88%), RaA (изотоп полония – 24,68%) и радон (23,14%). Таким образом, быстро распадающиеся атомы, химически, висмут, полоний и радон, дают около 80% теплового эффекта радия. См. *F. Soddy*. I. c., p. 199, 1932.

1069. *J. Joly*. Radioactivity and geology, L., 1909.

1070. *F. Strutt*. «Proc. Roy. Soc. A.», 77, 479, 1906; 78, 150, 1906.

1071. Этот вывод не необходим. Так, по аналогии с метеоритами Холмс допускает нахождение радиоактивных распадов и в земном ядре – металлическом, по его представлению, – примерно 1/25 урана перидотитов (*A. Holmes*. «Verhandl. Naturf. Ges. Basel.», 41, 165, B., 1930).

1072. Холмс (I. c., p. 160, 1930) считает нерешенным вопрос, достаточно ли радиоактивно-го тепла для покрытия излучения. Но он исходил из предположения о некогда расплавленной планете.

1073. Еще в 1915 г. Холмс, один из тогда немногих геологов, признавших основное значение радиоактивности для геологии, считал, что радиоактивность только задерживает охлаждение Земли и что Земля все же охлаждается. Он изменил свои представления в 1925 г. *A. Holmes*. «Geol. Mag.», 504–529, L., 1925.

1074. См. *A. Holmes*. Прим. 1081 и 1094.

1075. *A. Holmes*. «Geol. Mag.», 6, 2, 1915; *Его же*. The age of the Earth, L., 1927. Ср. *A. Герасимов*. «Изв. Геол. ком.», 40, 43 и сл. П., 1922. А.П. Герасимов дает обзор идей других ученых – Гимштедта, Либенова, – после Джели (1903, прим. 1066), но от него независимо подошедших к той же идее (1904). А.П. Герасимов дает ясное понятие о состоянии вопроса к 1920 г.

1076. Ср. *T. Chamberlin*. «J. of Geology», 19, 673, 1911. Ср. так же *A. Wells*. Bibliography of the liter. dealing with the relation of radioact. to geol. problems, W., 1923; *A. Kovarik a. L. McKeehan*. «Bull. of Nation. Res. Council.», 10, № 51, W., 1924. Ср. *A. Соколов*. «Успехи физики», М., 1921. *O. Hahn*. Was lehrt uns die Radioaktivität? B., 1926; *G. Kirsch*. Radioaktivität u. Geology, W., 1928. Возражения *H. Jeffreys*. «Phil. Mag.», 7, 1, 923, 1926; *A. Holmes*. The Age of the Earth, L., 1927; The Age of the Earth, «Bull. of Nation. Res. Council.», № 80, W., 1931 (Статьи Кнопфа, Шухерта, Коваржика, Холмса).

1077. *A. Holmes*. «Geograph. J.», 78, p. 449, L., 1931. Это представление Холмса в сущности построено не на радиологических, а на геохимических представлениях, связанных с космогоническими идеями расплавленной планеты, царящими по инерции в геофизике.

1078. См. о неизменности процесса *A. Holmes*. «Bull. of Nation. Res. Council.», 80, p. 145, W., 1931.

1079. *J. Joly*. Radioactivity a. the surface of the Earth, O., 1924; The surface history of the Earth, O., 1925, 2 ed., O., 1930; «Phil. Mag.», 7, 1, 932, 1926; *J. Joly a. J.H.J. Poole*. «Phil. Mag.», 7, 3, 1233, 1927; См. возражения *А. Холмса* – *А. Холмс*. I. с., 168, 1931.

1080. *A. Holmes*. «Bull. Nation. Res. Counc.», 80, p. 230, W., 1931.

1081. *A. Holmes*. «Geol. Mag.», 62, 507 и сл., 1925; *Его же*. I. с., J., 306, 1926; *Его же*. «Phil. Mag.», 7, 1, 1074, 1926; *A. Holmes a. R. Lawson*. I. с., 2, 1218 и сл., 1926; *A. Holmes*. «Geol. Mag.», 64, 263, 1927.

1082. *A. Holmes a. R. Lawson*. «Nature», 117, 620, L., 1926; *Их же*. I. с., 1218 и сл., 1926.

1083. Холмс и Лоусон принял для своих исчислений количества рубидия, указанные в сводке Вашингтона и Кларка (*F. Clarke a. H. Washington*. Chemical composition of the Earth's crust, W., 1924). Кларк и Вашингтон дают для рубидия в горных породах $n \cdot 10^{-4}\%$. Это число является преуменьшенным. В нем не принято во внимание ни нахождение рубидия в морской воде, ни нахождения его как составной части породообразующих алюмосиликатов калия. Принимая оба эти явления и считая, что в калиевых породообразующих минералах находится его количества, близкие к нахождению его в калиевых алюмосиликатах пегматитовых жил, я получил число, близкое к $5 \cdot 10^{-3}\%$; вероятно, реальное будет еще больше – порядка $n \cdot 10^{-2}\%$. Рубидий спектроскопически открывается во всех калиевых полевых шпатах. Сейчас идет проверка нахождения рубидия в горных породах и морской воде. См. *В. Вернадский*. История минералов, 1, с. 43 и сл., IV и сл. (библ.), Л., 1925–1927. О геохимии рубидия см. *В. Вернадский*. «Изв. Акад. наук», 950 и сл., 1914; *Его же*. Избр. соч., т. 1, с. 460. *Его же*. «Miner. u. Petrogr. Mitt.», 44, S. 185, 1933.

1084. Не только положение № 85 и 87 элементов в ряду сильно радиоактивных рядов, превращающихся в свинец, заставляет это допустить, но и характер изотопов свинца. См. *В. Вернадский*. «Zeitschr. f. Electroch.», 38, 1932, 520.

1085. См. *В. Вернадский*. I. с., 1914, с. 950.

1086. *G. v. Hevesy u. F. Paneth*. «Lehrb. d. Radioactiv.», 2 Aufl., S. 269, 1931. В число Лайсона для калия была введена Мульгоффом поправка, уменьшившая почти в десять раз первые числа. См. *J. Joly*. «Nature», 126, p. 953, 1930; *Mulhoff*. «Ann. d. Phys. J.», 205, 1930; «Nature», 126, 823, 1930. Но числа Мульгофа еще не вполне точные, и число для калия не одной точности с числом для урана и тора. Содди (*F. Soddy*. I. с., p. 179–180, 1932), учитывая это, считает, однако (при отсутствии доказательств существования изотопа № 41 для кальция), преждевременным вводить калий в исчисления. Ср. прим. 1061.

1087. Увеличение калорийного эффекта от рубидия при возможных допущениях его количества можно увеличить тепловой эффект до 10^{-1} –1%, по крайней мере. Надо ждать новых экспериментальных данных.

1088. *A. Holmes*. «Die Naturwissenschaften», 19, S. 73, B., 1931.

1089. См. *В. Вернадский*. Ист. минер. земн. коры, II, 1, Л., с. 42 и сл., 1933.

1090. Принцип изостазиса здесь имеет применение в первом приближении, так что те сомнения, какие возникают в связи с его пониманием, мне кажется, могут быть оставлены здесь в стороне.

1091. *В. Вернадский*. «Min. u. Petrogr. Mitt.», 1933, S. 176.

1092. *В. Вернадский*. «Зап. Гос. гидролог. института», 10, Л., с. 5 и сл., 1933.

1093. Для калия мы соответственно имеем: в гранитах $1,5 \cdot 10^{19}$ атомов в 1 см^3 , в базальтах – $4,1 \cdot 10^{18}$ атомов в 1 см^3 . Рассеяние калия не установлено, но требует исследования.

1094. Теоретические построения и Джоли и Холмса вызывают возражения и далеко не могут считаться удовлетворительными. Но они указывают на возможность охвата истории Земли с этой точки зрения со значительно большим согласием с фактами, чем объяснения, ищущие источники основных геологических процессов в гипотетическом явлении (расплавленная и геологически медленно застывающая планета) и не обращающие внимания на реально существующий источник тепла – радиоактивность. В этом отношении идеи Джоли в высшей степени важны и плодотворны. См. литературу и связи с новейшей дискуссией. *A. Holmes*. «Verhandl. d. Naturf. Ges. Basel», S. 168, 1930; «Bull. Nation. Res. Counc.», № 80, 75, W., 1931; *H. Jeffreys*. The Earth, 2 ed., L., 1929. Холмс дал свою теорию, внося поправки в представление Джоли; процессы идут в магматической области ниже земной коры. Об этой теории: *A. Holmes*. I. с., 41, 1929–1930; *Его же*. «Trans. Geol. Soc. Glasgow», 18, 559, 1930; *Его же*. «Die Naturwissenschaften», 19, 77, 1931; I. с., 80 75, 1931; *J. Poole*. «Scient. Proceed. R. Soc. Dublin»,

19, 32; «Nature», 127, 558, 1931; *A. Holmes*. The thermal history of the Earth. «J. of Wash. Acad. of Sc.», 23, p. 169 и сл., 1933.

1095. См. таблицу *J. Joly*. I. c., 133, 1925.

1096. Ср. *J. Evans*. «Quart. Journ. of Geol. Soc.», 2, 60, L., 1926; *Lawson*. «Nature», 119, 277, L., 1926; *Rayleigh*. The observatory, 57, 1926; *L. Holmes*. «Verh. Basel», 41, 162, 1930; *H. Jeffreys*. «Proc. R. Soc.», 100, A, p. 122. Ср. *R. Goranson*. «Am. J. Sci.», 16, 104, 1028.

1097. См. прим. 355 (*M. Lugeon*).

1098. К сожалению, мы не знаем достаточно точно термохимию ювенильных минералов – они образуют основную часть магмы и газов, ее сопровождающих. Мне кажется, что в согласии с принципом Ле Шателье является неизбежным, чтобы химические комплексы ювенильной области земной коры были эндотермичны. С этой точки зрения термохимия – теплота образования – каолинового ядра, в частности каолинового ангидрида ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, или леверрье-рит, или метанкрит), очень важна. См. об этом следующее примечание.

1099. Мы должны относиться чрезвычайно осторожно ко всем выводам о структуре расплавленной силикатной магмы, основывающимся на наблюдениях над горными породами (или исходя из лабораторных синтезов). Кажется совершенно несомненным, что магма в химическом отношении не лишена структуры и отличается от расплавленной минеральной массы, легко получаемой в наших лабораториях. Если мы примем, что все известные алюмосиликаты являются *экзотермическими соединениями* (и образуются при переходе от магматического состояния к горным породам), и обратим внимание на то, что каолиновый ангидрид $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (или ему соответствующее каолиновое ядро в каолиновых алюмосиликатах) наоборот, является *эндотермическим телом*, которое никогда не встречается в свободной форме в массивных породах, то мы должны принять, что соответствующая ему молекула присутствует как таковая уже в жидкой, в полужидкой или в вязкой магме. Мы можем видеть подтверждение этому в том, что многие природные стекла имеют состав, соответствующий каолиновому ядру. Если уже в магме предшествует застыванию каолиновое ядро, то тепло при образовании магмы трится не только на плавление, но кроме того, на образование ее химической структуры. Ср. об этом *В. Вернадский*. «Die Naturwiss. in d. Sovjet Union», hrsg. v. *Vogt*, 337, В., 1929.

1100. Возможно, что проникающие (космические, главным образом, по-видимому) излучения играют большую роль.

ЛЕКЦИИ, ПРОЧИТАННЫЕ В АКАДЕМИИ НАУК В ПЕТРОГРАДЕ В 1921 г.*

ЛЕКЦИЯ I (12 мая 1921 г.)

*Создание новой науки геохимии.
Проблемы геохимии после Р. Бойля.
Минералогия и геохимия как части химии земной коры.
Химия земной коры и химия Земли*

Пользуясь старинным обычаем нашей Академии наук, нередко имевшем место в восемнадцатом и начале девятнадцатого века и недавно возрожденным, если не ошибаюсь, покойным академиком Б.Б. Галицыным (1862–1916), я в этих своих лекциях хочу коснуться некоторых вопросов новой науки – геохимии. Вопросы эти кажутся мне важными и имеющими значение как с точки зрения общего естественно исторического образования, так и потому, что они касаются больших проблем, имеющих общий философский характер, которые не входят в преподавание и вследствие этого остаются без живого общения и обмена мнений в широкой среде образованного общества.

Новые науки, которые постоянно создаются вокруг нас, создаются по своим собственным законам; эти законы не стоят ни в какой связи ни с нашей волей, ни с нашей логикой. Наоборот, когда мы всматриваемся в процесс зарождения какой-нибудь новой науки, мы видим, что этот процесс не отвечает нашей логике. Ход истории и развития науки, ход выяснения научной истины, совершенно не отвечает тому ее ходу, который, казалось бы, должен был бы осуществляться по нашему логическому разумению.

Может быть, из всех процессов истории наиболее иррациональным является как раз тот самый процесс, который связан с историей человеческой мысли. Здесь мы, может быть больше, чем где бы то ни было в истории, чувствуем своеобразную целесообразность процесса, ибо мы видим, что в его результате получается выяснение истины. Это, с нашей человеческой точки зрения, совершенно ясная и разумная цель, цель, к которой мы сами сознательно постоянно стремимся. И в то же время мы видим, что эта цель достигается в природе совсем не тем путем, которым мы бы пошли, который бы нам казался наиболее правильным для ее достижения. В истории науки

* Публикуется по тексту рукописи (Архив РАН. Фонд 518. Опись 1. № 16).

иногда наблюдаются случаи, когда тот или иной исследователь пытается повернуть по-своему, согласно своей логике ход движения своей мысли, но эти попытки всегда бывают неудачными. Человечество встречается с процессом, который неуклонно идет помимо его воли, который, может быть, приводит к тому же, к чему он хотел прийти, но только идет другим путем, а нередко приводит к таким выводам, которых ученый никогда и не думал достигнуть. Вот эта стихийность в истории выявления отдельных новых отраслей знания, ее неподчиненность нашей логической критике, заставляет нас относиться с осторожностью к определению пределов и границ ведения каждой новой выделяющейся отрасли знания и считаться с ней как с естественноисторическим явлением. По существу, наблюдая историю знания, мы видим, что в этом процессе выделения новых отраслей знания мы имеем закономерные и такие же естественноисторические явления, какими являются другие процессы, которые наблюдаются в природе. И мы должны по отношению к ним, в научном их изучении идти тем же самым путем, каким идем при изучении других фактов природы.

Я этого касаюсь для того, чтобы сразу отбросить всякого рода рассуждения о том, правильно или неправильно то, что выделяется новая отрасль знания – геохимия. Это есть реальный факт – она выделилась вследствие исторического векового процесса, и нам с этим реальным фактом, фактом, вне нашей воли находящимся, приходится тоже считаться и также искать научного его объяснения, как и с появлением нового животного Или растительного вида, с какой-нибудь трансгрессией моря или с каким-либо другим явлением, которое происходит на нашей планете.

История науки показывает, что даже попытки предугадать движение коллективной человеческой мысли, которое проявляется в выявлении какой-нибудь новой отрасли знания, повлиять на него были всегда неудачны, спорны, неосуществимы, даже если они были делаемы людьми высокой талантливости. Ампер старший (А.-М. Ampere, 1775–1836) в первой половине девятнадцатого столетия в своей «Философии наук» пытался предвидеть ход возможного разделения наук и начертить их неизбежный путь развития. Это был человек, несомненно, исключительных дарований, смелой, свободной, ничем не связанной мысли. Если мы посмотрим на те схемы, которые в начале девятнадцатого века давались им как картина истинного, правильного знания, и сравним их с тем, что действительно в огромном прогрессе науки, который совершился в девятнадцатом веке, было достигнуто, мы увидим резкое противоречие. Мало схожего.

В исключительных случаях отдельные люди предвидели новые отрасли знания, которые позже создавались в соответствующую им эпоху научного развития. Если мы присмотримся к таким случаям, мы увидим, что это – немногие угадывания среди огромной массы ошибок. Одним из самых блестящих угадываний явились предвидения, которые были сделаны в последних десятилетиях восемнадцатого столетия одним из великих натуралистов и очень крупным натурфилософом Ламарком (J.-B. de Lamarck, 1744–1829), который предугадал необходимость создания новой науки, биологии, о которой в то время еще никто и не думал и которая выросла в течение конца второй половины девятнадцатого столетия в одну из важнейших дисциплин

нашего времени. Если мы возьмем этот факт в его исторической обстановке, мы можем убедиться, что это не научное достижение, а одно из многих удачных предвидений Ламарка среди массы неоправдавшихся его мечтаний.

Таким образом, мы должны считаться с тем явлением, что ход зарождающегося процесса новой науки нам не ясен. Это есть для нас стихийное явление, естественноисторический факт, который подчиняется закономерному выявлению; он отвечает процессу развития человеческой мысли, длящемуся веками, к изучению которого мы должны подходить совершенно так же, как мы подходим к тем явлениям, которых мы не можем ни изменить, ни логически проверить.

С этой точки зрения, я остановлюсь и на зарождении той новой науки, геохимии, некоторые главы которой являются предметом этих лекций. Геохимия является последней наукой геологического цикла, которая выделилась в девятнадцатом столетии. Если мы посмотрим на ее историю, то мы сейчас же столкнемся с теми явлениями, которые характерны для всякого подобного процесса. Мы, современники, не в состоянии дать историю выделения этой науки. Мы видим проблемы, которыми она занимается, мы знаем, что сейчас она вступила в область конструирования, но дать точные даты, выявить, когда, собственно говоря, эта отрасль знания явилась на историческую арену человеческой мысли, мы не можем. Мы переживаем сейчас то, что переживали химики, когда зарождалась в конце восемнадцатого столетия новая химия, когда совершался, как заметили позже, процесс ее полного изменения, для современников долго совершенно незаметный в своем значении и последствиях.

Мы знаем теперь, из истории химии, что все происходившее совершенно не отвечало тому взгляду и тому представлению о шедшем выявлении новой химии, которое было в умах современников.

Геохимия явилась в результате дробления геологических наук, которое длилось много столетий. Самая древняя из этих наук – минералогия – известна нам в своих началах за две тысячи двести с лишним лет тому назад. От этого времени к нам дошли обрывки трактата Феофраста (371–286 гг. до н.э.) о камнях. Мы видим из них, что мы имеем дело с наукой того же самого характера, как и та, которой мы сейчас занимаемся. Уже тогда были достигнуты обобщения, на основе которых строится наше современное знание.

В историческом процессе, переживаемом минералогией, резкое выделение из нее новых отраслей знания началось через 2000 лет. Во второй половине восемнадцатого столетия окончательно сложились геология и кристаллография, к началу девятнадцатого столетия – палеонтология, в первой половине девятнадцатого столетия – петрография, во второй половине девятнадцатого – почвоведение, затем – геофизика и в начале двадцатого столетия – геохимия. Оставляя в стороне мелкие деления, вот те семь отраслей знания, которые содержались в скрытой форме в старой минералогии.

Если мы обратим внимание на эти зарождения новых наук, то мы увидим, что всякое зарождение новой отрасли знания не является чисто внешним явлением, чисто механическим выделением материала старых наук. Оно представляет определенный закономерный – природный – процесс, тесно связанный с резкими изменениями содержания и понимания близких дисциплин,

их изменения. Зарождение геохимии, в частности, чрезвычайно резко отражается на более близких к ней дисциплинах, какими являются минералогия, петрография и геофизика.

Геохимия имеет своей задачей изучение истории химических элементов в земной коре. Почти одновременно с ее выявлением в течение последних десятилетий происходит резкое изменение наших представлений о химическом элементе; оказалось, что каждый химический элемент отвечает атому определенного разного рода, строения. Поэтому мы можем сказать, что геохимия является наукой, которая имеет задачей изучение истории различных форм атомов в земной коре, как целых атомов, так и их осколков.

При таком определении геохимии является необходимость сразу выяснить ее отношение к другой науке – к минералогии. В то же самое время выяснение содержания геохимии с этой точки зрения, может быть, позволит нам до известной степени понять некоторые стороны того процесса ее зарождения, который нам приходится переживать.

Прежде всего приходится сказать по отношению к геохимии, как и ко всякой другой отрасли знания, которая выходит из уже существующих научных дисциплин, что она в своих главнейших основных проблемах имела длинную историю, подготовлялась долгой работой человеческого сознания, незаметной для современников и переживавших ее ученых, что результаты этой незаметной формы ее существования сказываются на каждом шагу, когда мы станем наблюдать геохимию в законченном виде.

Я останавлиюсь здесь на некоторых из этих проблем, потому что это позволит нам ясно выявить те явления, которые подлежат изучению геохимии. Причем я останавлиюсь в выявлении исторического зарождения геохимии на определенной произвольно выбранной грани, хотя для каждой проблемы мы могли бы идти далеко глубже в даль веков. Ибо ясно, что ни один из вопросов мысли не является внезапно; он всегда связан со всей человеческой мыслью, имеет свою доисторическую, можно сказать, скрытую эпоху существования. Всегда можно проследить его выявления в коллективной работе и в созданиях человеческого гения во всей длинной череде научных работ, которая нам известна в истории науки. До конца мы никогда не дойдем.

Я останавлиюсь на шестидесятих и семидесятих годах семнадцатого столетия, когда один из величайших натуралистов, философ и богослов, ирландец Роберт Бойль (R. Boyle, 1627–1691), богатый человек, отдавший жизнь всецело науке, впервые подошел в ясной и реальной форме к тому представлению о химическом элементе, которое создало новую химию в конце восемнадцатого века и, еще недавно казалось, должно было долгое время незыблемо царить в химии и которое, однако, сейчас за последнее десятилетие подверглось такой разрушающей и в то же время созидающей критике. Бойль поставил первый в ясной форме и некоторые из тех вопросов, с которыми нам приходится иметь дело в геохимии, объекты которой были им впервые выявлены человеческому знанию. Работы Бойля были живы в науке и влияли еще до девятнадцатого столетия. В глубоких и ясных мемуарах о составе морской воды он выявил вопрос о составе гидросферы – жидкой оболочки Земли, океанов. В своих работах он поставил ясно задачи и как бы предопределил методы работы, по которым должно было в дальнейшем идти изучение этого вопроса. Идя по его путям, вопрос о составе водной земной оболочки,

гидросферы, был решен в девятнадцатом столетии. Исходя из него датчанин Г. Форхгаммер (G. Forchhammer, 1794–1865) занимался геохимией, десятки лет раньше ее создания. Уже к концу восемнадцатого столетия, особенно в первой половине девятнадцатого века начала выделяться характернейшая черта морской воды, которая заключается в том, что в этом составе мы видим процесс равновесия химических элементов, что получается некоторое его постоянство, благодаря смене, перемещению химических элементов в ту или другую сторону – в море или из моря. Давно – геологически давно – эта смена элементов достигла равновесия, которое затем меняется очень мало, только несколько колеблется, но никакого эволюционного процесса в течение времени, необратимого, в одну сторону идущего, изменения не дает. Бойль поставил и ряд других вопросов геохимии, ибо прослеживая их историю, мы часто подходим к его работам.

В основе всякой научной работы лежит, конечно, не только обобщение мысли. Суть науки заключается в точно, ясно констатированных фактах. Человек может охватывать мыслью разнообразие живой природы только тогда, когда в его распоряжении есть огромное, я бы сказал, теоретически бесконечное количество фактов, из которых он может так или иначе отправляться в своих выводах. И вот, корни векового сбора фактов, касающихся химического состава всех естественных тел по отношению к химическим элементам, которые Бойль реально мыслил приблизительно так, как мыслили люди девятнадцатого столетия, хотя бы и давал им, может быть, другое объяснение, – корни этого течения подходят к Бойлю. Он в действительности поставил впервые ясно целый ряд вопросов о химическом составе как живых веществ, так и мертвой, неорганической природы.

В дальнейшей истории этой работы мы наблюдаем чрезвычайно любопытное явление, которое сказывалось в том, что на фоне множества разнообразнейших течений, которые наблюдаются в ходе работ по познанию химического состава и распределения химических элементов в разнообразных мертвых и живых телах природы, особенно в мертвых, постепенно, историческим путем, по неясным для нас основаниям, выделился один центр работы, оказавший огромное влияние на человеческую мысль в этой области. Почему-то работа сосредоточилась вокруг поколений шведских ученых, начавшись в семнадцатом столетии, в течение всего восемнадцатого и вплоть до сороковых годов девятнадцатого. Мы не можем назвать крупного ее основателя, но мы видим, как в непрерывной цепи передавались здесь точные химические работы, от поколения к поколению, шедшие в одном и том же направлении. Уже в восемнадцатом столетии здесь делаются первые попытки, можно сказать – геохимической истории того или другого элемента. Эти исследования связаны с рудным делом Швеции. Один из самых крупных ученых семнадцатого столетия был Ерне (U. Hjerne, 1645–1724), затем шли Сведенборг (E. Swedenborg, 1688–1772), Ринман (S. Rinman, 1720–1792), Хронштедт (A.F. Cronstedt, 1702–1765), Т. Бергман (T. Bergman, 1735–1784), Шееле (F.W. Scheele, 1742–1768), Берцелиус (I.I. Berzelius, 1779–1848), не говоря уже о целой плеяде других, которые, продолжая ту же работу, создали определенное течение человеческой мысли. Все эти работы шведских ученых дали нам, в конце концов, колоссальное количество фактов. Эта работа, связанная своими корнями с шведской культурой, под ее влиянием оказалась и в других

странах. Шведское влияние отразилось во Франции, в Англии, в Германии, отразилось у нас, в России. Я не могу здесь не остановиться в нескольких словах на одном из членов нашей Академии конца восемнадцатого и начала девятнадцатого столетия Иване Филиповиче Германе (1755–1815), который ставил задачи геохимии, в их старой оболочке, в целом ряде своих работ, напечатанных по-немецки и по-русски. И.Ф. Герман – человек, которому чрезвычайно обязано все уральское горное дело. Технолог и металлург по образованию, работавший сперва в тогдашней Австрии, приехавший в Россию уже взрослым, сложившимся человеком, он сделал чрезвычайно много для минералогии, геологии, рудного дела и техники в России. В своих работах он оставался на почве флогистонной химии, т.е. химии старой, и оставлял совершенно в стороне те новые приемы и понятия, которые были даны Лавуазье. Исходя из идей Бойля и шведов, он чрезвычайно ярко ставил целый ряд геохимических вопросов как в «Опыте минералогического описания уральских рудных гор» [Versuch eine miner. Besch. d. Ural Erzgebirge, который был издан в год Великой французской революции (1789)], так и в позднейшем сочинении «Естественная история меди» (Naturgeschichte d. Kupfers), изданном в Петербурге в 1790 году. Герман рассматривал историю химических элементов в связи с человеческой техникой как известного рода естественноисторический процесс и прослеживал судьбу элементов в тех изменениях, которые он получает как в естественной, так и в искусственной постановке.

В генетической связи со шведскими работами должны быть поставлены и те искания, которые были в это время сделаны во Франции, где в конце восемнадцатого века Лавуазье (A.-L. Lavoisier, 1743–1794) положил начало новому течению и поставил новые проблемы геохимического характера. Лавуазье с целой плеядой других исследователей сделал для газов Земли то, что пытался сделать Бойль для ее жидкой оболочки. Впервые был определен состав и характер газообразной оболочки, атмосферы. В своей химии Лавуазье посвятил первые главы выяснению состава атмосферы, ее значения во всех происходящих вокруг нас химических процессах. Это была правильная исходная мысль; она ярко выявила важнейший геохимический процесс, потому что именно газы являются активными деятелями на земной поверхности и огромное количество процессов земных происходит через газообразную оболочку. Выяснение состава газообразной оболочки явилось одной из самых основных и передовых задач новой химии в работах Лавуазье, лорда Кавендиша (H. Cavendish, 1731–1810), Пристлея (J. Priestley, 1733–1804). Одновременно целый ряд людей подходил к одним и тем же открытиям. Трудно выяснить, кто кому подал ту или иную мысль, но, несомненно, в целом один из самых сильных и ярких обхватов всего явления был дан в то время гением Лавуазье. Окончательно, в его конечной количественной стадии вопрос о составе атмосферы был решен не им, может быть потому, что Лавуазье был казнен французскими якобинцами, погиб рано, в полном расцвете мысли и знания – совершенно было незабываемое преступление. Во всяком случае в начале девятнадцатого столетия, в первой его половине, работами А. Гумбольдта (A. Humboldt, 1769–1859), Гей-Люсака (G.-L. Gay-Lussac, 1778–1850), позже Реньо (H.V. Regnault, 1810–1878) и других, состав атмосферы был выяснен. Подобно составу морской воды, гидросферы, она точно также подчинена тому же закону равновесия – опять мы имеем неизменность

состава или малую колеблемость химического состава той среды, в которой смешаны газообразные продукты химической реакции Земли. Было это до такой степени ясно и получалось такое простое отношение азота и кислорода, что очень долго шел спор относительно того, имеем ли мы дело с определенным соединением между азотом и кислородом, или мы имеем дело с механической смесью.

Лавуазье первый дал толчок и в другой научной области. Собственно говоря, тут идея была не его, а его учителя, оригинального и талантливого химика Руэля старшего (G.H. Rouelle, 1703–1770), который в своих, оставшихся не напечатанными, но отразившихся на всех его учениках, лекциях рассматривал историю в земной коре элементов в смысле Бойля, т.е. геохимическую историю элементов, и впервые собрал факты, которые выявили закономерности этой истории. Уже после Лавуазье, после того как ясно новые точки зрения в химии получили перевес и преобладание, целый ряд работников продолжал собирать факты, которые иллюстрируют историю химических элементов в земной коре, и химики, в особенности в начале девятнадцатого столетия, занимались этими вопросами, может быть, больше, чем какие-нибудь другие исследователи. Во всей химии тогдашнего времени история химических элементов в земной коре играла большую роль. Лишь постепенно, по мере того, как накапливался опытный материал лабораторий и развивались теоретические знания о химических законах, этот вопрос, по существу вопрос геохимии, стал отходить на задний план. В это время была заложена колоссальная работа над выяснением химического состава самых разнообразных природных тел.

Лавуазье принадлежит почин еще в одной области – в той работе, которая была насильственно прервана его убийством, в работе над химическим составом и свойствами животных и растительных организмов. Тут благодаря работам Лавуазье, затем Пристля, Сенебье (I. Senebier, 1742–1809). Ингенхауза (J. Ingen-Housz, 1730–1790), де-Соссюра (N.T.-Saussure, 1767–1845) удалось выяснить совершенно ясно источник газообразных составных частей питания растений и через них животных. В этой области уже в первой половине девятнадцатого столетия для основных элементов, составляющих главную массу по весу всех организмов, был выяснен их химический характер, их происхождение и теснейшая связь с атмосферой. Дюма (J.-B. Dumas, 1800–1884) и Буссенго (J.-B. Boussingault, 1802–1887) указали, что живые организмы можно рассматривать как привесок атмосферы, потому что большая часть их состава состоит из газов атмосферы и возвращается после их гибели в эту самую газовую атмосферу. Геохимия N, C, O, H тесно связана с живыми организмами. Прингль (J. Pringle, 1707–1732), президент Английского королевского общества, в речи своей в связи с работами Пристля, впервые ярко указал на резкое различие между животными и растительными организмами в этой истории, на зависимость соотношения между животными и растениями в связи с тем, что растения добывают кислород, идущий для жизни животных. Несмотря на эти успехи, долго еще геохимическое значение живых организмов было неясно для человеческого ума. Одно из главных причин этого было то, что происхождение тех элементов, которые не находились в атмосфере, но которые в организмах, в этом «привеске атмосферы», находились, было не ясно. Нельзя забывать, что еще в двадцатых годах прошлого столе-

тия, следовательно нет еще ста лет тому, Ж.Б. Дюма должен был производить тщательный опыт, чтобы доказать, что магний, кальций, калий, фосфор и т.д., которые находятся в курином яйце, не создаются самим организмом, а попадают в яйцо извне, из тела курицы. До сороковых годов, до начала работ Ю. Либиха (J. Liebig, 1803–1873) этот спор не замирал. Предполагалось, что так или иначе, но те химические элементы, которые образуются в организмах, в живых веществах, имеют совершенно другое происхождение, чем те химические элементы, которые наблюдаются в мертвой природе. Нельзя не указать, однако, и на то, что в связи с этим подавалась мысль о том, что организмы благодаря этому могущественно влияют на состав твердой части земной коры, на мертвую материю. В начале девятнадцатого века эти идеи ярко вылились в работах – во многом важных и интересных – таких натурфилософов, как Ламарк и Стефанс (H. Steffens, 1773–1845), ученик Шеллинга (F.-W. Schelling, 1775–1854). Они развивали мысль, что земная кора в ее неорганической твердой части является ни чем иным, как остатком живых веществ, и даже ее химические элементы частью созданы жизненной силою.

Этот спор окончился в 1840-х годах, когда победили идеи К. Шпренгеля (K. Sprengel, 1787–1859) и Ю. Либиха, выяснивших получение зольных элементов растений – а через них и животных – из почвы. Геохимическая роль животных и растений получила этим путем новое освещение, но их значение было ясным не многим современникам, например Г. Форхгаммеру.

Любопытно, что только теперь – благодаря учению об изотопах – мы вновь подходим к вопросу о тождестве или различии элементарных составных частей организмов и костной материи, правда, в совсем в другой обстановке, чем это было сто лет тому назад.

К началу девятнадцатого столетия относится и первая попытка выяснить элементарный химический состав третьей – твердой – оболочки земной коры.

В это время в науке был поставлен новый вопрос – один из основных в геохимии, вопрос о том, как часто встречаются отдельные химические элементы в твердой части нашей планеты. Он выдвинулся в научном сознании уже после того, как вопрос о составе гидросферы и атмосферы был поставлен на прочную научную почву. Он был поставлен на основании медленно накопленного огромного аналитического материала, причем центральными мыслителями в этой области явились англосаксы. Традиции Бойля имели все время своих последователей в Великобритании.

Мы видим в восемнадцатом, начале девятнадцатого века шотландца Блека (J. Black, 1728–1799), ирландца Кирвана (R. Kirwan, 1735–1812), англичанина Дэви (H. Davy, 1778–1829) и целый ряд других, работающих в этой области; и здесь, как в Швеции, можно проследить влияние рудознатцев, развития горного дела, главным образом в Корнуэльсе. В начале девятнадцатого столетия оригинальный ученый и человек, квакер Филлипс (W. Phillips, 1773–1828), впервые охватил состав земной литосферы также, как он составил по отношению к гидросфере и к газовой оболочке. Он выяснил количество ее главнейших химических элементов. Работы Филлипса были обоснованы и расширены английским горным инженером Де-ла-Бешем (H.-T. De la Becshe, 1796–1855), а в конце столетия в работах американца Кларка (F. Clarke, [1847–1931]) получили ту ясную формулировку, которая вырази-

лась в той таблице состава земной коры, которая сейчас лежит в основе геохимии.

Я хочу остановиться еще на одной проблеме геохимии, с которой нам придется дальше считаться и которая является не менее важной, чем все те, которые были до сих пор затронуты, – это вопрос о рассеянии химических элементов во всяком куске продукта земных реакций. Мы увидим, что каждое природное тело – жидкая вода или нефть, минерал, горная порода – по своему химическому составу резко отличается от тех тел, которые мы имеем в лабораториях. Оно никогда не является химически «чистым». Очень трудно проследить сейчас здесь нить исторического выяснения явления просто потому, что сама эта область знания сейчас еще не охвачена в достаточной степени научным обобщением. Но для нас теперь ясно, что во время всех работ, когда выяснялся состав естественных тел, особенно раньше того, как были выяснены законы правильного соотношения химических элементов – явления парагенеза, о которых я буду говорить позже, – было собрано огромное количество фактов, которые показали, что при некотором достаточном количестве веществ и достаточной тонкости методов анализа можно открыть во всяком природном теле всякий химический элемент. Это по отношению к морской воде, например, выражается в нередко делаемом утверждении, что в каждой капле морской воды мы можем открыть все тридцать или больше химических элементов, которые сейчас в морской воде вообще наблюдаются.

В конце восемнадцатого, начале девятнадцатого столетия это выявила, в том, что всюду находили золото. Его всюдность сделалась ясной и только ничтожность его количеств, не окупавшая его добычу, делала эти попытки практически неудобными. Рассеяние золота, найденное химическим путем, вошло в общее сознание.

Вскоре вопрос получил более глубокое обоснование. Оптическим путем оказалось возможным получать более чувствительные реакции на элемент, открывались их меньшие количества. Бунзен (R. Bunsen, 1811–1899) и Кирхгоф (G.K. Kirchhoff, 1824–1887), создав спектральный анализ, так блистательно открыли перед человечеством новый могучий метод познания и доказали рассеяние всюду, во всей земной коре натрия, кальция, лития и других элементов. Затем уточнение методов исследований радиоактивности позволил еще глубже проникнуть в область смешения химических элементов, явления отдельных атомов и их осколков в окружающей их земной материи. Явления рассеяния играют сейчас важную роль в геохимической истории химических элементов.

Мы видим, таким образом, что еще задолго до появления геохимии естественным процессом хода научной мысли, в течение многих десятилетий подготавливался тот материал, который сейчас входит в состав этой новой науки. Я не буду останавливаться на том, что и для других основных проблем геохимии мы наблюдаем тот же самый процесс. Мы видим, как неуклонно, как будто целесообразно, идет работа над созданием того материала, который давно, казалось бы нам, должен был бы выявить перед человечеством эту новую отрасль знания. Однако этой новой отрасли знания не появилось. Невольно возникает вопрос о причине такого рода явления.

Конечно, давать сейчас объяснения довольно трудно, но искать его необходимо. Факт существует – мы имеем указания на существование известного

исторического процесса, который кажется закономерным и к изучению которого мы должны приступить так же, как мы приступаем к изучению какого-либо другого естественноисторического явления. Для этого прежде всего мы должны изучить обстановку, в которой он происходит.

И вот, если мы с этой точки зрения к нему обратимся, то увидим, что наряду и одновременно с тем процессом, некоторые стороны которого я здесь очертил, а других коснусь сегодня или в других лекциях, наблюдается своеобразное изменение в структуре минералогии. В течение всего этого времени минералогия переживала острый процесс изменения, из нее выделилась другая отрасль знания, которая ничего общего с минералогией или почти ничего общего, не имеет и которая исторически в ней выросла и постепенно от нее отпадала. Наука эта – *кристаллография*, учение о твердом состоянии материи, наука чисто физического характера, с совершенно особыми методами работы, до самого последнего времени теснейшим образом связанная с минералогией. Процесс выделения кристаллографии из минералогии шел на наших глазах, закончился, можно сказать, только теперь. Однако он чувствовался давно. Сейчас, когда успехи изучения кристаллов рентгеновским светом открыли в ней перед нами новые горизонты и возможности, которые далеко оставляют все те вопросы, с которыми нам приходится иметь дело, настанет скоро, вероятно, время, когда эта связь будет только историческим пережитком, и эта наука совершенно отделится от минералогии. Тогда еще резче встанет вопрос – что будет с минералогией, когда кристаллография окончательно выйдет из круга ее созданий? Этот вопрос в течение многих десятилетий стоял перед исследователями и ответ на него вырабатывался столь же постепенно, как постепенно отходила кристаллография. Уже в конце восемнадцатого века и в начале девятнадцатого, как только сложилась новая тогда кристаллография, как раз в момент зарождения новой химии, два выдающихся шведских ученых: Кронштедт, не успевший закончить свои работы, и Берцелиус – определили задачу минералогии как химии земной коры. Минералогия, за выделением кристаллографии, должна была явиться, по их мнению, чистой химией земной коры. Если только минералогия является химией земной коры, то, совершенно ясно, места для геохимии не было – все вопросы, которые принадлежат ее изучению, должны были составить предмет изучения минералогии, и никакой необходимости, следовательно, в выделении новой науки не являлось. И вот, пока не выяснилось, что минералогия не может быть химией земной коры, что она представляет из себя область совершенно иного характера, связанную с химией земной коры, но охватывающей только часть ее, пока это окончательно не выяснилось, до тех пор не могла выявиться новая наука, которая сейчас является нам в форме геохимии.

Обратим внимание на то, что, в сущности говоря, представляет из себя минералогия, насколько она может, действительно, охватить все те явления, которые должны наблюдаться в химии земной коры, или, как мы можем, мне кажется, теперь говорить, в *химии Земли*.

Два явления надо при этом принять во внимание: первое явление заключается в том, что минералогия ограничена в области своего изучения областью косной, неживой природы, мертвой природы; второе – минералогия не имеет дело с атомами, а имеет дело с химическими соединениями или с самородными элементами, или, если мы переведем это на тот язык, который

мы сейчас употребляем, имеет дело с молекулами или кристаллами. Сейчас в этой области явлений приходится осторожнее обращаться со словами молекула, чем мы это недавно делали, потому что, как известно, те своеобразные явления, которые открываются нам благодаря изучению кристаллов рентгеновскими лучами, показывают, что очень может быть, что мы в однородных твердых телах не имеем молекул, а что мы изучаем в кристаллах своеобразную структуру, связанную с атомами (ионами), причем они тесно связаны; кристалл является как бы одной большой молекулой. Если даже, как это возможно и есть, это обобщение не отвечает вполне действительности, все же мы вынуждены с ним считаться. *Итак, минералогия изучает образование молекул и кристаллов из химических элементов в земной коре.*

С этой точки зрения мы попробуем посмотреть, насколько возможно получить новую химию земной коры, изучить ее химический характер, основываясь только на минералогии.

Возьмем два химических элемента, очень для нас обычные – йод и бром – такие элементы, которые легко дают соединения. Мы можем сейчас приготовить в лаборатории их целые сотни различных. Но минералов для них известно ничтожное количество, считая твердые тела, мы имеем девять минералов для йода и три для брома. Это будут¹:

- Йод* – 1. Лаутарит CaI_2O_6
 2. Йодобромит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$
 3. Маршит Cu_2I_2
 4. Майерсит AgI
 5. Йодирит AgI
 6. Купроиодаргирит $(\text{Ag}, \text{Cu})\text{I}$
 7. Шварцбергерит $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{I}, \text{Cl})_2$
 8. Кокцинит $\text{HgI}(\text{?})$
 9. Иодистый аммоний NH_4I
- Бром* – 1. Эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$
 2. Бромаргирит AgBr
 3. Йодобромит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$.

Большинство этих минералов представляет из себя величайшую редкость, находится в ничтожных количествах – может быть в килограммах–, между тем количество йода в земной коре представляет по обычному счету одну тысячную, в действительности большую, чем одна тысячная, часть веса земной коры. Я не могу сейчас сказать точно числа, но могу лишь указать порядок – оно измеряется сотнями тысяч, миллионами тонн. Следовательно, минералогия не затрагивает всей истории йода, и когда она изучает свои явления, то йод для нее исчезает, а между тем мы знаем: что йод, играющий в человеческой технике огромную роль и количественно исчезающий миллионами тонн на земной поверхности, вовсе не является каким-то редким элементом в химии Земли. Он по значению приближается к количеству в ней меди или цинка. Если мы примем во внимание и те соединения йода, которые наблюдаются – в виде ионов I^- и IO_3^- в морской воде и некоторых озерах, по

¹ Крестиками обозначены минералы йода, встреченные в заметных количествах – в тысячах или десятках тысячах килограммов. На первом месте стоит лаутарит – являющийся примесью к чилийской селитре.

весу превышающие йодные минералы, то все же мы захватим только часть йода земной коры, получится очень большой его остаток, который никак не захватывается минералогией.

Еще резче вопрос становится по отношению к *бром*у. Брома еще больший процент – около одной десятой – находится в земной коре. Для брома мы имеем всего три минерала – все без исключения редкие, едва ли дающие многие сотни тысяч килограммов.

Таким образом, если мы обратимся к минералам и будем их изучать с точки зрения истории их химических элементов, то мы химической истории таких обычных элементов, как йод и бром, не получим. Но йод и бром не являются исключением. Попытаемся выяснить, можно ли иметь представление о химии земной коры, если пользоваться только данными, добытыми методами, на которых строится минералогия.

В таблице химических элементов – в таблице Д.И. Менделеева (1834–1907) – о которой я буду говорить позже (см. лекцию III), имеется девяносто два места для химических элементов; из них сейчас известны восемьдесят семь – пять же химических элементов еще не открыты. В действительности, как увидим, принимая во внимание изотопы, мы знаем не восемьдесят семь элементов, а около ста пятидесяти и число это быстро увеличивается, но эти элементы попадают в те же места периодической системы и химически не отличимы от других элементов того же места системы, того же атомного числа. Поэтому мы можем обращать внимание только на 87 известных нам мест периодической системы. Из них для девятнадцати элементов нет ни одного минерала – причем я минералы понимаю очень широко, гораздо более широко, чем это обычно принимается в минералогии. Среди этих элементов преобладают элементы редких земель (из пятнадцати таких тел – см. лекцию III – тринадцать не дают минералов).

Эти 19 элементов суть следующие¹: Ac, ⁺Ct, Ga, ⁺Gd, ⁺Dy, ⁺Er, ⁺Eu, ⁺Ho, In², ⁺Lu, ⁺Nd, Pa, Po, ⁺Pr, Ra, ⁺Sm, ⁺Tb, ⁺Tm, ⁺Yb.

Это все редкие элементы. Редкость не есть, конечно, случайность, и надо искать ее объяснение как явления закономерного.

К тому же ту же картину дают нам и химические элементы обычные, всюду распространенные. Так, есть химические элементы, которые, хотя и дают, подобно йоду или бром, минералы – но эти минералы не дают нам истории химического элемента в земной коре, захватывают небольшую часть атомов элемента. Таковы N, Se, Ge, Sc, Br, Rb, I, Cs.

Для указанных 27 химических элементов большая часть их вещества не охватывается минералогией.

К ним необходимо присоединить еще и те химические элементы, для которых это явление выражено не так резко, но все-таки заметно; очень возможно, что около половины их массы не охватывается в данный момент минералогией.

Таких элементов будет около тридцати одного, таковы: H, Li, B, C, O, F, Na, P, S, K, Sr, Ru, Rh, Pd, Cd, Te, Ba, La, Os, Ir, Pt, Pb, Th, Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, U, Ag, Au.

¹ Элементы редких земель обозначены крестиками.

² Может быть, есть индийская цинковая обманка, заключающая до 1% InS.

Указанные здесь 60 элементов, которые не захватываются минералогией, составят уже около семидесяти процентов всех химических элементов земной коры. Среди оставшихся есть группа шести благородных газов (Ar, Ne, Kr, Xe, He, Rn), которая вообще не дает химических соединений, следовательно, поскольку мы изучаем химические реакции, она для нас совершенно исчезает, хотя и должна рассматриваться в минералогии, потому что эти элементы дают в земной коре молекулы.

По отношению к десяти химическим элементам, мы не можем дать ясной картины. Очень может быть, что они присоединятся сюда, а может быть и нет. Это элементы такие, как Be, Zr, Nb, Ta, Mo, Sn, Hg, W, Y, Ce. Мы недостаточно знаем их нахождение в земной коре.

Итак, остается чрезвычайно мало химических элементов, по отношению к которым мы можем дать ясный ответ об их истории, изучая их минералы. Среди них для трех химических элементов, несомненно, большая часть их вещества охватывается минералогией. Это – Al, Si и Cl. Их история в общих чертах может быть дана в минералогии. Но только в общих чертах и дана не достаточно. Приблизительно то же верно и относительно других семи химических элементов, соединения которых (минералы) ярко выступают в их геохимии – для Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Bi.

Совершенно ясно, что если говорить о химии земной коры, то необходимо признать, что по отношению к огромному количеству химических элементов, более двух третей, их история на Земле не может быть дана минералогией, изучающая природные земные минералы, соединения и молекулы элементов. Следовательно, должна быть какая-то другая дисциплина, которая изучала бы элементы как атомы и вместе с минералогией дала бы химию земной коры, т.е. историю всех химических элементов в целом на земной поверхности. Такова – геохимия.

Перед нами здесь сейчас возникает новый вопрос, который неизбежно ставится, вопрос, который несколько лет тому назад казался недостижимым. Многие исследователи отбрасывали его на этом основании из круга изучения. Успехи, которые достигнуты в последнее десятилетие, заставляют нас иначе относиться к нему. Что мы, в сущности, знаем сейчас? Знаем ли мы процессы химии земной коры, т.е. внешней коры Земли, поддающейся непосредственному изучению, или мы подходим к изучению Земли как планеты, т.е. химии всей Земли? Целый ряд данных заставляет нас склоняться теперь к последнему мнению, ставить научно вопрос о слоях, которые идут глубже земной коры и непосредственно нам не доступны. Что же – в этих более глубоких слоях земной коры находятся минералы, молекулы химических элементов, их соединения? На это мы пока точно не можем ответить, но все как будто указывает на то, что область соединений на земной поверхности есть область поверхностная, что в более глубоких слоях мы минералов в этом смысле не имеем, а имеем химические элементы в виде свободных атомов, наблюдаем атомные процессы. Такие состояния элементов минералогия изучать не может. Их может касаться природная химия атомов, т.е. геохимия. В ней мы неизбежно встретимся с этого рода явлениями – должны касаться и более глубоких частей Земли, чем земная кора, и действительно, в целом ряде вопросов, которые сейчас возникают в химии атомов, вопрос о внутренности земной коры приобретает все более и более живой интерес и значение

и, вероятно, человечество более или менее быстро к нему подойдет более реально, чем подходили мы до сих пор. Открывается новая огромная область исследований.

Итак, химия Земли и земной коры сейчас может быть рассматриваема в виде двух отраслей знания: с одной стороны, это остаток древней науки минералогии, новая минералогия, которая дала начало всем наукам геологического цикла, но которая вечно останется живой, постоянно выявляя новое содержание по мере хода развития мысли. Она аналогична обычной химии – химии молекул. С другой стороны, геохимия – природная химия атомов, их осколков и их комплексов.

Вот когда эта мысль стала в той или иной форме охватывать все большее и большее количество лиц, когда сознание этого стало все более и более выявляться, в это время и создалась почва, благоприятная для создания геохимии. В сознании целого ряда ученых выяснилось, что минералогия одна не в состоянии стать химией земной коры, не говоря уже о химии Земли, – следовательно, должна быть какая-то другая дисциплина, которая должна заниматься вопросами, оставленными в стороне минералогией. Такой явилась геохимия.

Дать связанную историю ее зарождения при современном состоянии знания, как это ни странно, невозможно. Можно напомнить лишь некоторые отдельные факты. Название геохимии и некоторые ее проблемы были наиболее ярко высказаны Ф. Кларком, химиком Геологического комитета в Вашингтоне, который в течении долгих десятилетий занимался этими вопросами, теперь уже больше сорока лет. Главное его сочинение «Data of geochemistry» было издано Американским федеральным геологическим комитетом в Вашингтоне. Сочинение это вышло в 1908 году и его издания повторяются все чаще и чаще благодаря растущему интересу к геохимии¹. Книга эта захватывает только некоторые геохимические проблемы, представляет, как показывает и заглавие, собрание данных, но не является курсом геохимии, не дает полного понятия о ее содержании. Первый курс геохимии, кажется, был прочитан у нас в университете Шанявского в Москве, в 1912 году А.Е. Ферсманом [1883–1945], а через два года в 1914 году Линком в Йене, в Германии. Линк перед самой войной начал издавать специальный журнал «Chemie d. Erde», посвященный вопросам геохимии, первый выпуск которого вышел в 1914 году, а следующие в 1919. Будущий историк, когда у него в руках будет все прошлое и когда он сможет посмотреть глазами истории на тот процесс, в котором мы живем, увидит многое то, что нам теперь не видно. Он даст историю зарождения геохимии. Для нас же теперь ясно лишь одно. Не случайно, но исторически создались основы новой науки геохимии, занявшей пустое место в системе нашего научного знания. Некоторые вопросы этой науки я и хочу представить вашему вниманию в следующих лекциях.

¹ Четвертое издание вышло в Вашингтоне в 1920 году.

ЛЕКЦИЯ II

(19 мая 1921 г.)

*Характер фактического материала геохимии.
Формы нахождения химических элементов в земной коре.*

Явления равновесия.

Земная кора как проявление равновесия.

Парагенезис химических элементов.

Энергия геохимических процессов.

Понятие химических элементов в историческом его развитии.

Металлические и неметаллические элементы.

Проут и его гипотеза. Аллотропия

Основной задачей геохимии является изучение истории каждого химического элемента в земной коре. Эта история до сих пор изучалась попутно, случайно, а для целого ряда элементов не только не была проведена систематически, но и совершенно не затронута. Поэтому материал, который скопился в науке, материал очень большой, является отрывочным и неполным. Приходится с этим считаться.

Изучая историю любого химического элемента, на каждом шагу наталкиваешься на недостаток данных, часто таких, которые могут быть легко получены, но которые постоянно упускались наблюдателями просто потому, что они не придавали никакого значения тем заданиям, которые могли бы совершенно легко попутно выполнить. Однако и этот случайный материал имеет большое значение, ибо этот материал чисто фактический.

Основа науки, ее значение зиждется именно на фактическом материале, а вовсе не в тех обобщениях, к которым невольно стремится человеческая мысль. Зная фактический материал, мы в действительности знаем гораздо больше того, что дается как бы то ни было обобщением, ибо всякий факт, научно установленный, всегда выходит за пределы теперешних обобщений и включает в себе зерна будущих теоретических достижений. Поэтому основой знания всегда является чисто фактический опытный или наблюдательный материал. В таких наблюдательных науках, как геохимия, науках классификаторских, мы должны особенно придавать значение точно научно наблюдаемым фактам.

Но больше того, если мы всмотримся в историю науки, то мы увидим, что ход развития человеческой мысли раздвигает рамки нашего знания именно путем точного наблюдения, наблюдения без всякой предвзятой мысли окружающих нас явлений, и их классификация. Очень часто приходится слышать обратное, что развитие знания идет главным образом экспериментальным путем. Совершенно не умаляя значения опыта, мы не должны упускать из вида, что это неверно, что в действительности рамки нашего знания, по существу, раздвигаются не путем опыта, но путем наблюдательным, не науками экспериментальными, но науками описательными. Только этим путем получают совсем новые для человека явления, которые раньше совсем не охватывались человеческим мышлением, с которыми оно никаким иным путем не могло встретиться. Дело в том, что опыт может делаться в кругу уже известных положений, уже охваченных человеческим знанием явлений, а наблюдение ок-

ружающего нас бесконечного разнообразия природы дает нам нередко такого рода явления, которые выходят за пределы всего того, что мыслится человеческим разумом. И поэтому, если мы посмотрим, как развивается человеческая мысль, мы увидим, что только из точного наблюдения данных, а затем уже опытом и размышлением строится то грандиозное знание, каким является современная наука. В истории каждой описательной науки мы видим, как совершенно бессознательно для человека – мы говорим случайно, хотя это вовсе не случайно, а благодаря тому, что в основе научного наблюдения лежит стремление охватить все больше и больше, охватить научно все, вокруг нас совершающееся, – раздвигаются рамки нашего знания, открываются новые области, куда человек может затем приложить и опыт, и размышление. Этим путем открывается целый ряд таких явлений, которые, казалось, не имеют никакого отношения к исходным наблюдаемым фактам.

В истории минералогии, этой старой науки, мы видим необыкновенно ярко, как при точном описании минералов, естественных тел природы натолкнулись на такого рода явления, дальнейшее развитие которых путем наблюдения, опыта и размышления открыло перед нами новые огромные области знания – новые науки. Так, при точном систематическом описании тел природы были открыты – неожиданно для человеческого разума – своеобразные свойства янтаря, которые привели к созданию учения об электричестве, из наблюдений над магнитным железняком, произведенных к началу семнадцатого столетия (W. Gilbert, 1540–1603) перед нами открылись новые свойства магнита, которые затем человеческий ум нашел и в других проявлениях материи и которые привели к созданию учения о магнетизме. Из изучения свойств исландского шпата (E. Bartholinus, 1625–1698) выросло учение о двупреломлении и поляризации света. Наконец, на наших глазах изучение урановых смоляных руд (P. Curie, 1859–1906, и M. Sklodowska-Curie, [1867–1954]) и аналогичных урановых и ториевых минералов неожиданно для современников выросло новое учение о радиоактивности. Всюду, когда мы подходим к открытию до сего не известной новой, огромной научной области, мы приходим к этому путем точного подбора фактов, их наблюдения и изучения.

Но придавая исключительное значение чисто фактическому научному знанию, я, все же не буду, за недостатком времени, останавливаться здесь на этой важнейшей части геохимии, а коснусь лишь некоторых из обобщений, которые могли быть уже сейчас сделаны в этой области и которые вытекают при первом взгляде на огромный разбросанный и случайный материал, с которым нам в ней приходится иметь дело. Моей задачей является ввести вас в круг явлений геохимии, а не излагать ее.

Сейчас можно выделить четыре области явлений, обращающих на себя внимание, с которыми нам вкратце необходимо ознакомиться, прежде всего для того, чтобы получить некоторые очень простые, но необходимые термины, с которыми нам придется в дальнейшем иметь дело и без которых нам нельзя изучать науку. Это, во-первых, вопросы, связанные с формами нахождения химических элементов в земной коре, во-вторых, с явлениями равновесия, которые определяют область нахождения в ней химических элементов, в-третьих, с их в ней парагенезисом и, наконец, несколько слов придется сказать о той энергии, на счет которой приходят все те процессы, с которыми нам в дальнейшем придется иметь дело.

Прежде всего я остановлюсь на формах нахождения химических элементов в земной коре. Здесь приходится употребить новый термин «*формы нахождения химических элементов*». Этот термин обозначает те резко отличные друг от друга по составу и природе участки – области в земной коре, которые мы должны изучить для того, чтобы получить полную историю химического элемента. Таких по существу различных областей, в которых идет в земной коре история химических элементов, – четыре. Если мы изучим, как наблюдается в каждой из этих четырех форм нахождения какой-либо химический элемент, мы можем быть уверены, что охватим все его проявления в земной коре.

Первая форма нахождения является объектом минералогии; она будет охватывать *минералы* и строящиеся ими *горные породы*. Я уже указывал в прошлый раз, что минералы состоят из молекул химических элементов или из кристаллов. Это как раз та область, в которой изучались до сих пор химические элементы, когда геохимические вопросы являлись уделом минералогии.

Затем мы имеем другую область форм нахождения химических элементов, ту форму, которая связана с расплавленными или полурасплавленными массами, которые встречаются в нижней части земной коры, иногда выходят за ее пределы, а иногда вытекают и на ее поверхность. Эта форма – *магма*; она только начинает охватываться нашим научным сознанием. В магмах мы наблюдаем как молекулярные, так и атомные проявления элементов.

Третья форма нахождения – нахождение элементов в *живых организмах, в живых веществах*, представляет огромнейшую, почти не изученную область проявления химических элементов. Здесь в живых веществах мы имеем сложную форму развития молекулярных процессов, отличную от минералов, и в то же время с ней связаны и атомные нахождение элементов.

Наконец, четвертой формой нахождения химических элементов, наименее изученной, будет *рассеяние* химических элементов; здесь химические элементы не находятся в форме молекул и даже, есть все данные думать, в значительной части и структура их атомов является нарушенной, т.е. наблюдаются их осколки.

В области явлений, изучаемых на земной поверхности, мы должны ограничиться этими четырьмя формами нахождения химических элементов. Если мы проследим каждый химический элемент в каждой из этих форм нахождения и узнаем целиком историю его в каждой из них, мы можем дать полную картину истории этого элемента, особенно, если бы мы имели представление о количественных соотношениях, если бы знали, сколько тех или иных химических элементов находится в земной коре в каждой из четырех форм нахождения. Первые две формы, с этой точки зрения, изучаются сейчас в минералогии и в петрографии; мы здесь имеем громнейший материал, который накопился вековой научной работой. Мы стоим на твердой почве научного знания. Что же касается последних двух областей, то они очень мало обращали на себя внимание; на них – на живых веществах и на рассеянии химических элементов – должна сейчас сосредоточиться работа геохимии. И на них я и остановлюсь главным образом в дальнейших моих лекциях.

До сих пор мы в земной коре никаких других форм нахождения химических элементов не имели, но мы не можем утверждать, что то же самое было и по отношению к Земле, взятой в целом. Изучая историю химических элемен-

тов по всей Вселенной, становится несомненным, что в ней есть формы нахождения химических элементов, которые ни к одной из известных в земной коре формам не подойдут. То, что нам становится известным в туманностях и в звездных мирах, представляет такого рода своеобразную форму нахождения химических элементов, подобие которой мы не имеем на нашей планете и которая указывает нам на необходимость известной осторожности в наших суждениях. Мы должны знать, что всеми этими четырьмя формами не охватываются всецело свойства химических элементов, они целиком ими не могут быть выявлены. Больше того, мы знаем сейчас, что в целом ряде явлений нам приходится считаться с такого рода возможностями, которые не только не вытекают из этих четырех форм нахождения, но им противоречат.

Сейчас в геохимии мы дальше идти не можем, но мы должны все время помнить, что ее выводы не есть что-то окончательное, что подобно тому как и во Вселенной, и на нашей планете, могут найтись проявления свойств химических элементов химического характера, которые укажут законности, которые не охватываются четырьмя формами в земной коре.

С этой точки зрения, необходимо остановиться на основном достижении геохимии, характеризующем земную историю всякого химического элемента. Изучая ее эмпирически в земной коре, т.е. прослеживая ее для всякого химического элемента в каждой из четырех форм его нахождения, идя, следовательно, совершенно строго точным и ясным путем научного наблюдения, мы убедимся, что каждый химический элемент, каждый его атом находится в постоянном движении. Каждый конкретный атом будет переходить из одной формы нахождения в другую. Мы знаем, что атом живого вещества в течение долгих промежутков времени неизбежно и всегда пройдет и через рассеяние, и через минералы, и через магмы и вернется опять в прежнее состояние и когда-нибудь опять попадет в живое вещество. Следовательно, мы видим, что есть какая-то сила на земной поверхности, которая все время заставляет химический элемент переходить из одной формы нахождения в другую, производить работу, совершать известного рода цикл, или круговорот. Процесс этот не останавливается, и мы знаем, что рано или поздно – нередко через многие тысячелетия – какой-нибудь химический элемент, который вышел из любой формы его нахождения, опять вернется в свое прежнее состояние. Это в земной коре неизбежно для всякого химического элемента. Этим законом определяется сразу целая область законностей, на которой строится вся современная геохимия.

Наиболее важно здесь то, что химический элемент, проходя через все формы нахождения, возвращается в прежнее его состояние. Можно считать при его возврате законченной его историю, можно утверждать, что в течение геологического времени химический элемент проходит целый ряд законченных циклов, целый ряд круговых процессов, в которых начальная и конечная стадия совпадают. Этим определяется, что эти процессы подчиняются *законам равновесия* и должны совершаться за счет некоторой внешней энергии.

Изучая круговой процесс химических элементов, мы можем быть убеждены, что пока существует та энергия, которая их поддерживает, и пока существуют те условия, которые мы на Земле наблюдаем непрерывно в течении всего геологического времени, этот процесс будет постоянно совершаться и

далее. *Все без исключения процессы геохимии, которые мы наблюдаем на земном шаре, представляют системы подобного рода циклов.*

Следовательно, можно утверждать, что в геохимии мы не видим для химических элементов какой-нибудь эволюции, никаких изменений, которые вели бы к определенному результату, без возвращения к прежнему состоянию. Наоборот, всюду процесс возвращается назад. А между тем, изучение свойств химических элементов показывает, что мы имеем для них какие-то необратимые процессы, имеющие эволюционный характер, которые не проявляются в геохимии; эти процессы совершаются и на Земле при генезисе некоторых элементов и, очевидно, указывают на недостаточность для понимания истории земных элементов одного изучения выделенных в геохимии четырех форм их нахождения.

Существование круговых процессов определяется и подчиняется законам равновесия. Ими определяется земная кора, которая является продуктом совокупности подобного рода процессов. Понятие о земной коре как проявлении равновесия развивалось, с одной стороны, эмпирическим путем, долгим медленным путем, с XVII по XIX век, вне всякой зависимости от каких бы то ни было обобщений, но, с другой стороны, оно же целиком совпало и могло быть охвачено на наших глазах одним из величайших научных обобщений, которое было сделано во второй половине девятнадцатого столетия гением американского математика Гиббса (Y.-W. Gibbs, 1839–1903). Гиббс в семидесятых годах прошлого столетия (1874–1876) напечатал в законченном виде математическую теорию равновесий неоднородных сред, связал явления, изучаемые в механике, с физическими и химическими процессами и оказал этим путем величайшее влияние на всю нашу современную научную мысль. Всякий из нас находится сейчас под влиянием положенных им основ, и с каждым годом на наших глазах значение этих обобщений увеличивается. Интересно и поучительно вспомнить, что эти обобщения, изложенные в сжатой, но яркой, можно сказать, блестящей логической форме, опубликованные на самых распространенных языках, на английском – правда в мало распространенном издании Коннектикутской Академии – и отчасти на немецком¹, в течении почти двадцати лет оставались без внимания и не оказывали или мало оказывали влияние на человеческую мысль. Я помню до сих пор отлично, как первый раз мне пришлось знакомиться с ними через крупного работника в этой области профессора Лешателье в Париже в конце восьмидесятых годов, через 15 лет после их опубликования. Для меня это было новинкой, а Лешателье был одним из немногих, знавших работы Гиббса, и являлся его талантливым продолжателем. Прошло еще несколько лет, когда труд Гиббса был издан в полном немецком переводе (1892), стал всем доступен и обратил на себя внимание – появился целый ряд его последователей, и идеи Гиббса охватили все наше научное мировоззрение.

Работа, которая велась вне всякого обобщения в геологии, привела к тому же представлению о земной коре, которое вытекает из этого обобщения. Современное учение о земной коре, в котором она складывалась, выразилось постепенно, эмпирическим путем, с целым рядом неправильных отклонений

¹ В виде автореферата в «Repertorium d. liter. Arbeiter aus d. Ged. d. Mathem.» Кенигсбергера и Цейнера в 1879 году.

в сторону. Для научной работы сейчас удобно подвести его под общую схему учения о равновесиях Гиббса. Для этого необходимо считаться с очень немногими данными. Мы должны, во-первых, принимать во внимание *параметры* равновесия, т.е. температуры и давление. Но в области процессов геохимии этих параметров недостаточно; мы должны будем ввести некоторые новые формы, на которых я пока останавливаться не буду. Помимо этих параметров – температуры и давления – необходимо принять во внимание и физическое состояние веществ, слагающих равновесие, т.е. физическое состояние форм нахождения химических элементов, которые строят земную кору. Это будут *фазы тел*, участвующие в равновесии; мы будем отличать этим путем тело в твердом, жидком или газообразном состоянии. И, наконец, в-третьих, мы должны обратить внимание на *компоненты* равновесия – т.е. земной коры – будут ли то химические соединения или какого-нибудь другого рода формы выявления химических элементов.

Оказывается, что исходя из этих данных, можно земную кору разбить на несколько *оболочек*, охватывающих всю нашу планету. Эти оболочки характеризуются геологами как раз теми факторами – параметрами, фазами и компонентами, которые характерны и для неоднородных систем равновесия.

Во-первых, они отличаются по температуре и давлению; будем называть их *термодинамическими оболочками*. В геологии таких оболочек выделено три: верхняя оболочка с обычной температурой и давлением (*кора выветривания*), оболочка промежуточная (*метаморфическая*) и оболочка глубинная (*магматическая*), в которых температура и давление достигает больших величин, в тысячи раз превышают те, которые господствуют на земной поверхности. Мощность оболочек определяется различно и не может быть дана точно; переходы между ними постепенны. Кора выветривания не спускается ниже 1,5 километров, а магматическая – до 10–80 километров от земной поверхности. Трудно сейчас установить, кто ввел эти деления, мысль носилась в воздухе, совершалась коллективная работа, и область одинаковых всем доступных фактов приводила к аналогичным обобщениям. Три имени выдвигаются на фоне многих других, независимо подходивших к тому же обобщению – американца Ван-Хайза (Van Hise), немца-австрийца Бекке (W. Беске) и русского И.Д. Лукашевича. Все они, между прочим, для промежуточной метаморфической оболочки различали ее верхние и нижние части.

Я буду в дальнейшем изложении для обозначения всех химических элементов, исходящих из этих оболочек, пользоваться понятиями, введенными в науку для воды и газов одним из крупнейших геологов XIX столетия австрийцем Э. Зюссом (E. Suess, 1831–1910). По его номенклатуре *вадозными* будут называться тела (элементы, минералы и т.п.), происходящие из верхней термодинамической оболочки, *фреатическими* – из средней и *ювенильными* – из нижней, самой глубокой.

Помимо термодинамических оболочек, в которых ярко выражены свойства параметров системы равновесий, геологи издавна различают *фазовые земные оболочки*, отвечающих разным физическим состояниям составляющего земную кору вещества. Из них *атмосфера* газовая оболочка – выделена уже издавна и в своем значении вошла в научное состояние в XVII столетии. Жидкая и твердая проникла в наше научное понимание позже. Название *гидросфера* (для океанов) и *литосфера* (для суши) были даны Э. Зюс-

сом, который выдвинул и их характер как оболочек. Новые работы (Вегенера [Wegener, 1880–1930] и других) заставляют нас различать две геохимические разные области газовой оболочки – верхнюю *стратосферу* и нижнюю *тропосферу*. В верхней оболочке мы встречаемся со столь разреженным газом, что свойства его резко отличаются от газообразного состояния атмосферы. Это – область рассеяния элементов. Отдельные атомы, едва ли молекулы, не сталкиваясь друг с другом, дают здесь проявление той лучистой материи, как ее назвал Крукс (W. Crookes, 1832–1916), которая играет огромную роль в геохимических явлениях.

Наконец, возможно и деление оболочек и по компонентам, различие нескольких *химических оболочек*. Явление это выражено довольно ярко в преобладании в каждой оболочке немногих химических элементов (N и отчасти O и H для атмосферы, O, и отчасти H, Na, Cl, для гидросферы, O, Si и отчасти Al, Fe, Mg, Ca, Na, K для литосферы). Но химические оболочки не вошли в сознание геологов, и мы с ними и их значением встречаемся главным образом при изучении геохимии.

Круговые процессы в истории химических элементов связаны не только с формами их нахождения, но и с оболочками земной коры. Мы наблюдаем их и при переходе химического элемента из одной формы нахождения в другую, и при переходе из одной земной оболочки в другую. Проследивая какой-нибудь химический элемент в оболочках, мы знаем, что круговой процесс будет наблюдаться для него и в пределах разных оболочек одного рода, например, в термодинамических при переходе в кору выветривания из метаморфической или магматической оболочек или обратно; это будет выражаться переходом элемента из вадозных в фреатические, ювенильные минералы и обратно. Но такой же процесс будет наблюдаться и в пределах одной оболочки, например термодинамической – в коре выветривания, с одной стороны при переходе химического элемента из гидросферы в атмосферу или литосферу или обратно, т.е. при переходе элемента из одной фазовой оболочки в другую. Но в той же коре выветривания круговые процессы могут изучаться и по формам нахождения элемента при переходе его из живого вещества в вадозные минералы.

Эти разнообразные круговые процессы наиболее изучены сейчас для земной поверхности – для коры выветривания и верхней части метаморфической оболочки. И здесь как раз ярко сказывается влияние фактора, выдвинутого геологами, но нового в системе неоднородных равновесий Гиббса – *живого вещества*. Его влияние во многом аналогично влиянию температуры и давления; живое вещество является могучим источником энергии для химических процессов, и в целом ряде явлений равновесия должно рассматриваться как новый параметр, меняющий и определяющий ход процесса. И прав был Э. Зюсс, выделивший эту оболочку, как *биосферу*.

Как мы видели и раньше для других представлений, и для представлений о круговых процессах очень трудно выяснить генезис идеи, дать имена тех лиц, которые впервые выявили эту черту строения нашей планеты. Несомненно, раньше всего это было выяснено, как мы видели (лекция I), для атмосферы и гидросферы. Корни представлений идут здесь к концу XVIII столетия, к Лавуазье, Пристлею, Принглю. Затем уже в девятнадцатом столетии Ж. Дюма, Буссенго, Ю. Либих развили эту мысль и в ряде данных дали

нам представление о круговороте в коре выветривания, в живом веществе фосфора, азота и серы. В шестидесятых годах один из своеобразных химиков, шедший в науке совершенно оригинальным путем, с именем которого нам всем постоянно приходится сталкиваться до сих пор, точный аналитик, аптекарь и профессор фармацеи – Ф. Мор (F. Mohr, 1806–1879) – для многих элементов указал на существование круговых процессов в целом ряде явлений, не связанных с живым веществом. Ф. Мор был непутист, и его идеи в геологии далеки от современных, но основные его черты геохимических представлений удержались в науке, несмотря на чуждую нам теоретическую его аргументацию.

Третья область, которая сейчас выявляется в геохимии, представляет область явлений *парагенезиса химических элементов*, т.е. тех закономерностей, которые связаны с совместным нахождением элементов, причем мы должны изучать химические элементы, очевидно, в разных формах их нахождения и в разных оболочках, в которых они наблюдаются. При таком изучении чисто эмпирически заметили, что элементы встречаются совместно не случайно – одни постоянно наблюдаются вместе, другие никогда вместе не находятся. Парагенезис имеет очень давнюю историю и представляет в начальной своей форме не что иное, как научное обобщение того, что было замечено в рудном деле. Продолжая традицию шведов (см. первую лекцию) и через Генкеля (J.F. Henkel, 1679–1744) наиболее ярко выразил это профессор Фрейбергской горной школы в Саксонии, своеобразный и глубокий исследователь минералов И. Брейтгаупт (I. Breithaupt, 1791–1869). Он выдвинул значения парагенезиса для рудных изысканий и указал на любопытное соотношение такого парагенезиса (например, Ag и Co, Pb и Zn и т.д.). То же самое, но в гораздо более яркой форме, было высказано Эли-де-Бомоном (J. Elie de Beaumont, 1798–1874), который прочно связал эти процессы с процессами, происходящими в магмах. Главные мемуары Эли-де-Бомона были напечатаны в 1844 году, но они долгое время не обращали на себя внимание, и только на наших глазах мы видим, как постепенно его достижения все более и более захватывают научную мысль. Этот парагенезис можно назвать *магматическим парагенезисом*, потому что наблюдаемые в нем совместно элементы являются так или иначе тесно связанными с процессами, идущими в магмах, элементами ювенильными. Э. Зюсс связал с этим парагенезисом и элементы ювенильных минеральных источников. К нему же должны быть отнесены и элементы пегматитовых жил, где мы, например, имеем два таких резко отличных парагенетических ряда:

I. Cs, Rb, Li, Be, F.

II. Cs¹, U, Th, Nb, Ta.

Уже раньше этого в минералогии стали обращать внимание на совместное нахождение элементов (в составе минералов), не называя этого парагенезисом; но в действительности это было совершенно то же явление. Оно, как мы теперь знаем, ярко выражается в минералах, дало впервые возможность написать их формулы, но, оно же, по-видимому, имеет отражение в живых веществах, хотя в живых веществах оно выражено не столь резко и, к со-

¹ Под Cs подразумеваются все те элементы группы редких земель, которые относятся к цериевой подгруппе. Смотри лекцию IV.

Изоморфные ряды химических элементов в земной коре

1. $\underbrace{\text{Al, Fe, Ce, Mn, Ti, B, [Ce], [Y], V, In}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II}}$ $\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{III}}$	9. $\underbrace{\text{Mg, Mn, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, In, Be?}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II,III}}$
2. $\underbrace{\text{Ba, Ca, Sr, Pb}}_{\text{II,III}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{I}}$	10. $\text{Au, Ag, Hg, } \underbrace{\text{Cu, Pb, Tl}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II,III}}$
3. $\underbrace{\text{Br, I, Cl, F, OH}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{III,II}}$	11. $\underbrace{\text{Pt, Fe, Pd, Ir, Ph, Cu}}_{\text{III}}$
4. $\underbrace{\text{V, P, As, Sb?}}_{\text{I,II?}}$	12. $\underbrace{\text{Os, Ru, Rh, Ir}}_{\text{III}}$
5. $\underbrace{\text{Bi, Sb, As}}_{\text{II,III}}$	13. $\underbrace{\text{Ca, Mg, Mn}}_{\text{I?}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II,III}}$
6. $\underbrace{\text{NH}_4, \text{K, Na, Cs, Rb, Tl, Li, H}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II,III}}$	14. $\underbrace{\text{O, F, OH}}_{\text{III?}}$
7. $\underbrace{\text{W, Mo}}_{\text{II}}$	15. $\underbrace{\text{Co, Fe, Ni}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II}}$
8. $\underbrace{\text{Ge, Sn}}_{\text{II}}$	16. $\underbrace{\text{Si, Ti, Zr, Mn, Th?Sn}}_{\text{II,III}}$
	17. $\underbrace{\text{Nb, Ta}}_{\text{II,III}}$
	18. $\underbrace{\text{S, Se, Te}}_{\text{II,III}}$

Примечание. I – кора выветривания, II – метаморфическая оболочка, III – магматическая оболочка.

жалению, не обращает на себя внимания. Этот парагенезис, который можно назвать *изоморфным парагенезисом*, стал известен задолго до Эли-де-Бомона еще в начале XIX столетия. Работа И.Н. Фукса (J.N. Fuchs. 1774–1856), И. Митчерлиха (E. Mitscherlich, 1794–1863), Г. Роз (Rose, 1798–1873), Г. Топсе (H. Topsoe, 1842–1900), А.Е. Арцруни (1847–1898) и других выяснила со значительной точностью совместное нахождение в природных условиях элементов, способных давать так называемые *изоморфные смеси*. Митчерлих связал эту способность с определенной кристаллической структурой (изоморфизмом) – мы теперь связываем ее с образованием твердых растворов. Изучая состав минералов, мы на каждом шагу сталкиваемся с таким совместным нахождением химических элементов, руководимся им при наших химических анализах. Результаты этих наблюдений сведены в прилагаемой табл. I – *природных изоморфных рядов, отвечающих изоморфному парагенезису*.

Наконец, нам приходится иметь дело и с третьим типом парагенезиса, который опять-таки выяснен эмпирическим путем и до сих пор недостаточно оценен в своем значении – это совместное нахождение тех элементов, которые связаны с живым веществом. При жизни в живом организме химические элементы находятся совместно не случайно, они захватываются организмом вопреки обычным геохимическим процессам, извлекаются из окружающей природы той энергией, которая связана с живым веществом. После смерти организмов продукты их распада – минеральные образования – дают совершенно своеобразный парагенезис элементов, который ничего не имеет общего ни с парагенезисом магматическим, ни с изоморфным. В полученных органогенных минералах находятся совместно, например Fe, C, P, S, Ca и т.д. Такой парагенезис мы будем называть *органогенным парагенезисом*.

Точно также мало обращает на себя внимание, хотя несомненно выявляется во многих случаях, *парагенезис*, который связан с явлением *рассеяния элементов*. Этот парагенезис выяснен для немногих элементов, например, для совместного нахождения Li, Na, Ca, U, Th или Ca, Pb, Zn, Mn и т.п. Он, вероятно, представляет сложное явление, как сложно по своим причинам и рассеяние элемента. Я, может быть, его коснусь, когда буду говорить об явлениях рассеяния.

В XX веке, в конце XIX к этим типам прибавилось два новых типа совместного нахождения химических элементов. Впервые по отношению к земным условиям пытался установить новый парагенезис в восьмидесятых годах оригинальный английский ученый – физик и химик Крукс в выдвинутой им, неправильной, как мы теперь знаем, теории образования элементов редких земель. Это *генетический парагенезис*, в котором наблюдаются вместе химические элементы, которые произошли друг из друга или из общей им первичной материи. Крукс думал этим путем объяснить совместное нахождение группы редких земель – Ce, Y, Yb, Lu, Ho, Er, Tb, Dy, Pr, Nd, Sm, Gd, La, Tm – и наблюдаемых с ними Th и Sc. Объяснение Крукса оказалось неправильным, но, несомненно, оно прошло далеко не бесследно в выяснении истории этой сложной группы простых тел. Эта попытка тесно связана с представлениями о генезисе элементов (и совместном их нахождении) в звездах и туманностях или их образования во время отдаленных космических стадий жизни Земли, которые высказывались Ст. Гентом (T. Sterry Hunt, 1826–1892), Ф. Кларком, Локайром (J.N. Lockyer, 1836–1920), В. Прейером (W. Prayer, 1841–1897). Все эти представления о генетическом парагенезисе химических элементов являлись теоретическими обобщениями, не оказывали серьезного влияния на ход научной мысли, пока открытие радиоактивного распада урана и тория в конце XIX, начале XX столетия не выяснило нам постоянно наблюдаемого в земных условиях генетического парагенезиса этих элементов и элементов, из них образовавшихся (лекция V).

На этом явления земного парагенезиса химических элементов не кончаются. За последние годы начинает выясняться новый *изотопный парагенезис*, когда путем геохимических реакций начинают собираться вместе элементы, химически почти идентичные, так называемые изотопы, с которыми мы встретимся в одной из следующих лекций. В этом парагенезисе мы имеем дело с чрезвычайно тонким проникновением химических элементов друг в друга.

Наконец, последняя область, с которой нам приходится иметь дело, это область той *энергии*, которая вызывает и определяет все явления равновесий и парагенезиса.

Вопрос об источнике этой энергии, как это ни странно, оставался долгое время в значительной степени в стороне от научного исследования и, может быть, наибольшее внимание обращал на себя тот ее источник, существование которого является наименее доказанным.

Мы сейчас наблюдаем в этой области явлений несколько источников энергии. С одной стороны, таким источником является *космическая энергия*, *Солнце*, *солнечный луч*, который, проходя через живые вещества, вносится ими во всякий геохимический круговой процесс, проявляется в истории каждого химического элемента. Это, может быть, наиболее изученная форма энергии на нашей планете. Мы видим, что понимание ее значения постепенно росло, наблюдаем, как постепенно она в сознание человека заменила другие формы энергии, которые раньше предполагались более важными. Так, например, если мы возьмем ближайшую к геохимии и наиболее с этой точки зрения изученную область науки – геофизику, климатологию и метеорологию, то мы увидим, как постепенно в ней выяснялось, что самая главная причина, которая вызывает все огромные и разнообразные процессы погоды, сводится к солнечному лучу, к энергии Солнца. Его тепловая энергия вызывает целый ряд метеорологических процессов на земной поверхности и дает в ней своеобразные круговороты. А между тем сто лет тому назад в науке еще царила уверенность, что теплота Солнца ничтожна по сравнению с другим источником энергии, который думали видеть во *внутренней теплоте Земли*. Лишь постепенно выяснилось полное отсутствие этого источника энергии в наблюдаемых явлениях климата и погоды.

Но эта гипотетическая теплота внутренности Земли царит и по сейчас в самых разнообразных геологических процессах. Мы находимся здесь в области теории, очень бедной точно установленными фактами. Будущее выяснит ее значение. Эта внутренняя теплота Земли представляет остаток от древних космических периодов истории нашей планеты, нам неизвестных.

Третий источник энергии геохимических процессов, который начинает выдвигаться за последнее время – *атомная энергия*, связанная с радиоактивными процессами, является чрезвычайно значительным и, вероятно, выдвинется, в конце концов, на очень видное – может быть, первое – место. Наконец, нам приходится считаться и с тем изменением энергии, которое связано с *силой тяготения*, с механической энергией, с энергией, развиваемой при передвижении земных масс.

В общем, если мы перейдем к энергетическому обхвату геохимических процессов, мы должны признать, что мы находимся в чрезвычайно затруднительном положении – точных данных у нас почти нет, за исключением солнечной энергии. Приходится ожидать дальнейших выяснений, которые будут получаться по мере того, как вырисовывается более ясная картина истории отдельных химических элементов в земной коре.

Вот в общих чертах это та область общих явлений, которую необходимо иметь все время в виду, когда мы переходим к рассмотрению отдельных сторон тех или иных вопросов геохимии. Но прежде, чем перейти к рассмотрению отдельных явлений, необходимо остановиться на выяснении основных

наших знаний о самом объекте, который изучается геохимией, т.е. на *химическом элементе*. Тем более это необходимо сделать теперь, когда представления о химическом элементе с невероятной быстротой и с огромным успехом начинает меняться, разрушая сложившиеся представления и открывая перед нами новые огромные неожиданные горизонты мысли. Я не буду касаться химических элементов вообще – это завлекло бы нас слишком далеко. Я остановлюсь только на тех их свойствах, которые имеют значение с точки зрения геохимии.

Важно выяснить, во-первых, возможное число химических элементов, т.е. количество объектов геохимии. С другой стороны, важно знать возможные формы их проявления на земной поверхности. Затем необходимо иметь общее представление об основных чертах строения химических элементов, тем более, что как раз здесь наблюдается в настоящее время резкое изменение научных воззрений. Для нас в России очень трудно сейчас охватить эти явления. Нам теперь сразу приходится знакомиться с тем, что сделано было за последние четыре года как с готовым и достигнутым. Работа – огромная – сделана без нашего участия. Мы нередко совершенно недоумеваем, встречаясь с новыми и неожиданными для нас понятиями, которые, однако, опираются на точные факты и открывают перед нами такого рода возможности, которые очень многим из нас, еще немного лет назад, казались совершенно невозможными.

Понятие о химическом элементе теряется в глубокой древности, причем мы уже с самого начала можем ясно видеть, что одновременно складывалось два совершенно различных представления, которые иногда назывались одинаковым именем. Эти два процесса можно проследить уже при самых первых зарождениях понятия о химическом элементе, в тех остатках древнегреческой химической литературы, которые дошли до нас от веков, почти за две тысячи лет тому назад. Уже здесь мы встречаем течения, которые представляют из себя корни наших современных воззрений на химический элемент. С одной стороны, в то время уже шла работа теоретической мысли, которая пыталась отойти от конкретного объекта наблюдения и дать образное, отвлеченное представление вроде тех, к которым мы привыкли в наших химических или физических теориях. Таким путем искали основные элементы всей материи, находили их три или четыре, давали им различные названия, нередко сравнивая, но не отождествляя их с тем или иным из реальных объектов наблюдения (серой, ртутью и т.п.). Эти элементы выражали только некоторые свойства реальных тел, и играли огромную роль во всем научном мировоззрении, начиная с эллинистической эпохи. Они прочно внедряли и поддерживали взгляды об однородности, в сущности, той материальной среды, которая в химических процессах являлась для нас чрезвычайно разнородной. Они дошли в этой форме до конца XVIII века, пережитки их наблюдались в XIX столетии.

Наряду с этим шла работа по выработке представления о химическом элементе как конкретном элементе, определенном теле природы, которая стала господствовать в химии со времен Лавуазье, и царила в течение всего XIX столетия. Корни этой работы могут быть найдены в исканиях старых алхимиков-эмпириков и техников, далеких от всяких мистических и теоретических построений. Дело шло о совершенно определенных химических телах. Это

были только частью современные химические элементы: металлы и некоторые горючие тела, оказавшиеся, как сера и уголь, простыми телами. Другие оказались сложными химическими соединениями.

В XVII веке были вырисованы основы современного понятия о химических элементах тем ученым, о котором я упоминал уже в первой лекции, одним из величайших наблюдателей и философов нового времени, своеобразным мыслителем, Робертом Бойлем. Бойль дал представления о химическом элементе, которое оставалось незабываемым в химии в течение всего XIX века.

Наиболее важна для нас сейчас история металлов; она имеет значение, потому что мы здесь имеем некоторую несвязку между нашими представлениями о металлах (их электрических свойствах) и между современными теориями о химических элементах (лекция V). Резкое выделение некоторых химических элементов в виде металлов с их своеобразными свойствами, сказавшимися в явлениях электричества, отражения света и в целом ряде других явлений, заставляет думать, что в их атомном строении должны наблюдаться какие-то особенности, отличающие их от остальных химических элементов. И сейчас в связи с этим ставится в науке вопрос о существовании особого металлического состояния материи.

В течение долгих столетий число металлов – 8 – не менялось. Впервые в конце XVIII – начале XIX веков начали прибавляться новые их представители по сравнению с металлами алхимиков. Это были раньше всего платина и ее металлические спутники. Успехи химии в начале XIX века открыли еще несколько металлов среди элементов, выделенных из их соединений, и Эрман (P. Erman, 1764–1851), а вслед за ним Берцелиус различили среди элементов *металлы, металлоиды и неметаллы*. Однако и до сих пор не может считаться решенным вопрос, является или не является металлическое состояние неразрывно связанным с тем или иным элементом, характеризует его; можно ли, например, получить железо не в форме металла, не есть ли оно особое состояние материи, подобное жидкому или газообразному его состояниям.

Этот вопрос имеет долгую историю. Жидкая ртуть, игравшая также роль в теориях старой химии, долгое время считалась то металлом, то неметаллом. Такое представление существовало до тех пор, пока, наконец, не была получена ртуть в твердом металлическом состоянии. Это в свое время было великим открытием, которое оказало огромное влияние на человеческую мысль. Оно было сделано здесь, в тогдашнем Петербурге, в среде нашей Академии, одним из старых академиков И. Брауном (1712–1768). В конце 1759 года, в торжественном публичном заседании, которое было устроено в Академии наук, И. Браун и М.В. Ломоносов (1711–1765) проделали с ртутью ряд опытов и показали образованному петербургскому обществу того времени впервые замороженную ртуть, в виде светлого металлического шарика. Это открытие вошло в общее сознание, однако, много позже, лишь через десятки лет, когда оно было подтверждено в конце века Кавендишом.

Жидкий металл был получен в виде твердого, выяснилось, что один и тот же элемент может быть в различного рода фазах; в сущности здесь подтвердилось то, что довольно давно достигалось на каждом шагу при плавлении металлов – но этого до тех пор не понимали. В XVIII же веке к этому присоединили открытие газообразных химических элементов – водорода, азо-

та, кислорода, которое было сделано частью одновременно Д. Рутерфордом (D. Rutherford, 1749–1812), Лавуазье, Пристлеем, Шееле и Кавендишем.

Таким образом, в конце XVIII века было достигнуто два положения: 1) что химические элементы проявляются металлически, неметаллически и промежуточно, 2) что физическое состояние химических элементов – жидкое, газообразное, твердое – не является для него характерным. Несомненно стало уже в то время, что при известных условиях температуры и давления всякий химический элемент может перейти в твердое, жидкое или газообразное состояние. Эту мысль мы можем проследить среди целого ряда ученых того времени.

Казалось, элемент химии потерял свое особое в ней положение. Лавуазье в первых своих работах – в своем знаменитом – «*Traité élémentaire de chimie*» (1789) – слово «элемент» выбросил сознательно, считая, что элементов в химии нет, что это есть предрассудок греческих философов, который вреден ходу человеческого мышления. В своей работе он описывает исключительно простые тела, т.е. те, которые не разлагаются при условиях химического опыта. Ими были некоторые, такие как горючие газы, металлы и земли. Последние постепенно разлагались уже в его время на металлы и газы. Такого рода представление было одно время господствующим, но, как мы знаем теперь, не отвечало действительности.

Дальнейшее выяснение понятия элемент было сделано Дальтоном в начале XIX века (J. Dalton, 1766–1844), когда он в основу химии положил представление о том, что каждый химический элемент есть особое химическое тело, построенное из атомов, различных для каждого элемента.

Этим и связью с химическими явлениями атомы Дальтона отличались от атомов древней и новой философии. Характерным свойством каждого химического элемента, а следовательно и атома, Дальтон считал особый коэффициент, связанный с тяготением, названный им атомным весом. Очень быстро им и современными ему химиками, среди которых на первом месте стоят работы Берцелиуса и Пруста (J.B. Proust, 1765–1826), были получены точные данные об атомных весах.

В тесной связи с теорией Дальтона один из английских химиков, его современник, немного моложе его, выдвинул гипотезу, которая в наши дни получила огромное значение и которая заслуживает сейчас особого упоминания, потому что, нужно признать, что к этому химику относились в течение всего столетия, которое прошло после его работы, несправедливо. Это была теория Проута (W. Prout, 1786–1850). В 1815 году Проут опубликовал сперва анонимно – впрочем он не скрывал своего авторства – гипотезу о том, что по-видимому, все химические элементы, которые тогда были изучены, состоят из одного и того же вещества, из водорода. Это было как бы возвращение в новой форме к идеям древних.

Проут основывался на атомных весах, указывая на их правильность, и определенно считал, что отклонение их величин от их чисел при сравнении с атомом водорода не отвечает реальности. Гипотеза Проута обратила внимание, вызвала многочисленные возражения, но в жизнь не вошла. Огромное большинство химиков считало идеи Проута ошибочными, и лишь немногие указывали, что факты не опровергают его гипотезы, а наоборот, подтверждают, что в его гипотезе есть по крайней мере, большое зерно истины. Сей-

час время оправдало Проута. Его оценка в науке сейчас не отвечает ни реальному содержанию его учения, ни значительности его личности. Нередко писали и пишут, что он, врач по профессии, является простым любителем, плохим химиком, а между тем, это был точный работник, очень много экспериментально работавший по химии, вдумчивый наблюдатель, трудившийся всю жизнь, который никакими фантастическими гипотезами не занимался. И только теперь, через 70 лет после его смерти приходится воздавать Проуту должное. Правда, его мысли никогда не забывались, и отдельные химики всегда признавали его заслуги. Ж.Б. Дюма, позже Мариньяк (Т.В. Marignac), один из точнейших экспериментаторов химиков, всегда указывали, что Проут был прав, но это были немногие единицы, правильнее оценивавшие состояние знаний, чем другие.

Любопытно, что время не только оправдало Проута, но и Дальтона. Еще недавно (многие из нас это помнят – пришлось пережить в конце девятнадцатого века – в начале двадцатого) критическое отношение к учению об атомах. Многим казалось, что теория Дальтона неправильна. Целый ряд крупнейших ученых с Оствальдом во главе являлись сторонниками динамического представления о материи и отвергали атомистическую гипотезу. Лишь в последнее время в связи с открытиями в радиоактивности и благодаря изучению физических свойств газов мы впервые конкретно поняли, что атомы являются реальностью, сложным телом, которое мы можем точно и подробно исследовать, а не только идеальным созданием нашего разума.

В этой области мы теперь можем и должны идти далее. Я вернусь еще к Проуту, но сейчас хочу отметить, что вместе с теорией Дальтона в начале девятнадцатого столетия, благодаря Проуту, вошло в науку представление о том, что химические атомы являются сложными и в следствии этого приходится подумать о новой стороне явления – о тех первичных единицах, вроде водорода, которые составляют общую сущность всех химических элементов.

Одновременно с движением мысли, созданном Дальтоном и Проутом в первой половине XIX века, огромное значение в учении о химических элементах получили явления *полиморфизма*. В 1812 году Митчерлих открыл полиморфизм химического элемента – серы; он нашел легкие способы получения его в виде желтых и красных кристаллов с резко отличной кристаллической формой и физическими свойствами. Правда, еще раньше были известны совершенно различные формы углерода – алмаз и графит, – но их получение было вне воли человека и они не возбуждали общего вопроса, ибо долго еще не было уверенности в тождественности их состава. Мало по малу скопился точный материал, связанный с изучением различных полиморфных тел, который, в конце концов, указал нам на то, что полиморфные различия являются различным твердым физическим состоянием материи, аналогами ее жидкому и газообразному состояниям.

Полное приложение этого представления к полиморфным различиям простых тел химии возбуждало сомнение и вызывало стремление выделить полиморфизм химических элементов в особое явление *аллотропии* (Берцелиус, 1841). Аллотропия проявлялась в способности одного и того же химического элемента давать различия с различными свойствами, причем она далеко не всегда могла быть объяснена полиморфизмом, так как проявлялась в жидком и газообразном, а не только твердом состоянии, какому отвечает полимор-

физм. В аллотропии думали видеть не только проявление физических, но и химических свойств элемента. Иногда оно оказывалась связанной с величиной молекулы (полимерией), но и полимерия не являлась простым явлением, а нередко связана с химическими изменениями элемента, как это видно на примере озона и кислорода. Открытие жидких разностей, например, жидких разностей серы, иногда одновременно существующих, представляет еще более сложное явление того же порядка.

Несомненно, в аллотропии мы имеем сложное явление, которое все еще не получило до сих пор объяснения. Только теперь при открытии изотопов мы начинаем разбираться в аллотропических явлениях, останавливавших и смущавших старых исследователей. Как бы то ни было, мы имеем сейчас множество наблюдений, которые показывают, что химические элементы, полученные различным путем, меняются до известной степени в своих физических и химических свойствах. В конце XIX века один из крупнейших французских химиков, работавший много в области неорганической химии – Дитт – собрал огромное количество фактов, которые доказали – вопреки господствующим взглядам – изменчивость свойств не только чистых химических элементов, но и их соединений в зависимости от условий их получения, т.е. в связи с их прежней историей. Из его опытов вытекало, что аллотропия проявлялась и в соединениях элементов. Эти работы Дитта, мало в свое время обративших на себя внимание, являются для нас сейчас чрезвычайно ценным материалом, потому что они дают огромный готовый эмпирический запас знаний, ждущий выяснения в новой, сейчас создаваемой, химии атома.

В этих явлениях, в явлениях аллотропии мы подходим к основному для геохимии вопросу о количестве возможных химических элементов в земной коре и о их строении. Ответ на этот вопрос дало величайшее химическое обобщение нашего времени, периодическая система Д.И. Менделеева, к рассмотрению которой я перейду в следующей лекции.

ЛЕКЦИЯ III

(6 июня 1921 г.)

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Элементы редких земель.

Мозли и атомное число.

Количество возможных химических элементов.

Понятие об изотопах.

Распространение химических элементов с четным атомным числом

Для геохимии основное значение имеет выяснение количества возможных химических элементов, которые являются объектом ее изучения, а также связи между их строением и теми их свойствами, которые проявляются в разнообразнейших геохимических процессах. Все это мы можем сделать благодаря глубокому обобщению эмпирического характера, которое было дано здесь в Петрограде в 1869 году, даже, вероятно, несколько раньше, Д.И. Менделеевым. Я, конечно, не буду касаться всех сторон периодической системы,

которая требует для своего изложения, особенно в настоящее время, целого цикла лекций, и коснусь только тех, которые необходимы для того, чтобы разобратся в истории химических элементов в земной коре.

В этом обобщении, в периодической системе Менделеева, мы имеем поразительную картину такого эмпирического обобщения, которое выдержало в течении почти 50 лет пробу всех изменений, которые произошли в наших научных представлениях, причем странным образом все основные принципы, которые были положены в основу ее творцом, оказались не отвечающими действительности, точному пониманию фактов, а между тем все выводы и все точные данные и указания системы почти незыблемо сохранились, несмотря на многочисленные попытки дать другого рода объяснения или другого рода выражения наблюдаемым правильностям. Больше того – когда перед нами открываются более глубокие стороны, лежащие в основе периодической системы элементов, оказывается, что она и для них, неизвестных ее автору, целиком и без всяких изменений остается в той форме ее, которая была дана в 1869 году Д.И. Менделеевым. Мы здесь видим необычайно яркую в истории науки картину того, как эмпирическое обобщение является гораздо более глубоким и более содержательным, чем все теоретические объяснения, которые давались ему – его толковали – в течение десятков лет. И когда строил свою систему Менделеев, он в действительности выразил в ней то самое обобщение, которое теперь начинает раскрываться нам во всем его значении, а не то, какое он думал.

Как мы знаем, и здесь, как при ходе всех без исключения исторических событий, мы можем проследить и видеть теперь, что данное обобщение подготовлялось долгой и продолжительной историей. Это выражается в том, что к некоторым частям этого обобщения уже подходили отдельные исследователи за долгие годы до Менделеева. Уже более 100 лет тому назад впервые в 1817 году выдающийся немецкий химик и минералог Деберейнер (J. Debereiner, 1750–1849) дал впервые попытку исходного для ее обобщения, указав на периодически повторяющуюся связь между соединениями некоторых химических элементов (триады Cl, Br, I или Ca, Ba, Sr и т.д.). Это наблюдение Деберейнера занимало несколько раз внимание исследователей, к нему подходили и другие работники, делали из него новые выводы, но только в 1860-х годах, за несколько лет до Менделеева, мысль дошла до более глубоких обобщений. Как видно, одна и та же мысль бродила в умах ученых. Шанкуртуа (B. de Chancourtois, 1819–1886) и Ньюландс (I. Newlands) подошли особенно близко к тому обобщению, которое было сделано Менделеевым, и, наконец, после него хронологически, но независимо от него Л. Мейер (L. Meyer, 1830–1895) почти одновременно подошел к тем же самым закономерностям. Но из всех этих обобщений и форм, которые придавали связи между химическими элементами, остается все-таки, как монумент, незыблемым то выражение закономерностей, которое было сделано Менделеевым.

Особенно бросается в глаза при дальнейшем ходе исторического развития наших знаний в этой области то, что три положения, которые Д.И. Менделеев вывел из своих выводов и которые, в сущности говоря, несомненно руководили им в построении его системы, не оправдались в строгом своем понимании. И сам Менделеев при построении системы бессознательно отступал от них, вероятно, благодаря тем огромным эмпирическим знаниям, превышающим,

Периодическая система элементов*

	Группа 0	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII
H 1,008	1 He 4,00	2 Li 6,94	3 Be 9,1	4 B 11,0	5 C 12,0	6 N 14,0	7 O 16,0	8 F 19,0	
Ne 20,2	10 Na 23,0	11 Mg 24,32	12 Al 27,1	13 Si 28,3	14 P 31,04	15 S 32,06	16 Cl 35,56	17	
Ar 39,88	18 K 39,10	19 Ca 40,0	20 Sc 44,1	21 Ti 48,1	22 V 51,0	23 Cr 52,0	24 Mn 54,93	25 Fe 55,84	26 Co 58,97
		29 Zn 63,57	30 Ga 69,9	31 Ge 72,5	32 As 74,96	33 Se 79,2	34 Br 79,92	35	
Kr 82,9	36 Rb 85,5	37 Sr 87,6	38 Y 88,7	39 Zr 90,6	40 Nb 93,5	41 Mo 96,0	42 Ru 101,7	43 Rh 102,9	44 Rh 106,7
	Ag 107,88	47 Cd 112,4	48 In 114,8	49 Sn 118,7	50 Sb 120,2	51 Te 127,3	52 I 128,92	53	
Xe 130,2	54 Cs 132,8	55 Ba 137,4	56 La 139,0	57 Ce 140,25	58 Pr 140,9	59 Nd 144,3	60	61	
	Sm 150,4	62 Eu 152	63 Gd 157,3	64 Tb 159,2	65 Dy 162,5	66 Ho 163,5	67 Er 167,7	68	
	Tm 169,4	69 Yb 173,5	70 Lu 175	71 Ct 175	72 Ta (178)	73 W 181,5	74 Os 184,0	75 Pt 190,9	76 Ir 193,1
	Au 197,2	79 Hg 200,6	80 Tl 204,0	81 Pb 207,2	82 Bi 209,0	83 Po (210)	84	85	
Rn 222	86 --	87 Ra 226	88 Ac (226)	89 Th 232,4	90 Pa 238,2	91 U (238)	92	93	94

* В основу приняты атомные веса международных, исправленные кое-где соглашением швейцарских химиков.

по сути, его логическую мысль, каким обладает всякий исследователь, который касается и охватывает огромную область фактов. Менделеев же при построении системы пользовался безграничной массой вековых наблюдений неорганической химии, которыми он владел исключительным образом.

Первое положение заключалось в том, что химические и физические свойства элементов меняются не прямо пропорционально увеличению атомного веса, а периодически, т.е. что через известное количество элементов, расположенных по атомному весу, эти свойства повторяются приблизительно в одинаковом порядке. Грубо говоря, изменение атомного веса может быть выражено по прямой линии, а их свойства – химические и физические – волнообразной. Второе – то, что химические элементы должны быть расположены строго пропорционально своему атомному весу. И, наконец, третье, что каждому химическому элементу, характеризующемуся своими химическими свойствами, соответствует совершенно определенный атомный вес, или в каждом месте периодической системы может находиться только один элемент.

Вот три положения, которые, как-будто, теоретически обосновали периодическую систему Менделеева. И однако, ход событий все их изменил, между тем, как сама система осталась неизменной. На этом нам сейчас и необходимо несколько остановиться.

Первое положение о периодическом изменении свойств элементов по отношению к атомному весу встретило уже при самом распределении химических элементов в системе большие затруднения. Нельзя закрывать глаза на то, что в целом ряде случаев мы подобной периодичности не видим и во всяком случае были элементы, которые стояли или совершенно особняком, или не давали возможности резко выявить подобного рода законности. Попытка объяснить такое несовпадение, которые делались, малой изученностью этих элементов, оказались, в конце концов, напрасными.

Пользуясь обычно периодической системой в наших работах, мы уже свыклись с таким положением этих элементов, не смотрим на них, как на исключение, но оно станет совершенно ясным, если всмотреться в таблицу критически. В той форме, в которой она дана здесь (табл. II), это еще резче бросается в глаза. Здесь она дана в такой форме, которая не считается с этим признаком, но удобно выражает, как увидим, другие свойства химических элементов. Замечу, что даже придавая ей какую-нибудь другую форму, порядок следования элементов во всяком случае должен остаться тот, который указан в табл. II.

Прежде всего возбуждает сомнение положение водорода, элемента, как мы знаем, вообще исключительного, который помещается сперва в первом ряду, так как Менделеев признавал одно время его металлический характер, потом должен был признать, что этого нет, и водород получил новое место. Водород помещен отдельно, и этим самым он поставлен вне области периодического изменения свойств элементов. При критическом рассмотрении таблицы возбуждает недоумение с этой точки зрения положение некоторых легких элементов, как например бора и натрия, но особенно более тяжелых, как медь, серебро, золото, ртуть, свинец, не говоря уже о тех явлениях, которые наблюдаются для VII группы химических элементов.

Мы знаем теперь, как увидим дальше, что переместить в таблице эти элементы мы не можем; они поставлены правильно. И эта правильность отвечает периодичности некоторых их, разных для разных элементов, свойств. Поэтому проще всего, да и необходимо, считаться с фактом и признать, что периодичность выражена не так резко, как принимал Менделеев, а выражается резко лишь в некоторых случаях. Задачей научного исследования является изучение причин такого неполного ее выражения.

Но есть элементы, для которых отклонение от этой законности еще резче. Такова группа благородных газов. Их помещают в нулевую группу или иногда в IX. Благородные газы не могут подойти к этой законности уже потому, что в них никаких в сущности химических свойств мы до сих пор не знаем, а физические свойства изучены только для газообразных состояний.

Со всеми этими отклонениями можно было бы примериться, усложняя систему, можно было бы как-нибудь разобраться в противоречиях, на время их сгладить. Но есть группа химических элементов, которая имеет большое значение для геохимических процессов, и с которой ничего нельзя сделать этим путем. Это группа так называемых редких земель. Сюда относится 16 химических элементов, металлов (известно 15). В земной коре их соединения трудно делимы, представляют из себя, как выразился Крукс, «туманность химических элементов». В периодической таблице, мною принятой, один элемент помещен отдельно, иттрий, а начиная от лантана и кончая кельтием, следовательно от 57-го до 72-го места ее, они идут все вместе, причем элемент 61-й, нам до сих пор неизвестный, должен быть отнесен к этой же группе. Эта группа 16 химических элементов является той, которую никаким способом при всяких попытках распределить ее в рамках периодической системы, на основании периодического изменения в свойствах, до сих пор никому не удавалось, и едва ли, насколько мы можем теперь судить, это вообще достижимо. Гораздо правильнее считаться с фактами и допустить, что для этой группы простых тел химии указанная периодичность отсутствует. Тем более, что в настоящее время история всех химических элементов раскрывается нам с достаточной ясностью и едва ли можно ждать открытия такого рода периодичности свойств химических элементов, которая позволила бы нам распределить их как-нибудь иначе.

Это не было известно в 1869 году, когда строил свою систему Менделеев, когда близость химических свойств этих металлов не позволяла их различения. Ко времени открытия Менделеева из них, в сущности, были хорошо известны только – иттрий, церий и лантан, причем надо отметить, что все эти три элемента, которые и поместил в свою таблицу Менделеев, оставались с тех пор совершенно незы...

Это приблизительно число, отвечающее весу углерода (около 0,5%). Очень может быть оно несколько больше и доходит до 0,4%, потому что по мере увеличения нашего знания, количество их оказывается все большим. Очевидно, с точки зрения химических реакций Земли такая группа элементов вовсе не может считаться редкой группой. Название это не отвечает действительности, а связано с историческим ходом их изучения.

Природные соединения этих элементов с точки зрения условий его нахождения и по своим физическим свойствам представляют среди минералов необычайный интерес, и их изучение привело к крупным обобщениям в мине-

ралогии и в химии. Уже по своему наружному виду эти тела резко бросаются в глаза. Это все тела тяжелые, черные или бурые, с характерным смолистым, жирным блеском. Минералог легко отличает их от других минералов, но их морфологические признаки недостаточны для отличия их друг от друга; между отдельными телами их группы разобраться чрезвычайно затруднительно. И их изучение является не только химически, но и минералогически одной из труднейших проблем современной науки. В конце концов, оказалось возможным в них разобраться только благодаря современным трудам минералогов, химиков и физиков.

Природные их соединения, минералы находятся в заметных количествах в немногих и определенных местах земной коры и с минералогической точки зрения могут быть названы «редкими», особенно могли ими считаться 100 лет тому назад. Очевидно, и открываемые в них новые тела – химические элементы – должны были казаться редкими.

Чрезвычайно характерно было, что все известные 15 элементов в природе всегда встречаются вместе – образуют один парагенетический ряд, и их соединения обладают очень схожими свойствами. Их окислы оказались все принадлежащими к тем химическим телам, которые в конце XVII века были выделены в группу так называемых земель.

Первый сюда вносящийся элемент – иттрий – был открыт в 1794 году. В это самое время только что входило в общее признание новая химия и еще были сильны сторонники старого химического мировоззрения (с флогистонном). Кроме того в это время химические элементы в нашем современном представлении не являлись господствующими, а химия останавливалась в своем разложении соединений на тела, которые относятся к металлам, газам, горючим элементам вроде серы или углерода, щелочам и, наконец, землям. Земли определялись исключительно отрицательными признаками. Земли это были такого рода тела, которые не плавилась в плавильной печи, не растворялись в нескольких объемах воды, были хрупки, не разлагались химически на составные части, не были горючи, не обладали металлическим блеском, имели землистый вид. Таких земель было известно в то время немного. Это были: кремнезем, глинозем, окиси кальция, магния, бария, и, думали в то время, что есть окись стронция. Отвечающие им элементы выделены еще не были. Когда в 1794 году была открыта, тоже с теми же отрицательными признаками, не разлагавшаяся при обычной работе химии, иттровая окись, она была отнесена к этой же группе земель. Иттровая земля, вначале из гадолинита, была выделена в смеси с окисью бериллия, отделенной от нее только через несколько лет (1797) Экебергом (А. Ekeberg, 1767–1813), который впервые добыл чистую окись иттрия. В отличие от старых земель эти новые были названы «редкими землями» и только значительно позже, уже в конце XIX века, были выделены их металлы.

В природе эти элементы встречаются вместе. Однако они довольно резко распадаются во всех минералах, с которыми нам придется дальше иметь дело, на две группы; в одной преобладает иттрий, в другой церий. Чрезвычайно характерно, что для редких земель известны только ювенильные и фреатические минералы. Нет ни одного минерала, который был бы вадозным, т.е. образовался на земной поверхности и включал бы эти элементы. Все это – тела, или выделенные при высоких температурах из расплавленной магмы,

или образовавшихся под значительным давлением, так что термодинамические условия их нахождения резко отличны от нас окружающих. Дальнейшая их история на земной поверхности является для нас загадочной, так как их ювенильные и фреатические минералы разлагаются и элементы редких земель должны куда-то уходить в биосфере – в живое вещество, где мы их почти не знаем – или в рассеяния.

Это разделение на группы идет так, что образуется два ряда минералов – цериевый минерал и иттриевый, причем в одном преобладает иттрий, в другом церий, но оба металла находятся – только в меньших количествах – во всех минералах; например, мы имеем ксенотим – иттривый фосфат (главным образом YPO_4) и монацит – церовый фосфат (главным образом CePO_4), но и в ксенотиме есть церий, в монаците – иттрий. Известно 2–3 минерала, в которых преобладает лантан¹, но это не меняет общей картины. Оказалось, что такое разделение шло и дальше – в церовых минералах преобладали или находились одни элементы этой группы, в иттривых другие. Все элементы группы были разделены этим чисто наблюдательным путем на две группы – церовую (Ce) и иттривую (Y).

Долгое время и лабораторным путем удавалось только отделить (Ce) от (Y), причем отделение это шло не до конца и оставалось всегда некоторое количество элементов другой подгруппы в химически выделенных частях. Никаких серьезных успехов химия элементов редких земель не давала до тех пор, пока не удалось выделить третьей группы промежуточных тел, которые все время примешивались и к одной и к другой и мешали работе. Это тербиевая группа химических элементов (Tb). Это было сделано в 1870–1880 годах Мариньяком и Лекок де Буабодраном, и только после этого постепенно было найдено и выделено еще несколько новых химических элементов прежде всего гольмий (Ho). Деление на эти три группы чисто эмпирическое, разделения основаны на довольно мелких признаках, на том, что некоторые группы солей различно растворяются, имеют одинаковое количество молекул кристаллизационной воды и т.п. Пользуясь этими мелкими отличиями путем колоссальных трудов и работы, длящейся годами, удалось частично разделять соединения этих элементов и выделять некоторые их количества в чистом виде.

В конце концов, получаются следующие три группы этих элементов (табл. IV).

Из этой таблицы ясна связь с атомным весом. Элементы занимают совершенно определенные места по атомному весу от более легкой церовой до более тяжелой иттривой группы и между ними ни один элемент не дает исключения, начиная с атомного веса лантана – 139,0 и до 178,0 – кельтия.

Единственное исключение составляет иттрий, у которого атомный вес резко отличен 88,7. Это – элемент, который, однако, в природе всегда встречается вместе с другими элементами редких земель, но совершенно правильно был поставлен Менделеевым в его таблице совершенно от них отдельно.

Из истории изучения этих элементов мы знаем, что в эту группу были включены в начале еще два химических элемента, которые позже были из

¹ Редкие фторокарбонаты – бастнезит, каштымит и т.п.

Таблица IV

Группа церия (Ce)		Группа тербия (Tb)		Группа иттрия (Y)	
La	139,0	Eu	152,0	Y	88,7
Ce	140,25	Gd	157,3	Dy	162,5
Pr	140,9	Tb	159,2	Ho	163,5
Nd	144,3			Er	167,7
Sm	150,4			Yb	173,5
				Lu	175,0
				Ct	178,0?

нее исключены; это были легкий скандий и тяжелый торий, в природе обычно находящиеся вместе с ними в одном и том же минерале. Очень может быть, что дальнейшее изучение иттрия покажет, что он так же, как и скандий, напрасно был присоединен к элементам редких земель, тем более, что история иттрия показывает, что во многом у него есть сходство со скандием и что в целом ряде случаев были найдены скандиевые соединения, которые включают скандий, иттрий и немного эрбия (тортвейтит) и есть иттриевые соединения, которые чрезвычайно богаты иттрием, а не другими элементами иттриевой группы. В таком случае мы имели бы совершенно непрерывный ряд химических элементов по атомному весу, который шел бы от лантана (139,0) до кельтия и представлял бы такую группу химических элементов, которые всегда вместе находятся в земной коре и рядом расположены в периодической системе.

Теперь, благодаря работам последних шести – семи лет, можно говорить о картине элементов редких земель как об окончательной, потому что за исключением кельтия (отчасти лютеция) из соединений всех остальных химических элементы получены в чистом состоянии, и свойства их изучены достаточно. К сожалению, мы не можем этого сказать об их аналитической химии. Анализа природных их соединений мы делать до сих пор не умеем. Мы можем отделить некоторые группы этих химических элементов друг от друга, разбить (Ce) и (Y), выделить при анализе из них в чистом виде церий, лантан, эрбий, иттрий, но вообще для всех 15 элементов освободиться при анализе от примеси другого близкого элемента и получить чистую окись мы не можем. При анализе мы разделяем 15 элементов на пять – шесть групп и на этом останавливаемся. Для приготовления их соединений в чистом виде употребляют многочисленные кристаллизации и большие их количества, работая иногда в течение нескольких лет, при этом является возможность отделить элементы друг от друга, беря определенные порции кристаллизации. В конце концов, за последние годы получены в чистом виде соединения всех элементов, кроме кельтия, химические их свойства изучены, и ясно, что едва ли можно надеяться распределить их по периодически меняющимся в связи с атомным весом химическим признакам; и это несмотря на то, что до сих пор многое в этой области является неясным. Так, неясно положение их кислородных соединений. Менделеев, как я уже указал, для помещения иттрия, церия и лантана в периодическую систему изменил формулу их окисей, допустил, что эти окиси отвечают окисям полуторного типа, окиси алюминия, а не окиси кальция, как это считали, с которой к тому же окись лантана име-

ет много общего. Это является теперь общепринятым, но все же целый ряд исследователей до самого последнего времени не мирился с этим, например Г.Н. Вырубов (1843–1913), который много работал над этими телами, изучая их химию и свойства. Он стоял за старую форму, делающую невозможным помещение в таблице и тех элементов этой группы, которые нашли в ней место уже в 1869 году. Нельзя не отметить, что рассматривая нахождение этих тел в природе, мы видим, что они тоже не отвечают вполне свойствам полупроводниковых окислов. Несомненно, в природе ряд этих элементов в минералах являются спутниками кальция, и в то же время есть искусственно полученные соли Ce, La, Er и т.д., которые легко дают изоморфные смеси с солями кальция, помимо таких же смесей с солями изоморфного ряда алюминия. Все это указывает на какого-то рода сложность в этих телах, которая, не противореча аналогичности формулы их окислов с окисью алюминия, в то же время не позволяет придавать этим окисям то значение, какое они имеют при классификации Менделеева для других элементов.

К 1913–1914 годам выяснились в общем химические элементы, которые принадлежат к этому ряду. Казалось – из химических соображений – что есть еще один или два химических элемента и ряд их замкнется, причем свободных мест в периодической системе, если придерживаться ее основания, для них не было. Пытались всячески их поместить, но неудачно. Вопрос окончательно был решен в 1914 году, когда выяснилось, что таких элементов всего 16, и что распределение, которое было дано Менделеевым иттрию, лантану, церию, празеодимию, правильно и совершенно точно, и что остальные элементы должны помещаться рядом друг за другом в порядке их атомного веса. Это было выяснено в 1914 году молодым английским ученым Д. Мозли (D. Moseley, 1881–1915), который на следующий же год, до окончательной обработки своего открытия, был убит под Дарданеллами. Ему было 30 с небольшим лет. И совершенно правильно вспоминает один из крупных работников в области газов и редких земель, профессор Лепап (1919), что эта смерть является одним из величайших несчастий этой войны, потому что погиб в самом расцвете сил талантливый человек. Едва ли в какой-нибудь другой области явлений до такой степени ясно видно значение человеческой индивидуальности, как в росте человеческого мышления. В истории науки мы постоянно встречаем случаи, когда ранняя смерть, как мы теперь видим, останавливала дальнейший ход работы человеческой мысли – в крупном и мелком – на несколько десятков лет и больше. Невольно вспоминается другой английский ученый Гаскойньо (W. Gascoigne, 1621–1644), который погиб во время междоусобной войны и революции XVIII века молодым и в полном расцвете сил, и лишь через 40 лет после него были сделаны известные уже ему крупнейшие изменения в устройстве телескопа и приборов для наблюдения звезд, которые послужили в XVIII веке началом современной звездной астрономии. Движение мысли задержалось на десятки лет. Это увидели потомки. Мы, современники, не знаем, не случилось ли со смертью Мозли сейчас чего-нибудь подобного, тем более, что обобщения, которые он сделал, как мы видим теперь, основаны на данных, которые являются эмпирическими, интуитивными и основаны на теоретически неправильных предположениях о строении атомов. Человеческая личность – в ее лучших представителях – является самым драгоценным созданием природы, и гибель таких людей, как Мозли, вели-

чайшим, не оправдываемым преступлением и безумием. Мозли исследовал спектры рентгеновских лучей, причем оказалось, что эти спектры отличаются чрезвычайной простотой и одинаковостью строения для всех химических элементов. Рентгеновский свет, как известно, представляет собой свет, длина волн которого примерно в тысячу раз короче длины волн самых коротких ультрафиолетовых лучей, следовательно, для него движущиеся точки эфира обладают чрезвычайно большим количеством колебаний в единицу времени. Пропуская или отражая рентгеновские лучи через кристаллы, мы можем получать их спектры, дающие для жестких лучей три серии спектральных линий – серии К, L и M, – которые для всех химических элементов имеют схожее строение. Они состоят из одинакового количества линий, расположенных на совершенно определенных промежутках друг от друга, причем для каждого химического элемента эти линии, как-будто, сдвинуты на некоторую величину по сравнению с другим. Мы знаем, что спектральные линии являются отражением тех движений, которые идут внутри атомов, а рентгеновский свет, а следовательно и рентгеновские спектры, идут из более глубоких частей атомов, чем те, из которых идет обыкновенный свет. Поэтому явление их спектров получается гораздо более простое, чем то, которое наблюдается для обычного света. Основываясь на правильности и простоте этих отношений, Мозли сравнил эти спектры с местом, которое занимает химический элемент в Менделеевской системе. Он уловил здесь правильность, несмотря на то, что как это оказалось потом, теоретические предположения, послужившие основой его идеи, вызывают сейчас возражения и, по-видимому, неверны. Он основывался на первых идеях Ван дер Брока (Van der Brock), о которых я потом скажу несколько слов. Как бы то ни было, заслуга Мозли огромна; человек увидел впервые правильность, которая существует в природе, придав значение не атомному весу элемента, как делали раньше, а атомному числу, месту, которое занимает данный химический элемент в периодической системе Менделеева, чего никогда не делали. Связь между спектральными линиями и атомным числом Мозли выразил чрезвычайно простой формулой, которая сейчас считается первым приближением к настоящей формуле и не точной. Я, однако, не буду писать ту формулу, которую теперь дают (например Зоммерфельд, 1921) (Sommerfeld), потому что и она является теоретически еще неясной и вызывает сомнения. Формула Мозли может быть написана

$$Z = (V/N)^{-1/2} + b \quad \text{или} \quad V/N = (Z - 1)^2(1 \cdot (1/1^2) - 1/2^2).$$

В этой формуле: Z – атомное число, т.е. место, занимаемое элементом в периодической системе, V – $10^8/\lambda$, т.е. количество рентгеновских волн на 1 сантиметр, N и b представляют определенные константы, причем значение b видно из формулы, а N есть так называемое число Ридберга (J. Rydberg, 1854–1916), играющее большую роль в строении атома, меняющееся очень немного в зависимости от массы электрона и массы ядра; его можно сейчас выразить такими формулами:

$$N = N/(1 + m_0/M),$$

где m_0 – масса электрона. M – масса ядра, $N = 109737,11 \pm 0,06$.

Как видно из изложенного, эта формула Мозли представляет из себя приближенную формулу. Но для ответа на поставленный им вопрос она совер-

шенно достаточна. Любопытно, что она дала результаты еще тогда, когда еще не было понято, что такое представляет из себя в действительности атомное число и когда можно было делать об этом только гипотезы и чувствовать, что атомное число есть что-то, имеющее огромное значение в строении атома. Именно поэтому открытие Мозли было одним из величайших обобщений того же характера, как и обобщение Менделеева, т.е. обобщением чисто эмпирического – индуктивного – характера, когда человек схватил те правильности, которые при этом наблюдаются, и выразил их в формуле, не вполне сознавая все значения найденного.

Надо помнить, что в этой области была огромная предыдущая работа, были затрачены колоссальный труд и проникновенная сообразительность для того, чтобы найти правильность в распределении спектральных линий. Всякий, кто видел когда-нибудь спектр, работал со спектроסקопом, ясно чувствует, что в распределении спектральных линий есть какая-то гармония – это чувствовали десятилетия, но схватить эту гармонию удалось с чрезвычайным трудом. Долгое время попытки найти правильности были неудачными. Первая удачная работа была сделана немецким учителем Бальмером (Balmer), достижения которого для спектров некоторых элементов долгое время признаны не были. Затем, после его работ и особенно швейцарца Ретца (Retz), пошел целый ряд открытий, и теперь, в конце концов, мы пришли этим путем к величайшим обобщениям, введшим нас в строение атомов. Но в начале правильности были найдены не теоретическим путем, а эмпирическим, тем самым, которым пошел Менделеев и шел Мозли.

Мозли успел перед смертью довести свое исследование только для части элементов между иттрием и золотом. После него эта работа была продолжена его учениками и друзьями, и теперь она сделана почти для всех элементов, кроме первых 12 – легких. Ни одного исключения ни для одного элемента не наблюдалось, безразлично, исходили ли [из] изучения спектральных серий K, L или M.

Этим, совершенно далеким от всех находжений Менделеева, путем удалось установить, что порядок элементов в его системе, незыблем: атомное число приходится брать то, которое отвечает системе Менделеева, пропуска системы отвечают пропускам формулы. Так например, пустое 43-е место между молибденом и рутением. Если мы будем брать молибденовые и рутениевые соединения, изучать их рентгеновский спектр, применяя формулу Мозли, то оказывается, что для Z есть незанятый промежуток – Z будет (вычисленная из длины волны) для Mo – 42, а для Ru – 44. То же самое Мозли заметил по отношению к вольфраму и к осмию (пустой N 75). Тогда как в других случаях свободного промежутка не было найдено, как не было его и в системе Менделеева.

Мы видим, таким образом, что обобщение Менделеева 1869 года, незавершенное от каких бы то ни было теорий строения атомов, блестяще подтвердилось в 1914 году в новой области явлений опытной проверкой с помощью эмпирического обобщения, формулы Мозли. Мы имеем здесь максимальную степень достоверности, которую только можно получить в наших наблюдательных науках.

Посмотрим, как относились к этой новой пробе Менделеевской системы, которая была дана Мозли, элементы редких земель. Мозли имел для своих опытов чистые препараты, и вот ряд, который вытекает из его учения:

Ba, La, Ce, Pr, Nd, —, Sm, Eu, Gd, —, —, —, Dy, —, —, —, Er, —, —, —, —, —, —, Ta.
(Tb). (Ho), (Tm, Yb, Lu, Cf?)

Внизу в скобках помещены те элементы, которые не изучались Мозли, но были исследованы позже. Лютеций и кельтий помещены по аналогии. В своем мемуаре Мозли по ошибке вместо эрбий поместил тербий, что здесь исправлено. Пустой промежуток находится между неодимом и самарием, и здесь находится неизвестный нам элемент редких земель, который предстоит открыть, если верно положение плохо изученного кельтия.

Едва ли сейчас могут быть какие-нибудь сомнения в положении этих элементов в периодической системе; они не могут быть в ней сдвинуты и все подряд должны быть расположены между барием и танталом. В то время, как для других мест Менделеевской системы метод Мозли указал — в общих чертах — расположение элементов, отвечающих тому месту, какое они должны были бы занять в связи с периодической изменчивостью их свойств, сравниваемых с атомным весом — здесь элементы располагаются по своему атомному весу без всякого отношения к периодичности изменения их свойств. Они прямо получаются из опытных данных в методе, разработанном Мозли, и какое бы толкование мы не давали этим числам, факт для нас остается фактом. Место для 16 элементов редких земель в системе элементов найдено.

Это открытие Мозли приобретает особое значение, ибо после его смерти работа его была докончена, проверена и улучшена, и все наши выводы сейчас основаны на незыблемом фундаменте точно установленных научных фактов.

Мы должны или признать, что наше впечатление об отсутствии периодического изменения с атомным весом свойств этих элементов неправильно, и дальнейшее исследование это установит, или признать, что в действительности в эмпирическом обобщении, в периодической системе является характерным для распределения простых тел химии, не периодическое изменение их химических или физических свойств, а некоторое другое явление, выражающееся в атомных числах и которое в ясной и непреложной форме было бессознательно угадано и найдено Менделеевым. Это новое явление заставляет считаться с ним во всех вопросах систематики элементов. Оно должно дать объяснение и отсутствию периодической изменчивости свойств в этом ряде элементов. И решение этой задачи сейчас не представляется невозможным, потому что мы начинаем сейчас подходить в теории атома к объяснению химических свойств.

В общем периодичность химических или физических свойств по сравнению с атомным весом является не очень определенным и очень сложным понятием. Всякий, кто имел дело с химическими элементами, особенно с теми, которые менее изучены и по отношению к которым это свойство не очень ярко выражено, знает, что приходится выискивать случаи периодичности из множества неподходящих к этой законности явлений. Очевидно, мы очень часто можем найти для каждого элемента отдельные группы свойств, для которых существует та периодичность, которую мы ищем, хотя в общем для

большинства свойств она и будет отсутствовать. Так и в новой постановке элементов редких земель есть некоторые правильности периодического характера, особенно в спектрах; так, по Гиксу (1914), Cd – Eu – Hg оказываются в одном и том же вертикальном ряду и их обычные световые спектры схожи – дают триплеты, расстояния между которыми пропорциональны квадратам их атомных весов. Точно также для Gd, принадлежащего к одному вертикальному ряду: Al – Ga – In – Gd – Tl есть в спектре обычного света сходство со спектром Al и Ga и т.д.

Но такие отдельные правильности еще более подчеркивают отсутствие общей периодичности в химических свойствах.

Ясно сейчас, что совместное нахождение этих элементов между Ba и Ta является не случайным явлением, а есть необходимость, с которой придется считаться. Для нас важно, что она является свойством атомного числа, места, занимаемого данным химическим элементом в периодической системе и что такое распределение этих химических элементов основано не на теоретических предположениях, а на фактах наблюдения. И если мы, основываясь на них, введем эти элементы в систему, то, в сущности, никакого изменения в периодической системе Менделеева не произойдет, потому что основные свойства, им открытые, остаются нетронутыми, хотя теоретическое предположение о значении периодичности свойств и отпадает. Такая таблица, которая основана на таблице Литтля (1917) (Little), одного из новейших ученых, давших нам наилучшую сводку наших знаний об элементах редких земель, дана мною здесь (табл. III). Аналогичной таблицей пользовался, например и Дарвин (Darwin) в своей обработке новых идей о строении атомов (1920).

В этой форме противоречия свойств элементов редких земель со свойствами других элементов, попадающих в те же ряды, выступают очень резко. Есть разные попытки избежать их, дать распределение не нарушающее принципа периодичности свойств и открытия Мозли. Так, из более удачных, форма выражения системы элементов дана, например, американским химиком Гаркинсом (1918) (W. Harkins, [1873 – после 1931]). В ней элементы расположены по спирали, а элементы редких земель расположены вертикально один за другим в одном ряду. Спираль продолжается вновь после них. Но и здесь, в конце концов, встречаются чрезвычайные затруднения, так, например, церий, совсем не попадает в число редких земель и остается неясным, почему нет периодического изменения свойств в вертикальном ряде этих элементов.

Как бы то ни было мы должны признать, что первый принцип, на котором строилась Менделеевская таблица, т.е. периодичность свойств элементов по отношению к их атомному весу, требует в настоящее время поправки и не является тем характерным ее признаком, который вызвал и само ее название.

Значение места, занимаемого химическим элементом в периодической системе Менделеева, вне всяких предположений о том, что оно собой выявляет, позволило правильно оценить и другой принцип, который был поставлен вначале Менделеевым как основная путеводная нить, по которой он шел. Он заключается в том, что элементы распределяются последовательно по их атомному весу. Для того, чтобы разместить элементы, ему пришлось в ряде случаев изменить общепринятые атомные веса или предположить, что более точные позднейшие исследования исправят неправильно определенный вес.

Ожидания Менделеева сбылись для нескольких элементов. Но были случаи, в которых вес изменен быть не мог, и Менделеев оставил эти элементы в системе, как они есть, вопреки основному принципу. Таких случаев было в его время два. Это были кобальт и никель, теллур и йод. По отношению к ним долгое время держались те же представления, какие были у Менделеева. Так как, с одной стороны, факты, связанные с периодичностью свойств, указывали на то, что необходимо поставить теллур перед йодом, а кобальт перед никелем, а с другой стороны, данные атомных весов указывали на другое их положение, то считали, что атомные веса определены неверно, может быть, благодаря недостаточной очищенности этих элементов. Масса времени и сил было потрачено на то, чтобы доказать это теоретическое предположение. Но, в конце концов, пришлось подчиниться факту и принять без всякого объяснения, что атомный вес кобальта больше атомного веса никеля, а он стоит между железом и никелем, и что атомный вес теллура больше атомного веса йода, а он стоит между сурьмой и йодом. Позднее, еще при жизни Менделеева, оказались в таком же положении аргон и калий. Удельный вес аргона больше калия, а он оказался между хлором и калием. В настоящее время мы, по-видимому, имеем еще новый – четвертый случай – протоактиний находится между торием и ураном, хотя атомный вес его, по-видимому, больше урана. Исследование спектра рентгеновского света подтвердило, что, действительно, эти тела должны стоять там, где их поставили, атомные числа их указывают, что как раз в этих случаях элементы с большим атомным весом стоят раньше элементов с меньшим.

И в этом случае опять мы видим, что принцип распределения элементов по атомному весу не является тем, который лежит в основе Менделеевской системы, а в действительности лежит что-то другое, что выражается атомным числом.

Когда это стало ясно, неизбежно встал перед нами новый вопрос о том, сколько возможно всего химических элементов и есть ли у нас места для них, возможные атомные места за пределами тех 92 химических элементов, которые помещены в периодической системе элементов. В пределах этих 92 элементов свободные места есть.

Определение атомных чисел дает указание на существование нескольких неизвестных элементов между литием и ураном в рядах I–VIII. Для них даже вычислены сейчас приблизительные атомные веса, – которым можно верить – например числа Гаркинса. Таковым между молибденом и рутением N 43, атомный вес около 99, N 61, атомный вес около 146, N 75, атомный вес около 188 и т.д. Для нас сейчас ясно, что рано или поздно элементы, отвечающие NN 43, 61, 75, 85, 87, будут открыты, как открыли в прошлом году N 91 – протоактиний, или экотантал, радиоактивный элемент находящийся в урановой смоляной руде, откуда был раньше открыт радий. Он более долготен, чем радий. Сейчас над ним интенсивно работают.

Совершенно неожиданно метод Мозли указал, что нет места для новых элементов среди благородных газов – нулевого ряда; если бы они здесь были, то при точности работ с помощью рентгеновских спектров и проверки этого метода несколькими исследователями, свободные атомные числа были бы обнаружены. Причина такого отсутствия для нас совершенно неясна и, наоборот, раньше аналогия строения О-ряда по сравнению с I–VIII рядами Мен-

делеевской системы заставляла ожидать здесь еще несколько элементов. Мы знаем, что здесь скрыта для нас какая-то закономерность¹.

Новые элементы могут находиться между водородом и литием, потому что проверка с помощью спектров рентгеновского света делалась над твердыми соединениями элементов, которые для гелия нам не известны, а для водорода эти спектры не дают достаточно точных данных. Можно ожидать нахождение новых простых химических тел в промежутке от водорода в ту и другую сторону. Водород стоит в системе особняком и находится вне всех рядов элементов.

Мы имеем сейчас и прямые указания на существование в небесных пространствах нескольких газообразных тел, которые по спектрам не подходят к известным земным элементам, т.е. там существуют химические элементы, нам не известные, причем большой вопрос — насколько они могут существовать у нас на земной поверхности, могут ли они входить в число тел, которые наблюдаются в геохимических процессах, и которые входят в периодическую систему элементов, основанную на этих реакциях². Мы здесь встречаемся впервые с вопросом, который несколько лет тому назад еще перед нами научно не ставился, с вопросом о том, не представляет ли Земля сама по своему характеру такого рода химическое поле, в котором некоторые химические элементы существовать не могут и неизбежно распадутся на свои составные части — другие химические элементы. Возможно, что мы имеем в наблюдениях астрономов дело как раз с такого рода телами. Некоторые из них существуют только в туманностях, а относительно одного есть указание на нахождение его в солнечной короне. Для них даются и атомные веса, хотя эти данные не эмпирического характера, а связаны с теоретическими представлениями, нередко спорными, требующими большой осторожности, я все-таки дам для примера числа Никольсона, которые заслуживают некоторого внимания. Это протоводород, обладающий, по его мнению, атомным весом 0,087, небулий — 1,31, короний — 2,1, арконий — 2,9. Последние три найдут место между водородом и гелием. Среди этих тел небулий вызывает наибольшее внимание, потому что спектры его начинают изучаться наиболее точно в туманностях. В туманностях это вещество очень обычно, и из излучения его спектра пытались вычислить его атомный вес. Получаются, однако, другие числа, чем числа Никольсона. По Бурже, Фабри и Бьюсону атомный его вес должен быть около 2,6 (1914). Если бы это было действительно так, небулий, не нарушая системы, поместился бы между водородом и гелием³.

Как бы то ни было, без нарушения эмпирического материала, оставляя в стороне теоретические представления, между водородом и гелием можно предполагать существование ряда химических элементов и, может быть, их надо искать не на Земле, а в неизвестных небесных светилах. Недавно (1919–1920) французский исследователь Перрен (J.-В. Perrin, [1870–1940]), один из

¹ На это указывает, например, подмеченная Ридбергом правильность, что атомное число для благородных газов строго отвечает формуле:

$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + \dots)$, т.е. 2, 10, 18, 36, 54, 86.

² Очевидно, и продукты наших лабораторий ограничены предметами этих процессов, как ими ограничен человек — создание Земли.

³ Он не мог бы попасть в О-ряд, так как нарушалась бы правильность, замеченная Ридбергом.

крупнейших современных физиков, исходя из теоретических соображений, основанных, однако, на огромном эмпирическом материале, указал на возможность существования химических элементов, которые разлагаются на земной поверхности благодаря радиациям ее ядра. Новые работы Рутерфорда (E. Rutherford, [1871–1937]), который разложил радиациями α -частиц азот, заставляют относиться с большим вниманием к обобщению Перрена, потому что мысль обоих исследователей идет в одном направлении. Оба говорят о разложении элементов энергией радиаций. В таком случае возможно, что эти легкие газы у нас не наблюдаются, так как они разлагаются земными радиациями, и что вообще есть элементы, которые не будут находиться в пределах вещества, доступного изучению геохимии.

Другая возможность для нахождения химических элементов должна исходить с другого конца периодической системы; мы не знаем, как кончается здесь ряд элементов. Нередко высказывается предположение, что эти тяжелые элементы не могут существовать, а будут распадаться в связи с их большим атомным весом, условием их неустойчивости. Ибо наиболее известные расподобные радиоактивные элементы – уран, торий, радий и т.д. – элементы тяжелые. В них видели нестойкие структуры, которые как будто сами собой распадаются. Это представление и сейчас обычно, но надо сказать, что все новые теоретические достижения, благодаря которым мы идем точно шаг за шагом в новые области строения атомов, не дают серьезных оснований для такой гипотезы. Поэтому именно сейчас заслуживает внимания мысль Перрена, о которой я только что говорил. Он развивает старую идею Пьера Кюри, который для объяснения радиоактивности искал какой-нибудь извне действующей силы, которая заставляет распадаться тяжелые атомы. Мы знаем, что все последние, самые тяжелые элементы периодической системы: полоний, радон, радий, актиний, торий, протоактиний, уран – находятся в состоянии распада, медленного, но неуклонного. Можно думать, что и 93-й элемент и дальнейшие еще более тяжелые должны распадаться. Но это возможно объяснить и без предположения самораспадающихся атомов. Перрен пытается связать это с особым строением земного ядра, представляя себе, что оттуда идут особые излучения, отстоящие от X -лучей на таком же расстоянии, как эти отстоят от ультрафиолетовых, с более короткой волной, приблизительно в 1000 раз короче лучей X , которые разлагают все более тяжелые атомы. Они поэтому на Земле существовать не могут.

Но гипотеза Перрена о внешних излучениях, разрушающих тяжелые атомы, также как и гипотеза Содди (F. Soddy) и Рутерфорда об их саморазрушении как неустойчивых систем должны нами приниматься только как дедукции, связанные с отсутствием эмпирических наблюдений о существовании элементов за пределами 92-го элемента – урана.

Неизбежность такого отсутствия ничем не доказана, и мы имеем в самой форме эмпирического обобщения – Менделеевской системы – указания на возможность таких элементов. Оставляя в стороне далекие элементы, мы ясно видим, что эта таблица, как в той форме, как она здесь представлена, так и в других, какие ей даются, является незаконченной, не симметричной. Мы знаем из истории научных исканий, что для эмпирических обобщений мы можем законно пользоваться этими соображениями, искать симметрического выражения форм нашей мысли, и что эти искания оправдались в очень мно-

гих случаях. Конечно, мы должны этим пользоваться очень осторожно, как всякой экстраполяцией.

В таблице Менделеева мы имеем, по крайней мере, указания на 93-й элемент в группе VII, богатой (4 из 11) еще не открытыми элементами (43, 61, 75, 85, 87) и NN 94–96 в группе VIII – аналоги элементов железа – платиновых. Всякий, кто работал с этими последними элементами и знакомился с литературой, знает, что здесь мы находимся в положении, которое отвечает этим ожиданиям. Многое указывает, что здесь еще есть какие-то химические элементы, или какие-то элементы, с которыми мы еще не можем сладить. Будут ли это еще более тяжелые (N 94–96) или изоморфно приближенные (43 и 75), аналогичные по положению марганцу по отношению к железу и кобальту, сказать трудно. Но ясно, что надо обратить внимание на платиновую группу элементов. Сейчас у нас как раз происходит работа в Платиновом институте, связанном с Академией наук, над элементами платиновых руд. В его работе необходимо обратить внимание на посторонние элементы, особенно в более тяжелых по удельному весу частях руд. К сожалению, в обычных работах над природными соединениями платиновых и осмиевых минералов обычно упускают химические элементы, которые являются их природными спутниками в этих рудах, такие, например, как никель, таллий, свинец и т.п. Очень возможно, что неясность в химических реакциях зависит как раз от примеси упускаемых известных химических элементов. Но может быть и иное – усложнение, связанное с нахождением новых элементов. Перед нами сейчас стоит для этой группы элементов задача, очень схожая с той, которая так блестяще была решена в области редких земель.

Едва ли мы можем идти эмпирически дальше. Места новым химическим элементам нет, и эмпирически можно было бы ожидать, что количество химических элементов не сильно увеличится выше 92-х, после того как будут открыты несколько более легких и, может быть, три-четыре тяжелых. Можно было ждать, что это число дойдет до 100 с небольшим.

А между тем мы уже сейчас знаем гораздо больше химических элементов. В 1917 году Фаянс (Faïans), гейдельбергский исследователь в этой области, исчислял их количеством в 117. Если мы подсчитаем те данные, которые мы имеем сейчас на основании литературы, число их увеличится до 150¹. Ясно, что на этом увеличение количества химических элементов не остановится. Теоретики, изучающие систему элементов, считают (Гаркинс) количество существующих химических элементов до 300, но и это число чисто гипотетическое. Очевидно, однако, что обычное понимание Менделеевской системы не отвечает действительности и что в нее необходимо ввести поправку.

Эта поправка связана с тем, что в каждом месте Менделеевской системы может находиться не один химический элемент с одним атомным весом, а несколько с разным атомным весом.

Эта поправка получила огромное значение для всех дальнейших наших заключений и в то же самое время определила если не теорию строения атомов, то по крайней мере тот ряд представлений и порядок этих представлений, которые мы сейчас можем иметь по отношению к строению атомов. Это

¹ Во время чтения этой лекции оно было 141, поскольку дошла тогда новая (т.е. с 1918) литература. Сравни табл. изотопов ниже.

обобщение, эта поправка была сделана тем же самым английским ученым Содди, который в начале XX века, молодым еще человеком, вместе с Рузерфордом, впервые выдвинул гипотезу, блестяще оправдавшуюся, радиоактивного распада, т.е. образование новых химических элементов путем распада старых, объяснения этим явлений радиоактивности. Содди в 1911 году, 9 лет тому назад, впервые ввел для объяснения новых эмпирических данных понятие о двух новых типах химических элементов. Он ввел понятие *изотопных и изобарных химических элементов*. Изотопные химические элементы – это элементы, химически друг от друга не отличимые, но отличающиеся атомным весом. Изобарные химические элементы – элементы одного и того же атомного веса, но химически различные. Следовательно, опять-таки мы видим здесь, как эмпирическим путем, под влиянием новых фактов (теории раньше Содди не дал, она была дана позже), как путем эмпирических фактов колеблется, казалось, бы одна из основ Менделеевской системы. Потому что Менделеев принял в основу всех своих представлений значение атомного веса для объяснения химических явлений, и каждый из нас знает, до какой степени проникает его мировоззрение это значение атомного веса, каково значение, которое и мы ему теперь придаем, хотя оно далеко не то, которое придавалось ему еще немного лет тому назад в химии. Атомный вес, в сущности, не представляет из себя *веса*. Это есть известное отношение между весами и правильнее было бы его назвать атомным коэффициентом, потому что он дает отношение атомных весов или к водороду, или к кислороду, как теперь принимается. Значит, мы сравнивали вес двух химических элементов по отношению друг к другу, но не обращали внимания на настоящую массу атома. И вот, эти атомные коэффициенты, казалось, являлись основами всех наших физико-химических знаний. Как известно, до такой степени свыклись мы все с этим принципом, что атомные веса определялись и устанавливались особой международной химической комиссией. Теперь нам приходится к этой работе относиться иначе, ибо в том определении атомных весов, как оно раньше понималось, много основанного на неверных представлениях и посылках, которые не вытекают из эмпирического материала химии. Особенно в геохимии приходится считаться с изменением взгляда на атомные веса. Нельзя брать атомный вес элемента, полученного из смеси природных тел, надо брать его из соединений, выбранных в связи с парагенезисом химического элемента из геохимически строго определенного его нахождения. Если же мы будем брать атомные веса не в связи с парагенезисом химического элемента, то получим вес смеси изотопов и можем иметь случайные числа. Следовательно, приходится внести значительные, нам иногда не вполне известные, поправки в ту таблицу чисел атомных весов, установленную международным соглашением химиков, которая, казалось так недавно, давала основные числа химии. А основными числами химии будут другие числа, *атомные числа* взятые по порядку места, которое занимает данное простое тело в периодической системе элементов. Атомный вес, несомненно, сохранит свое огромное значение, но не средний атомный вес, и он не будет характеризовать химический элемент так, как мы это раньше предполагали.

Работы, которые связаны с изотопами и изобарами, лучше всего могут быть выражены, если мы рассмотрим те числа, которые получались при изучении радиоактивного распада. Я не имею возможности на этом подробно

останавливаться, но замечу только, что здесь факты развалились с необычайной быстротой, так что за последние три года многое резко изменилось, и я не могу ручаться, что мои знания стоят на уровне быстро поднимающихся достижений.

Первое понятие об изотопах дало нам явление распада урана и тория. В значительной степени в этой области выяснение и разматывание этого клубка принадлежало тому же Содди, который ввел самое понятие изотопов, основываясь на своих оригинальных экспериментальных работах. Ф. Содди, введший в наше научное мировоззрение две новые – неожиданные – идеи, которые едва ли имеют ясные прообразы в прошлой истории научной мысли, и сейчас стоит во многом особняком от общего течения. Этот человек чрезвычайно смелой мысли, странной даже для нас в некоторых отношениях, например, в том, что он считается в настоящее время серьезно опять с теми воззрениями, которые некогда в XVIII веке, в конце его, в эпоху, когда складывалась новая химия, имели огромное значение, и именно с тем, что в человечестве остаются остатки забытых больших знаний, представлений, связанных с былым состоянием науки, которое было гораздо более высоким, чем наше современное. Отражение этих знаний хранится в мифах, преданиях, мистико-философских и религиозных представлениях. В связи с древним преданием об Атлантиде в XVIII веке эти идеи блестяще проводил в своих работах убитый террористами во время французской революции талантливый астроном и историк науки И.С. Балли (I.-S. Bailly, 1736–1793). Сейчас тех же идей касается Содди и в своих речах, где он говорит об этом как о чем-то реальном. Этот смелый ум, не считающийся с целым рядом обычных представлений, а в то же время, однако, все время сдерживается в построениях своей фантазии огромным материалом данных, наблюдений и опыта, ему хорошо известных и им находимых.

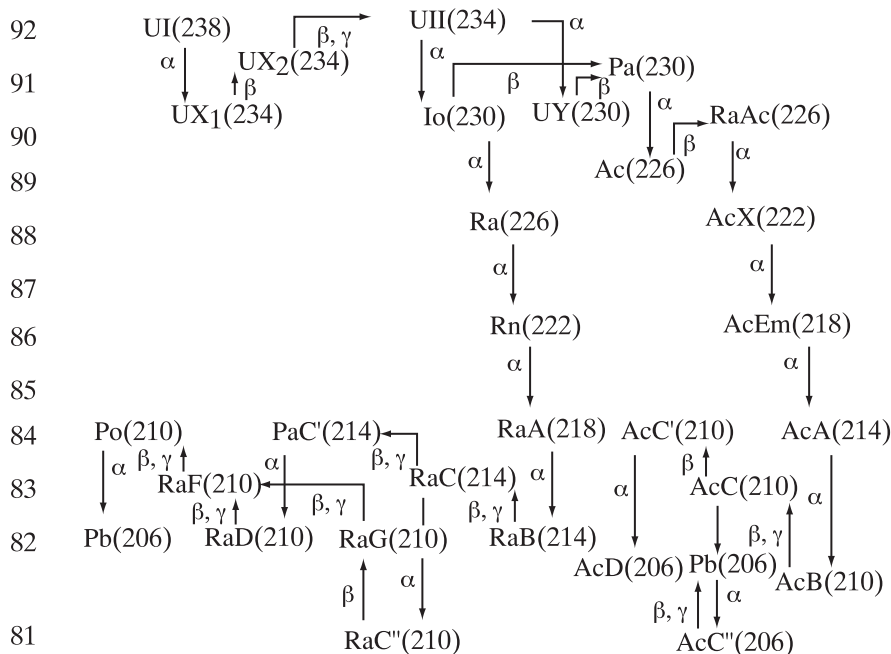
Явления распада изучены сейчас для двух серий элементов, исходящих из урана и тория. Явления, наблюдаемые при распаде, можно выразить в виде, двух эмпирических законов, из которых один был сформулирован в 1911 году, а другой в 1913 году, т.е. уже довольно много времени тому назад, и которые выражены вот на этих таблицах (табл. V–VI): первый – *закон Содди*, который заключается в том, что при выделении одной альфа-частицы веществом во время распада данного химического элемента выскакивает и удаляется из атома одна частица альфа, т.е. атом гелия с двумя положительными электрическими зарядами. Неизбежно вследствие этого атомный вес данного атома уменьшается на четыре (вес гелия) и в то же время атомное число уменьшается на два. Затем другой закон, который был указан Фаянсом, с одной стороны, Содди и Ресселом (Russell) – с другой, одновременно и независимо, и который, в сущности, является продолжением того же самого закона Содди, следующий: когда вещество при распаде теряет частицы β , т.е. один электрон – один отрицательный заряд электричества, то этот электрон выделяется из атома элемента и атомный вес его не меняется, элемент остается *изобарным*, но свойства его меняются и его атомное число повышается на одну единицу. Атомный вес не меняется потому, что масса электро-частицы- β равна $9,0 \cdot 10^{-28}$ г, т.е. составляет 1/1840 массы водорода, массы мельчайшего атома, для тяжелых же, где идет радиоактивный распад, в 200–240 раз меньше, т.е. приблизительно 1/360 000 массы урана.

Таким образом, считая число частиц α и β , теряемых при распаде, и связывая с каждой из них отдельный продукт распада, т.е. новый химический элемент, можно составить таблицу, которая показывает, как переходит из одного атомного места в другое тот или иной элемент. Содди впервые в 1919 году дал такого рода таблицу.

Таблица V*

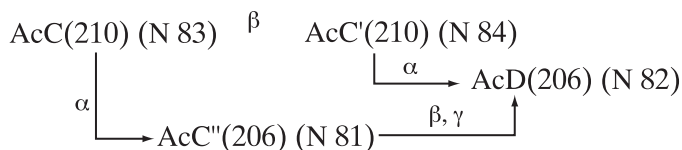
**Распад урана в связи с атомным числом получаемых химических элементов
при потере атомами частиц α и β**

Атомные числа



* В этой таблице есть гипотетические формы. Так RaC" может быть дано не Pb, а изотоп RaD (отличить химически не можем). Образование ответвления от UII к Pa (протактинию) гипотетично; весьма вероятно, что процесс сложнее и что уранов (изотопов N 92) не два, а больше или что больше UY (изотопы N 90). UZ, открытый Ганом (1921) сюда не помещен.

Точно так же гипотетично АсС. Очень вероятно, что он иначе:



**Распад тория в связи с атомным числом получаемых химических элементов
при потере атомами частиц α и β**

Атомные
числа

92

91

90

89

88

87

86

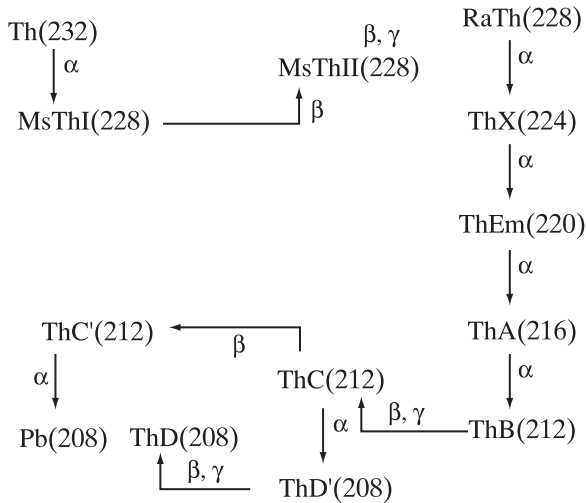
85

84

83

82

81



* В скобках помещены атомные веса. α , β , γ около стрелок – те излучения и те частицы, которые выделяются из атома при его переходе в новый атом. Отношение между ThD и ThD' может быть гипотетично.

Я вернусь к рассмотрению этих двух законов и к объяснениям, какие даются атомным числам, в следующей лекции. Сейчас же я хочу еще сказать несколько слов о том значении, какое получают в настоящее время с геохимической точки зрения атомные числа. Гаркинс в 1917 году указал впервые на чрезвычайно резкое проявление их свойств в частоте элементов, составляющих земную кору. Он пользовался таблицей Кларка (1920); здесь сейчас настоятельно требуется систематическая работа – проверки этих чисел, ибо они еще очень не точны. Но для первого приближения они достаточны. Выясняется, что состав земной коры не есть только отражение ее поверхностных свойств, а является резким выявлением свойств ее химических атомов и, как это ни странно, количество вещества, находящееся в земной коре, связано с местом, занимаемым элементами в периодической системе. До сих пор представлялось чрезвычайно загадочным, что никаким способом нельзя было связать этот состав с атомными весами; это отсутствие связи пытались объяснить тем, что мы имеем в земной коре поверхностное явление, которое не дает нам представление о свойствах всей планеты, связанных с ее химическим составом. Научные достижения, которые меняют теперь наши представления о химических элементах, в то же время заставляют нас иначе смотреть и на химический состав земной коры. Гаркинс прежде всего обратился к изучению состава метеоритов. Состав метеоритов был вы-

яснен несколько раз, и последние работы Мерриля (G.F. Merrill, [1854–1929]) и Фаррингтона (O. Farrington, [1864–1933]) дали довольно точные выражения для среднего их элементарного состава. Хотя химический состав метеоритов известен хуже, чем химический состав земной коры, но сразу ясно, что в них должен господствовать такой ряд химических элементов, атомные числа которых являются четными. Ибо все господствующие по весу элементы: железо, никель, кремний, кислород – занимают в периодической системе четные места. И если мы возьмем числа, которые, без всякого отношения к этой химической таблице, были даны для среднего состава метеоритов, то окажется, что элементы с четными атомными числами составляют 99,22% по весу, т.е. что метеориты почти сплошь состоят исключительно из таких химических элементов. Очевидно, никакой случайности здесь не может быть. Если мы возьмем химические элементы в земной коре, то получим для ее состава 87,50% ее веса из элементов четных атомных чисел, а если оставим в стороне водород, – то 88,5% по весу. Но эти особенности таких элементов проявляются и дальше. Если вы посмотрите, что из себя представляют благородные газы, то увидите, что все благородные газы являются элементами с четными атомными числами. Лепап пытался доказать то же самое и для редких земель, но его выводы возбуждают сомнения, ибо распределение отдельных элементов редких земель для нас еще очень не ясно. Как бы то ни было, ясно три факта: 1) что метеориты состоят почти исключительно из химических элементов с четными атомными местами, 2) что все без исключения благородные газы принадлежат к таким элементам и 3) что в составе земной коры 87,5, а может быть 88,5% принадлежит к таким же элементам. Для нас ясно, что не только физические и химические, но и геохимические, может быть космические свойства элементов, зависят от атомных чисел, от места, занимаемого ими в периодической системе Менделеева. В частности, мы здесь сталкиваемся с обобщением, которое открывает нам в области геохимии совершенно новые горизонты, ибо оно связывает химическое изучение земных процессов со свойствами Земли как планеты, а не земной коры. Ибо иначе является совершенно необъяснимым проявление строения химических элементов в их распространенности в земной коре. Для понимания этого приходится считаться с этой распространенностью как с планетным явлением.

В следующей лекции мы увидим, что элементы с четным атомным числом имеют иное строение ядра атома, чем другие элементы, и в этом распространение их, следовательно, проявляются свойства атома и даже, главным образом, его ядра.

ЛЕКЦИЯ IV

(9 июня 1921 г.)

*Изотопы и способы их определения.
Новые теории материи и строение атомов.
Биосфера и ее пределы*

Необходимость признания существования целого ряда изотопов, т.е. того явления, что в одно и то же место в периодической системе Менделеева попадает несколько химических элементов, указанная 10 лет тому назад, сейчас постепенно вошла в сознание исследователей. Это новое представление окончательно изменило для нас понимание периодической системы Менделеева. Существование изотопов, т.е. такого рода химических элементов, которые неотличимы от химических элементов другого атомного веса по своим химическим свойствам и мало отличимы по физическим и в то же время обладают другим атомным весом и определяются одним и тем же атомным числом, выясняется в настоящее время тремя путями; при быстром темпе тех работ, которые идут в этой области, оно чрезвычайно быстро изменяет все наши взгляды на строение материи.

Первый способ, о котором я говорил в прошлый раз, это – образование изотопов, которое связано с разложением радиоактивных химических элементов, при условии их радиоактивного распада, который идет независимым от нас путем и который, следовательно, изучается путем наблюдения. Мы наблюдаем процесс, который происходит в природе; он выражается в двух сериях, до сих пор не соединенных: в сериях урана и тория. Как я уже указывал, оказывается, что при выделении частицы альфа, т.е. атомов (ядер) гелия с двумя положительными зарядами, данный химический элемент в оставшейся после потери α -частицы части переходит в другой химический элемент, причем благодаря потере ядер гелия с двумя зарядами этот химический элемент уменьшается в своем атомном весе на четыре, а в атомном числе на два. В то же самое время, в тех случаях, когда выделяется частица β , т.е. отрицательный электрон, атомное число оставшейся части атома увеличивается на один, атомный же вес не меняется. Благодаря этому перемещению на одно и то же место периодической системы попадает несколько химических элементов, большею частью скоротечных, но некоторые из них существуют довольно и даже очень долго, для нас бесконечное время, например, свинец. В таблице V, впервые данной Содди в 1919 году, мы видим это перемещение химических элементов на новые места, связанные с выделением частиц α и β . Мы видим, что иногда много химических элементов скопляется в одном и том же месте, например, на 82-м месте, отвечающем свинцу. 82-му атомному числу до сих пор отвечал только один свинец, которого атомный вес казался нам очень точно известным, сейчас свинцов (по химическим свойствам) разного атомного веса известно девять, и едва ли мы дошли до конца.

Некоторое время этот способ открытия изотопов был единственным, но в 1913 году, следовательно, через два года после установления изотопов, было открыто Д.Д. Томсоном (J.J. Thomson [1856–1940]) и Астоном (Aston) новое явление, связанное с изотопами, которое сперва даже не приводилось с ними

в связь. Томсон и Астон открыли сложный характер неона, ибо при изучении положительных лучей, проходящих в неоне, оказалось возможным выяснить неоднородный характер тех газовых частиц, из которых данный газ составлен, причем уже тогда Томсон и Астон указали на то, что неон является состоящим из частиц, массы которых равны 20 и 22. Главная масса физически однородного неона оказалась состоящей из атомов с атомным весом 20, и затем к ней примешиваются неоновые атомы, которые имеют атомный вес 22. Здесь, следовательно, мы опять имеем явление, которое носит характер изотопов, но так как дело касается благородных газов, химические свойства которых вообще безразличны, то, конечно, понятие изотопов в нашем обычном представлении к ним не было вначале приложено. Этот второй метод, после ряда работ, потребовавших многолетней работы, с 1919 года дает нам возможность, благодаря работам, главным образом исходящим из школы Томсона – работам Астона и его помощников, – по-видимому, чрезвычайно быстро выяснить сложность строения обычных химических элементов, получающихся во время различных парагенезисов земных процессов. Здесь, в табл. VII сведены те изотопы, которые известны были до середины 1921 года.

Мы видим, до какой степени некоторые химические элементы оказываются сложными и как меняются наши представления о многих обычных химических элементах. Очевидно, благодаря этому чрезвычайно упрощаются атомные веса тех химических элементов, которые встречаются в природе в виде сложной смеси изотопов, если мы будем изучать их в чистом виде отдельных изотопов.

Наконец, прибавился в последнее время третий способ получения изотопов, совершенно независимый от этих двух. Он дан работами Рутерфорда, который разбил на части атомы некоторых из газообразных тел, подвергнув их действию быстро движущихся частиц альфа, положительно заряженных ядер гелия, которые создавались радиоактивным распадом со скоростью около 25 000 километров в секунду. Это были лучи RaC. Благодаря такой бомбардировке некоторые из атомов газов, например азота, разбились на меньшие части. При этом выделились положительно заряженные ядра водорода, а остаток, оставшийся от разрушения этих атомов перешел в новое тело, в новый изотоп, ближе нам неизвестный.

Таким образом, сейчас все быстрее и быстрее раскрывается и выясняется сложная структура химических элементов в той их форме, в какой они встречаются в природе.

Благодаря геохимическим процессам соединения изотопов различного, близкого атомного веса встречаются нераздельно в одном теле; однако близость этих изотопов относительная; существуют между ними довольно значительные различия. Если мы посмотрим на уже указанные атомные веса изотопов, мы увидим разницу довольно большую, например, для изотопов свинца (N_{82}) колебания атомного веса идут от 206 до 214. Вес 214 выведен теоретически, но вполне точно доказаны измерением колебания в пределах 206 и 208. Разница очень большая. Несомненно, и в целом ряде других случаев приходится видеть, что соединяются вместе и имеют химические свойства, почти совершенно одинаковые соединения элементов с очень значительной, по крайней мере раньше нам представлялось так, разницей в атомном весе.

Таблица VII

Атомные числа	Изотопы	Количество изотопов
3	Li (6 и 7)	2
5	B (10 и 11)	2
10	Ne (20, 22 и может быть 21)	3
14	Si (28, 29 и может быть 30)	3
17	Cl (35, 37 и может быть 39)	3
18	Ar (40 и 36)	2
19	K (39 и 41)	2
35	Br (79 и 81)	2
36	Kr (84, 86, 82, 83, 80 и 78)	5
37	Rb (85 и может быть 87)	2
54	Xe (129, 132, 131, 134, 1 36 и может быть 128, 130)	7
80	Hg (202, 204 и может быть еще между 197–200)	3
81	Tl (204,0), ThD (208), RaC'' (210), AcC'' (206)	4
82	Pb (207,2), RaD (210), RaB (214), AcD (206), AcB (210), PbPo (206), ThD (208), ThB (212), RaF (206)	9
83	Bi (209,0), RaE (210), AcC (210), TgC (212), RaC (214)	5
84	Po (210), AcC' (210), TnC' (212), RaC' (214), AcA (214), ThA (216), RaA (218)	7
86	Rn (222), AcEm (2 1 8), ThEm (220)	3
88	Ra (226), AcX (222), ThX (224), MsThI (228)	4
89	Ac (226), MsThII (228)	
90	Th (232,4), RaAc (226), RaTh (228), Io (230), UY (230), UX ₁ (234)	6
91	Pa (230), UX ₂ (234), UZ (236)	3
92	U (238,2), U ₁ (238), U11 (234)	3

Примечание. На 22 атомных числа приходится 83 изотопа, т.е. общее количество известных химических их элементов 146, но для ртути, по-видимому, есть больше изотопов, чем здесь указано. Опыты Рузерфорда (1921) над выделением частиц "Н из алюминия, азота, бора, фтора, натрия, фосфора открывает ряд новых изотопов. Изотоп UZ доказан работами Гана (1921) (O. Hahn); вероятно, есть еще изотоп U (N92).

Таблица отвечает состоянию знаний к декабрю 1921 года.

Итак, приходится допустить, что и третье положение, которое вошло в основу Менделеевской системы, именно, что каждому химическому элементу, химически очень определенному, отвечает один определенный же атомный вес и все атомы этого элемента будут обладать одним и тем же строго определенным атомным весом, оказывается не отвечающим действительности. Опыт и наблюдение не подтвердили и этот, третий принцип Менделеева, как они не подтвердили и первый его вывод о том, что свойства всех элементов меняются периодически с атомным весом, или второй, что элементы расположены строго пропорционально атомному весу.

Несмотря на все это и на резкое противоречие с теоретическими представлениями, вся система Менделеева, им открытая, осталась незыблемой, являясь как монумент, выдержавший все испытания полувековой работы химиков. И в действительности оказывается, что этим чисто эмпирическим

путем Менделеев, в сущности, открыл природное явление, которое долго, в течение более 50 лет, не было им и другими замечено и которое заключается в том, что химические элементы располагаются согласно тем местам с атомным числом, которые им полагаются в периодической системе. Номер места имеет какое-то реальное значение.

Невольно возникает вопрос о том, какая же причина вызывает подобного рода явление и в чем тут дело, ибо с первого взгляда значение атомного числа кажется совершенно странным и непонятным. Довольно быстро нашли ответ и пришли к теоретическим представлениям, которые хотя и не могут считаться окончательно доказанными, но в основе своей заключают части, которые выдержат пробу времени и которые дают нам довольно ясное представление о характере того явления, которым эта правильность определяется. По крайней мере, в настоящее время теория в некоторых частях достигла такого совершенства, что с нею можно идти в совершенно неизведанные и раньше человеческому разуму непонятные области и пользоваться ею как руководящей нитью.

Но прежде чем перейти к этим теоретическим положениям, я все-таки хочу остановиться на эмпирических данных, которые всегда должны лежать в основе всякой научной теории. Здесь есть две их области, которые нужно принять во внимание. Одна заключается в том, что есть какая-то зависимость между местом, занимаемым химическими элементами в периодической системе, т.е. между атомным числом, и между атомным весом. Это бросается в глаза при взгляде на Менделеевскую таблицу, и это видели гораздо раньше, чем были построены теоретические объяснения. Мы видим, что атомные веса для целого ряда элементов, особенно более легких, приблизительно вдвое больше атомных чисел элементов, например, углерод: 6 – атомное число и 12 – атомный вес; кислород: 8 – атомное число и 16 – атомный вес; неон: 10 – атомное число и 20 – атомный вес; кальций: 20 и 40 и т.д. Это не везде хорошо выдерживается, но существование правильности несомненно. Особенно хорошо она выражена для четных рядов. Несомненно, она, с одной стороны, заставляет искать для этого явления теоретическое объяснение, а с другой – невольно заставляет лиц, привыкших работать с эмпирическими данными, смотреть на атомное число, т.е. на место, на котором находится элемент в системе Менделеева, не как на случайное явление, а как на находящееся в отношении с тем, что казалось самым глубоким свойством атома, т.е. с атомным весом, или атомным коэффициентом, как лучше его называть.

Вторая область фактов стала проявляться по мере того, как выяснился характер изотопов. Тут, собственно говоря, есть два процесса, на которые нам приходится обратить внимание.

Во-первых, часто стали получаться для атомов целые числа, причем число таких совпадений увеличивается по мере углубления исследований. Это показывает, что у всех этих химических элементов есть одна какая-то общая составная часть, которая у них всех повторяется. Это очень резко сказалось, например, на хлоре, атомный вес которого наиболее отклонялся от целого числа. Его считали равным 35,5. Хлор оказался, при проверке Астоном, состоящим из атомов с атомным весом 35, 37 и 39, причем количество более тяжелых атомов оказывалось постоянным для хлора, и вследствие этого вполне объяснялся тот почти неизменный атомный вес хлора, который получался

при химическом извлечении его из его соединений. То же самое по мере хода работ выяснилось и для других таких же элементов, например для неона и т.д. Так что становится ясным, что при дальнейшем углублении наших знаний подобным же образом объясняются отклонения от целых чисел для атомных весов и других химических элементов. Эти эмпирические наблюдения заставляют нас резко изменить наше отношение к работе над атомным весом. Оказывается необходимым, с одной стороны, получить все существующие для изотопов целые числа атомных весов, или атомных коэффициентов, химических элементов, а с другой стороны, получить их атомный вес, как это реально наблюдается в природе, потому что реально наблюдающиеся в природе числа, очевидно, указывают нам на известные правильности собирания вместе изотопов, составляющих данный химический элемент. Ясно, что они представляют из себя не случайное, а природное явление, которое как раз имеет огромное значение с геохимической точки зрения. Так что совершенно ясно, что в будущем таблицы химических элементов, которые мы будем иметь для атомных весов, должны быть иные, чем теперь, и должны быть двоякого характера: с одной стороны, такие, которые дают атомный вес изотопов из целых чисел, с другой стороны, чрезвычайно дробные числа для разных по парагенезису форм нахождения элементов, как мы видим это теперь для свинца. Здесь получаются совершенно различные атомные веса в зависимости главным образом от его генетического парагенезиса, т.е. в зависимости от того, распадом какого химического элемента он получается. Для обычного свинца мы получаем числа 207,15–207,20. Это свинец, который получается главным образом из сернистых, частью кислородных природных соединений, происшедших, в конце концов тоже из сернистых соединений, парагенезис которых для нас не совсем ясен и история которых с этой точки зрения требует сейчас нового изучения. К сожалению, у нас нет ни одного определения свинца в парагенезисах, связанных с организмами, между тем как свинец чрезвычайно распространен в организмах – находится в живом веществе, вероятно, всегда (лекция VII) и атомный вес такого свинца заслуживает чрезвычайно внимательного изучения. Затем свинец из урановых минералов дает атомный вес 206,05–207,005; следовательно, он лежит за пределами атомного веса свинца из сернистых соединений. Наконец, свинец из ториевых минералов имеет атомный вес 207,7–207,9 – отходит от обычного свинца в другую сторону. Определений не так много, но беря наиболее точные, становится ясным, что в природе существуют совершенно разные смеси свинцовых изотопов – разные парагенетические свинцы.

Очевидно, если бы мы могли то же самое сделать по отношению ко всем химическим элементам и если бы стали брать эти химические элементы с точки зрения их парагенезиса, то мы получили бы особого рода таблицу наблюдаемых атомных весов, нескольких для каждого элемента, которая резко должна отличаться от той единой химической общепринятой таблицы, с которой нам приходится постоянно иметь дело.

Такой таблицы еще нет – но есть две другие.

В одной мы имеем различные наблюдающиеся смеси изотопов (табл.), во второй – веса отдельных изотопов (табл. VII). Для этих последних есть всегда общий множитель, так или иначе связанный с водородом. В табл. VII эмпирическое наблюдение, вне всякой теории стоящее, показывает, что для

них чрезвычайно часто повторяется для четных атомных чисел кратность 4-м. Таковы, например, атомные веса: углерод – 12, кислород – 16, неон – 20, кальций – 40, кремний, если мы отбросим дробь, – 28 и т.д. Наиболее ярко это наблюдается для легких элементов. Даже если бы оно только ими и ограничивалось бы – чего нет в действительности – эти совпадения одинаковых правильностей никак нельзя было бы объяснить простой случайностью. Ибо одновременно мы имеем и другие указания на особое значение числа 4. В нечетных рядах, для нечетных атомных чисел очень часто наблюдаются атомные веса (если мы отбросим дроби, зависящие от смеси изотопов), которые будут являться кратными четырем без единицы, т.е. равными $4n - 1$ (или $4n + 1$). Ясно, что это не случайность, и что всякая теория строения атома так или иначе должна объяснить это явление, тем более что и при радиоактивном распаде в рядах урана и тория выделение частицы α связано с уменьшением атомного веса остатка на 4, так как таков атомный вес ядра атома гелия, входящего в состав α -частицы. Очевидно, для чистых изотопов, т.е. для однородных атомов химического элемента, в структуре их должна принимать участие какая-то материальная группа, которая является кратной 4-м, помимо той, которая связана с водородом, т.е. материальной частицы с атомным весом, близким к единице.

Таковы эмпирические факты, которые, наряду с целым рядом других, должны служить основой всякой теории атома. Исходя из них посмотрим, какого же рода представления мы сейчас можем иметь об атомах химических элементов. Причем, конечно, я коснусь их только постольку, поскольку это необходимо для дальнейшего рассмотрения явлений, связанных с геохимическими процессами.

Мы встречаемся сейчас в этой области с чрезвычайно любопытным, знаменательным периодом в истории развития научного мышления, который довелось нам пережить. Мы, несомненно, сейчас переживаем эпоху перелома в воззрениях человечества, который хотя и совершался на наших глазах, но переживался не очень сознательно, и только теперь мы начинаем уяснять все его значение. Несомненно, мы подошли теперь к такого рода представлениям о материи, которые являются новыми в истории человечества, но которые в то же самое время подготавливались всей предыдущей его историей.

В конце XIX столетия переживалось любопытное настроение, охватившее широкие круги натуралистов. В нем мы видим значительное влияние философских воззрений на наши научные представления. Под влиянием развития энергетики и под давлением той философской критики, которую переживали все время атомистические воззрения, с которыми никогда не мирилась последовательно проведенная философская мысль, началось критическое отношение даже в области химии к атомистическим воззрениям. Под влиянием идей Оствальда, Гельма, под влиянием того, что эфир оказывал огромное влияние на все мышление натуралистов, они все больше и больше, с одной стороны, переходили к динамическим представлениям о веществе, а с другой – так или иначе связывали представления о материи с представлением об энергии. И многим наблюдателям казалось, что надо пойти по этому пути до конца и что сюда направляется научная мысль будущего. Между тем мы пережили резкий перелом в представлениях, совершившийся, можно сказать, совершенно неожиданно даже для лиц, которые работали в этой области. Этот перелом

показал, что тот процесс, который шел, в действительности не вел к крушению атомистического представления о материи, но вел к совершенному его изменению, к такому изменению, после которого наше атомистическое представление о строении материи действительно совершенно резко отличается в самых основных положениях от тех атомистических представлений, которые господствовали в начале XIX столетия и которые охватили всю химическую мысль этого времени. Из всего увлечения энергетическими представлениями в этой области сохранилось и перешло незыблемым в новые воззрения, в переработку атомизма, во-первых, убеждение, что есть тесная связь материи с энергией, а во-вторых, что самое представление об энергии должно получить атомистический облик, если только не войти целиком в атомистические формы выражения. Мы странным образом, столь обычным в истории человеческой мысли кружным путем, возвращаемся в новых своих представлениях о материи к тем представлениям, которые во второй половине XVIII века, в его 50–70-х годах с чрезвычайной ясностью и чрезвычайной глубиной выяснил один из величайших мыслителей, серб-рагузанин, иезуит Бошкович (R.-G. Boskovich, 1711–1787). В своей теории материи он рассматривал материю как состоящую не из протяженных частиц, но из центров сил, как он говорил, т.е. он придавал материи, говоря в нашей форме мышления, энергетический характер, в то же самое время сохраняя все удобства атомистического рассмотрения хода процессов.

Любопытна история самого Бошковича. Бошкович был в свое время из-за других своих работ – его теория материи не считалась современниками великим созданием – выбран академиком Парижской академии наук. Через сто лет после него, в 1850-х годах один из крупных работников Парижской академии наук, блестящий историк науки и блестящий тонкий мыслитель-физик, Араго (D.-F. Arago, 1786–1853), рассматривая историю Парижской академии, счел, что была совершена величайшая несправедливость тем, что был выбран иностранец Бошкович, человек, который по его мнению, ничего по сравнению с другими лицами, которых он перечисляет, важного не сделал, уже забыт в его время, а между тем его выбрали в ущерб местным ученым. Он считает, что академики не могли в своем выборе руководствоваться научными заслугами Бошковича. После Араго прошло около 60 лет, и для нас роль Бошковича принимает опять совершенно новый, неожиданный для Араго, облик. Мы видим, что, действительно, это был человек, который в свое время стоял впереди своих современников, нам сейчас приходится считаться с его мыслью, так или иначе возвращаться к тем воззрениям и представлениям о материи, которые теснейшим образом связаны с идеями Бошковича, потому что новое атомистическое представление о материи очень резко отличается от прежних атомистических воззрений, которые так долго господствовали, но всецело приближаются к идеям Бошковича.

Говоря о предшественниках современных воззрений о материи, которых еще больше выяснит дальнейшая история научного развития, мы должны вспомнить и другого ученого конца XVIII, начала XIX, профессора Вебера (I. Weber, 1753–1831), известного своими работами по электричеству, который доказывал, что материя состоит из электричества. Причем в его представлениях мы видим и убеждение, что эта материя состоит из электричества, так или иначе имеющего атомистический характер, правда, довольно

своеобразный. Воззрения этого рода были, по-видимому, нередко – и вероятно, будущая история науки проследит, как этот процесс мысли поколениями подготовлялся, может быть, даже не сказываясь в печатных документах и в литературе, но выражался в устных беседах, руководящих идеях научных поколений. Несомненно, поколениями мысли подготовлялось то новое представление, которое только теперь сложилось в ясной форме.

Теперь это новое представление о материи выяснилось в двух направлениях. С одной стороны, изменилось наше представление об энергии. Во-первых, созданием учения об электронах введено представление об атомах электричества, по крайней мере, отрицательного, и, во-вторых, во многом несоизмеримое с другими нашими пониманиями природы учение о *квантах* так или иначе вводит формы мышления атомистического характера по отношению к самым, казалось, от них далеким, явлениям энергии.

И вот среди проникновения атомистических воззрений в области энергии Д.Д. Томсон в начале XX столетия дает совершенно новое представление о строении атомов, тесно связанное с этим направлением идей в энергетике. Само это представление Томсона сейчас оставлено. Не по его пути пошла человеческая мысль, но, несомненно, вся научная работа Томсона и его попытки дать модели атомов оказали чрезвычайное влияние на всю современную научную мысль и вызвали резкое изменение наших представлений об атомистической гипотезе. В представлениях об атомах работы Томсона являются совершенной новинкой в вековой истории атомистических теорий. Он сразу перенес явление в новую плоскость. В представлениях Томсона ярко выразилась связь с другими работами и представлениями, которые связываются с атомистическим взглядом на окружающую нас природу, проникающим науку нашего времени. Кажется, впервые Максвелл (С. Maxwell, 1831–1879) в физических науках указал на важнейшее логическое следствие статистического представления о каком-нибудь явлении, а именно, что свойства изучаемых совокупностей тел не дают прямых данных для суждения о свойствах составляющих совокупность тел. В частности, он подчеркнул это для атомов и уже более 50 лет назад указал, что никакие явления, которые связаны с одновременным проявлением большого числа атомов, понятия о свойствах самих атомов дать не могут. Следовательно, если в прежних атомистических воззрениях исходили из свойств обычной материи и переносили их на мельчайшие ее части, которые называли, атомами, то делали логически неверный шаг, потому что те свойства материи, которые обычно изучали, в свойствах ли газов, в свойствах ли твердых тел или в свойствах жидких тел, или в свойствах химических соединений – эти свойства представляют свойства совокупности атомов, и никакого представления о самих атомах и их свойствах они дать не могут. Все без исключения прежние атомистические теории были построены исключительно на таком абстрагировании свойств совокупности атомов как свойств самих атомов. Томсон впервые пошел иным путем; он для представления об атомах обратился к явлениям, которые не связаны были с совокупностью и в которых мы могли так или иначе видеть отдельные атомы или, во всяком случае, проявление небольших их групп. Это была область некоторых явлений электрических разрядов в газах и металлах, явлений так называемой лучистой материи, радиоактивности, фосфоресценции и т.д., которые обратили на себя внимание и вызвали огромную работу физиков во второй поло-

вине XIX столетия. Они выявили совершенно новые свойства и новые явления материальной среды, которые раньше для материи казались совершенно невозможными. На основании этих фактов, а не тех, на которых строилась раньше в течение долгих веков человеческая работа в области атомистических представлений, Томсон дал первые основы той новой атомистической теории, которая сейчас является для нас путеводной нитью в исследовании нового и неизвестного. Томсон, исходя из данных опыта, представил атом резко отличным от той материальной среды, которой свойства мы изучаем. Атом Томсона состоял из атомов отрицательного электричества – электронов – и затем из положительных зарядов. Томсон прямо этого не подчеркивал и этого не развивал, но из его работ совершенно ясно видно, что он эти положительные заряды так или иначе считал связанными с атомами водорода, т.е. с тем самым представлением, к которому нас подводят новые, неизвестные в то время, факты. Томсон представлял систему атома чрезвычайно сложной. Количество электронов достигало большой величины – сотен и даже тысяч – и из них пытался построить соответственный механизм – модель атома, – все время проверяя свою постройку и открываемые в ней правильности опытом и наблюдением.

В своей теории он выдвинул и другую мысль, которая послужила путеводной нитью в дальнейших изысканиях в этой области, именно мысль о том, что эти атомы представляют из себя механизм, аналогичный не только формально, но и до известной степени, может быть, и по существу, с материальными системами, которые мы наблюдаем в небесных планетных системах. Следовательно, Томсон указывает на сложность того, что считалось самым простым. Этим путем в каждый атом вещества перенеслось совершенно новое явление, и для него возникли вопросы совершенно иного порядка, чем те, которые связаны со старыми атомистическими гипотезами, построенными раньше Томсона. Внутри отдельного атома материи пришлось считаться с атомами электричества, вызывающими своим движением и своим количеством то, что мы при изучении совокупности атомов изучаем как физические и химические свойства материи. Для него пришлось признать существование механических сложных систем, имеющих свои собственные законы, которые резко отличаются от тех законов, с которыми обыкновенно мы имеем дело при изучении совокупности атомов, т.е. материальной среды. Эти работы Томсона, однако, явились только прообразом будущих обобщений, они для нас сейчас имеют лишь исторический интерес, но без них не было бы современной теории строения атома, могущественного метода проникновения в неизвестное. Ибо изменив в корне представление об атомах Томсона, научная мысль в то же время целиком осталась в отмеченных его гением областях представлений.

На этой почве первые крупные шаги к будущему были сделаны, как нам теперь представляется, независимо дважды двумя исследователями. Вероятно, в дальнейшем история науки найдет многих их других предшественников. Сперва Ленард (Lenard) – из школы Кундта (A. Kundt, 1838–1894), один из крупнейших немецких физиков, много сделавший для построения всего учения об электронах, высказал гипотезу, которая, в сущности говоря, лежит и сейчас в основе наших представлений. Но ленардовская теория не получила влияния, не обратила на себя внимания. Через немного лет после него Ру-

зерфорд, исходя из эмпирических данных – других, чем Ленард – высказал то положение, которое сейчас лежит в основе всех имеющих реальное значение, т.е. помогающих научной работе, современных гипотез строения материи. Рузерфорд исходил из представлений Томсона, но опираясь на данные опыта и наблюдения, чрезвычайно упростил их, отбросил бесконечное количество сложных систем электронов, которые так характерны для моделей Томсона. Он представил себе строение атома также, как и Томсон, аналогичным планетной системе или общей системе небесных светил. Мы здесь имеем такую аналогию, которая оказалась чрезвычайно удобной формой мышления в решении целого ряда отдельных вопросов, ибо пользуясь ею, мы, перенеся достигнутое в области механики небесных светил в строение механизма атомов, сразу получили целый ряд, нередко неожиданных, следствий, доступных проверке опытом и наблюдением и давших возможность раздвинуть дальше область теории. Очевидно, это далеко не праздная мысль, не простая беспочвенная фантазия, а такая форма научного обобщения, закона природы, которая должна отвечать чему-то, по существу, реальному. И действительно, и Томсон, и Рузерфорд пришли к такому представлению, изучая распределение и значение материальных масс в физических явлениях, послуживших основанием современных взглядов на строение атома. Эти явления указывали на то, что материальная часть теряется в том объеме пространства, в котором наблюдается явление – например, движение частиц или катодных лучей и т.п. Подобно небесным светилам и их системам и здесь мы как будто имеем огромные «пустые» пространства по сравнению с находящимися и двигающимися в них материальными телами или тельцами.

Он представил себе атомы, так же как и Томсон, составленными из электронов и из положительных зарядов, разделенных пустым пространством. Но он предположил, что все положительные заряды сосредоточены в очень маленьком объеме атома, в котором находится вся его материальная масса, совершенно аналогично тому, что наблюдается в Солнечной системе. В Солнечной системе, например нашей, несомненно, материя занимает чрезвычайно малый, ничтожный объем, причем главная ее масса сосредоточена в центральном ядре – Солнце – в таком количестве, по отношению к которому масса всех остальных планет теряет свое значение. Исходя из реальных фактов, из наблюдения движений в материальной среде α -частиц, Рузерфорд пришел к убеждению, что они проходят через атом газа. Исходя из фактов, он представил себе, что в ядре атома находится вся его масса, почти целиком, а затем на далеком относительно от него расстоянии находятся все электроны, т.е. атомы отрицательного электричества. Частицы α свободно проходят в атоме между ними и только некоторые изменяются в своем движении благодаря влиянию массы ядра, вблизи которого они проходят. Опять-таки, так же как Томсон, исходя из участия электричества – энергии – в строении атома, он исходил из представлений, что сумма положительных зарядов и сумма отрицательных зарядов в атоме является одинаковой, так что взятый в целом атом электрически нейтрален. Между тем есть части его объема, которые являются электрически отрицательными – области около атомов отрицательного электричества – электронов. Ядро же так или иначе связано с положительными зарядами, все положительные заряды нацело находятся в нем, причем

величина этого ядра, т.е. его объем, чрезвычайно ничтожен по отношению ко всему объему атома.

Объем ядра выражается числами порядка 10^{-12} см и даже меньше, все положительные заряды и масса вещества сосредоточены в нем; радиоактивные свойства вещества зависят от него, химические и физические – от электронов. Важным отличием от теории Томсона является сведение явлений к относительно небольшому количеству отрицательных и положительных зарядов, участвующих в строении атома, в строгом соответствии с числовыми величинами, получаемыми наблюдением. В наиболее сложном примере для атома урана получилось 184 заряда (92 положительных и 92 отрицательных).

Таким образом, мы видим, что мысль Рutherfordа все время вращалась в области точного наблюдения, крепко держалась реальных явлений природы. И именно поэтому, кажется мне, мысль Рutherfordа явилась чрезвычайно благотворной и оказала огромное влияние на главные теории, которые имеют значение, их обусловила; в том числе и те две, которые сейчас должны обратиться на себя наше внимание.

Следующие шаги в развитии этих идей были сделаны так или иначе на почве представлений Рutherfordа. Из них для нас имеет чрезвычайное значение то изменение, которое связано с идеей, высказанной Ван-дер-Броком в 1913 году, восемь лет тому назад. Она через год после ее выражения дала повод Мозли сделать свое крупное обобщение, которое, как я указывал, в конце концов, явилось решающим для правильного представления о периодической системе химических элементов. Довольно трудно в этом огромном котле мысли, который теперь кипит, выяснить причины, как зародилась та или иная мысль у отдельных мыслителей и исследователей, и никогда нельзя угадать, как творится известного рода идея. Но ясно, что мысль Ван-дер-Брока была связана со значением положительных зарядов ядра, выдвинутой Рutherfordом. Ван-дер-Брок связал его идеи с периодической системой элементов. Он изменил ее, отбросив все дробы, которые имелись в атомных весах. Следовательно, он счел, что наблюдаемое в атомных весах отклонение от целых чисел не отвечает существу дела и зависит от каких-то других, побочных причин. Другими словами, он вернулся к гипотезе Проута. Правда, Проут считал, что эти дробы являлись результатом недостатков методов определения атомного веса. Ван-дер-Брок уже ясно видел, после столетнего улучшения этих методов, что причину нельзя искать здесь, она связана с более сложным явлением, связана, как мы это теперь знаем, со сложным характером наблюдаемых элементов – смесей изотопов. Из идеи Ван-дер-Брока вытекало, что атомное число и атомный вес находятся в известном соотношении и что атомное число не есть случайность, а отвечает количеству положительных зарядов, находящихся в избытке над отрицательными зарядами в ядре, или другими словами, количеству электронов (отрицательных зарядов), которые вышли из ядра и находятся во внешних частях атома. Количество же всех положительных или отрицательных зарядов, находящихся в атоме будет, по Ван-дер-Броку, определяться атомным весом, сведенным к целому числу. Так, например, возьмем какой-нибудь элемент, хотя бы бериллий; атомный вес бериллия (в целом числе) 9, причем он находится на 4-м месте. Следовательно, положительный заряд его ядра будет 4. Очевидно, из ядра, в котором заключена вся масса бериллия, определяемая атомным весом, т.е. 9-ю поло-

жительными зарядами, удалилось 4 электрона, отрицательных заряда. Эти 4 электрона находятся где-то во внешней части атома, а в ядре будет перевес 4-х положительных зарядов.

Это представление Ван-дер-Брока и необычайно просто, и прекрасно выражает радиоактивный распад элементов, как он наблюдается на опыте и выражается теми законами Содди, о которых я говорил в прошлой лекции. Очевидно, если из какого-нибудь атома удаляется α -частица, т.е. атом гелия (или его ядро), который имеет атомный вес 4, сопровождаемый двумя положительными зарядами, эти два положительных заряда удаляются из ядра того элемента, который выделил частицу альфа. Очевидно, оставшаяся часть атома будет принадлежать элементу, который имеет атомное число на два меньшее. Следовательно, этот элемент попадет в другую группу периодической системы, отходя на два места назад. Так, например, для радиоактивного распада урана (см. табл. V) уран-1 теряет один атом гелия и два положительных заряда и с 92-го места попадет на 90-е и т.д. В то же время, если теряется из ядра один отрицательный электрон, частица β , то, очевидно, для оставшейся части атома (урана x_1) его атомное число увеличится на 1, потому что увеличится, благодаря потере одного отрицательного заряда, количество его положительных зарядов. Вот совершенно простое представление, которое, однако, сразу позволило нам ясно понять высказанные раньше, основанные на эмпирических данных, законы Содди (1911 года), законы, которые могут быть выведены и из наблюдаемых химических характеров химических элементов при удалении из них частиц α или β . Это представление дало реальное понятие об атомном числе, оно показало нам, что атомное число представляет величину положительного заряда ядра атома, т.е. той его части, в которой сосредоточена вся масса атома, по крайней мере, в той степени, в которой могут быть оставлены без внимания ничтожные по сравнению с массой ядра массы электронов. Это представление Ван-дер-Брока легло в основу всех теоретических данных, с которыми нам приходится теперь иметь дело.

Я не буду касаться всех теорий, но не могу не остановиться на том, чтобы дать известного рода представление о тех двух течениях мысли, которые в настоящее время перед нами выясняются. Это две теории, которые находятся в разной степени, я бы сказал, разработки.

Одна из них была впервые разработана датчанином Бором (N. Bohr, [1885–1962]) и затем была развита целым рядом исследователей, в последнее время Зоммерфельдом (1921). Она теснейшим образом связана с представлениями о реальной аналогии между миром планет и миром атома. Согласно этой теории атом химического элемента чрезвычайно беден формами материальной среды; они находятся в ядре, в нем же и вокруг него рассеяны атомы электричества – электроны. Электроны, находящиеся вне ядра, движутся по орбитам, подобно планетам; движение электронов по орбитам и распределение орбит по отношению друг к другу, расстояния между ними, определенным образом отражаются в ряде явлений, и этим путем следствия теории могут быть проверены, например, путем изучения структуры спектров. В то же время количество электронов, находящееся во внешних орбитах атома, выражается в тех химических явлениях, которые мы изучаем в химии. Разработанная на этих представлениях теория все более охватывается сейчас математическим анализом, дает нам в целом ряде случаев, особенно для

разбора сложных явлений спектрального анализа, много новых, чрезвычайно ценных путеводных нитей, проверяемых на опыте. Вероятно, еще многое суждено открыть с ее помощью и в будущем. Но нельзя отрицать, что это все-таки только теоретическое предположение, и как всякое теоретическое предположение оно имеет известные удобства только до тех пор, пока оно дает нам возможность идти в неизвестное, является одной из форм выражения природного многообразия. Наряду с этой теорией существует сейчас, как и всегда в таких случаях, и другие.

Среди них надо отметить одну, во многом резко отличную, хотя и сохраняющую все основные черты и обобщений Рузерфорда, и обобщений Вандер-Брока. В отличие от первого, динамического представления эта теория рассматривает атомы как статическую систему электронов, расположенную вокруг положительно заряженного ядра. Ни электроны, ни ядро сами отдельно от атома в пространстве не двигаются. Она более ярко выражена сейчас американским физиком Ленгмюром (Langmuir) и в последнее время начинает обращать на себя внимание. Она заключается в том, что электроны дрожат или колеблются около некоторых определенных мест, с которых они не сходят. Они не являются аналогами Солнечной планетной системы, а представляют из себя, если так можно выразиться, перенесенное в атомный мир то строение, которое выявляется сейчас нам в кристаллах. Благодаря этому здесь для научной работы является новый помощник чрезвычайной мощности – явления симметрии. Потому что, несомненно, если только мы войдем в область представлений Ленгмюра, а не считаться с ними мы не можем, особенно сейчас, когда явления, связанные со структурой твердого вещества, открывают нам неожиданную картину материи, то и в атомном ядре мы должны видеть проявление тех же общих законов симметрии, как и в кристаллах. Значение симметрии – в теории знания – нами не совсем сейчас создается, но мы уже и сейчас не сомневаемся, что во всяком строении, связанном с физическими явлениями или с явлениями материальными, в его объяснении, симметрии предстоит огромное будущее. С каждым годом знание общих принципов симметрии становится все яснее, и они представляются все значительнее в системе научно охваченной природы. Едва ли мы можем оставлять без внимания явления симметрии, как это делает теория Бора; выступление их на первый план составляет крупное преимущество теории Ленгмюра. Она возбуждает среди физиков возражения скорее философского, чем научного характера, но таковы же возражения и против теории квантов, все глубже проникающей в наше научное мышление. В то же время эта теория и в явлениях спектрального анализа позволяет нам разобраться, может быть, в конце концов, с не меньшими удобствами, чем динамическая теория атома.

Какая из этих двух групп теорий правильнее – и правильнее ли вообще какая-нибудь из них – сейчас мы не знаем. Но с научной точки зрения является очень удобным, когда мы к какому-нибудь сложному явлению можем подходить с двумя столь различными методами искания. В очень сложных явлениях приходится работать с величайшим трудом; всякая новая схема, всякая новая помощь, которая оказывается той или иной теорией, является исключительно ценной. Нельзя не отметить, что и та, и другая теории все-таки явно недостаточны для объяснения некоторых явлений, реально наблюдаемых. Мы можем оставить эти явления в настоящее время временно в стороне,

но все равно они есть, потому что они представляют из себя эмпирические факты. Ни та, ни другая теория, например, не дают нам пока удовлетворительных объяснений тех явлений, на которые я уже указывал в начале лекции, которые связаны со свойствами металлических элементов. Нам приходится здесь строить новые гипотезы, например, представление о движении потоков электронов при неподвижных атомах или ядрах атомов и т.п. Есть и другие явления, остающиеся в стороне. Но здесь нет необходимости вдаваться в эту бесконечную область явлений. Для нас необходимо сознать основное положение, что рассматривая химические элементы, изучение истории которых в земной коре является задачей геохимии, мы вместо прежних химических элементов начинаем изучать разные системы атомов. Этих систем столько, сколько является химических элементов, причем основные черты их охватываются периодической системой Менделеева. Менделеев, распределяя химические элементы, в сущности, определял количество всех возможных типов систем атомов, обусловленных основным свойством – по нашему современному представлению величиной электрически положительного заряда ядра или его структурой.

Итак, во всем нашем дальнейшем изложении геохимии, опираясь на периодическую систему элементов, мы должны знать и помнить, что изучая химические элементы, мы, в сущности, изучаем нахождение в земной коре и историю в ней земных атомных систем. Очевидно, благодаря этому все наши прежние представления в значительной степени меняются и, между прочим, чрезвычайно увеличивается значение, которое получает элементарный химический анализ природных тел. Еще не так давно для выяснения химических явлений, с которыми нам приходилось иметь дело, мы обращали главным образом внимание и думали, что глубже проникаем познание тела, когда изучали химические соединения. Но сейчас мы знаем, что изучая химические элементы, анализируя тело по отношению к отдельным элементам, в каких бы ничтожных количествах в данной среде они не находились, мы проникаем, в сущности, наиболее глубоко в строение окружающей нас материи. Эти ничтожные количества элементов – типов атомов приобретают такое значение, которое раньше они не имели. Новые представления ставят новые задачи.

Хочу еще прибавить два слова. Сейчас внимание исследователей уже обращается дальше, к строению ядра и к строению электрона. Тут мы встречаемся с большим удобством представлений, примыкающих к идеям Ленгмюра, чем к идеям Бора, потому что перенесение на ядро или электрон динамических представлений о движении каких-то еще более мелких тел по орбитам, аналогичным орбитам небесных светил, является чрезвычайно затруднительным, аналогично теории эпициклов, между тем охват систем ядра или электрона законами симметрии, т.е. так или иначе статические представления, не связанные с движением, как будто, позволяют нам глубже и яснее проникнуть в их понимание. Но это задачи будущего. Они намечаются, но касаться их мы еще не можем.

Перейдем к изучению более доступных явлений, к истории в земной коре этих отдельных химических элементов, помня все время, что мы изучаем этим путем историю в земной коре всех возможных земных атомов разнообразного строения.

Как я уже указывал, мы можем в земных условиях изучить эту историю, если мы рассмотрим все формы нахождения химических элементов (лекция I). Таких форм для Земли и земной коры мы знаем четыре. Я напоминаю и подчеркиваю, что это верно только для Земли и, может быть, даже только для ее коры, и мы не можем утверждать, что нет других форм нахождения химических элементов в других условиях, например в небесной космической среде.

Наоборот, есть целый ряд указаний, что мы имеем там явления, которые не аналогичны тем, которые здесь наблюдаются. Из этих 4-х форм нахождения я не буду останавливаться на тех 2-х, которые наиболее изучены, и лишь на одном или на двух элементах надеюсь дать картину того, что мы этим путем можем получить в геохимии. Эти две, более охваченные научной мыслью, формы нахождения химических элементов представляют нахождение их в минералах, в строящихся из них горных породах и нахождение их в магмах. В минералогии и петрографии мы имеем уже огромный материал фактов, которым мы можем пользоваться, чтобы дать историю для химических элементов в этих формах их нахождения.

Но есть две другие формы нахождения элементов – нахождение в организмах (живом веществе) и в рассеяниях, которые до сих пор совершенно не охвачены и не приведены в систему научным мышлением, позволяющую связать их с неразрывными с ними другими формами нахождения. Из этих двух я остановлюсь на наиболее изученной области, где имеется уже значительный фактический материал, к сожалению, не сведенный в одно целое – на законах нахождения химических элементов в живых организмах, в том, что я буду называть живым веществом.

В природных земных условиях живое вещество занимает вполне определенную область земной коры, ту область, которая была названа в 1875 году, следовательно не так давно, Зюссом биосферой. Это название вошло в жизнь и, действительно, определяет одну из характернейших черт в структуре нашей планеты. Мы будем называть биосферой земную оболочку, в которой наблюдаются организмы. Биосфера занимает совершенно определенное место в земной коре, и прежде, чем идти дальше, необходимо определить эту область и хотя бы приблизительно учесть ее размеры и ее значение в нашей планете.

В среднем биосфера приблизительно может быть ограничена следующим образом. Высоту ее можно принять приблизительно ту, которая отвечает пыли, поднимающейся в нашей планете с ее поверхности. Эта пылевая атмосфера в среднем имеет около 5 км высоты, считая от земной поверхности. Это не значит, чтобы в ней жизнь и проявления жизни были бы очень значительны, но это значит, что в нормальных условиях, обычно, так или иначе, живые организмы, некоторые их формы достигают, находятся и могут быть найдены в этой области. Следовательно, мы должны здесь считаться с постоянно присущим этой части атмосферы органогенным парагенезисом химических элементов, т.е. такого рода нахождением химических элементов, которое вызвано явлениями, связанными с жизнью. Ниже атмосферы лежат гидросфера и литосфера, два названия, которые введены были тоже Зюссом и которые оказываются чрезвычайно удобными для всех наших суждений. Гидросфера не является, как известно, сплошной оболочкой, захватывающей весь земной

шар, она захватывает только его часть, и в среднем мы можем сказать, что приблизительно 71% земной поверхности занято водой и 29% занято сушей. Это число приблизительное, отвечающее нашим теперешним знаниям, хотя так как человек достиг теперь обоих полюсов, оно очень приблизилось к точному выражению. Уже давно был замечен, еще в XVIII веке, когда один из крупнейших географов и морфологов Бюаш (P. Buache, 1700–1773) впервые указал на это, резко различный характер распределения воды (гидросферы) в двух полушариях земного шара. В Южном полушарии мы видим значительное скопление воды, а в Северном имеем скопление суши. Для Южного полушария наблюдается 85% (в круглых цифрах) воды, значит гидросфера занимает около 5/6 его части, и 19% остается для суши; в Северном полушарии 61% воды и 31% суши. Но это распределение, которое связано с полушариями, отнесенными к оси вращения Земли; если же мы отойдем от этого представления и попытаемся разделить земной шар на две части так, чтобы максимальное количество в какой-нибудь его половине приходилось на долю гидросферы и минимальное на долю суши, то можно убедиться, что обычные цифры не дают полного представления об асимметрии в распределении суши и воды; различие между полушариями более резкое, чем для Северного и Южного. Одна из последних проб, которая, кажется, решает вопрос, была сделана Берже, который дал в 1916 году условия различного максимального распределения воды и суши, существующего на Земле. Именно, если мы возьмем Северный полюс на о-ве Дюме на $47^{\circ}27'42''$ северной широты – $2^{\circ}37'13''$ западной долготы от Гринвича, то мы получим центр полушария с максимальной сушей; здесь отношение суши к воде будет почти одинаково; суша – 1, а вода 1,1, т.е. суша 47,5%, а вода будет представлять из себя 52,5%. Другими словами, можно в строении Земли найти такого рода ее положение, при котором одно – Северное полушарие будет состоять приблизительно наполовину из воды и суши. И, соответственно, другое – Южное полушарие, центр которого будет находиться на юго-востоке от южной оконечности Новой Зеландии в Тихом океане, будет давать преобладание воды. Здесь, когда суши 1,0, воды будет 8,01. Следовательно, суша занимает 11,09%, а вода будет представлять из себя почти 89% всей поверхности полушария.

Гидросфера представляет из себя область, которая вся насквозь пропитана жизнью, следовательно, это самая мощная оболочка, связанная с жизнью. Мы увидим позже геохимическое значение живого вещества; очевидно, и такое различное его распределение, которое связано с таким своеобразным строением земной коры, не случайное, не может быть нами упускаемо из виду в геохимии.

По мере того, как мы изучаем, все больше и глубже, явление жизни, резче выясняется для нас огромное химическое значение этих процессов в истории всех химических элементов. В то же время мы видели, что химические элементы представляют из себя определенные системы атомов и что их распределение – средний химический состав земной коры – не является результатом случайных явлений, связанных с историей земной коры, а связан со строением атомов. В прошлой лекции я указывал, что он связан со строением ядра, потому что распределение элементов в земной коре связано с четным или нечетным их местом в периодической системе, с атомными числами. Очевидно отсюда, что все аномалии этого распределения неизбежно связанные с такой

мощной оболочкой, как гидросфера, захватывающей значительное количество земной поверхности и целиком проникнутой жизнью, приобретает особое значение.

Гидросфере новейшие наблюдения дают несколько меньшую глубину, чем ту, какую ей приписывали прежде, но все же глубина ее значительная. Она будет равна почти 3,65 км для открытого океана, т.е. для того, который имеет особое значение, ибо придаточные моря составляют всего 1,22% всей гидросферы. Для открытого океана распределение глубин видно из следующих чисел: при средней глубине, равной 3,65 км, 80,8% ее дают глубины от 2 до 6 км, а 1,5% приблизительно (некоторыми учеными дается другое число) от 6 до 10 километров. Наибольшая глубина меньше 10 км равна 9,78 километров вблизи Филиппинских островов.

Итак, гидросферой захватывается больше 0,7 земной коры, причем в одной половине захват меньше, почти наполовину, а в другой она захватывает почти 0,9 поверхности; в среднем ее мощность 3,65 км; [она] входит в биосферу потому, что, несомненно, до самых низов она вся более или менее проникнута жизнью. Таким образом, мощность 3,65 км есть не только мощность гидросферы, но и биосферы.

Очевидно, в составе гидросферы должен играть большую роль органо-генный парагенезис. Я напомним, что я уже раньше указывал, что, к сожалению, мы не знаем настоящего химического состава воды океана, потому что все анализы делались так, что выбрасывали из изучения живые организмы. Вследствие этого мы получили для всех наших выводов не реальный состав океанической воды, а состав воды теоретический, если можно сказать, который в природе не существует. И вследствие этого, исходя из этих анализов, мы получили бы целый ряд неверных геохимических выводов, если бы не вносили необходимые поправки.

Пределы гидросферы определяют только часть биосферы, для другой ее части – суши – границы иные. Но по отношению к суше пределы жизни, к сожалению, неизвестны. Мы можем сказать, что жизнь несомненно протекает всюду, где есть свободный кислород. Насколько мы можем сейчас проследить, все процессы окисления в биосфере являются в конце концов процессами биохимическими (лекция VII), т.е. свободный кислород исчезает, как и образуется, на Земле биохимическим путем. На некоторой глубине от земной поверхности свободного кислорода нет. Но мы знаем, что помимо организмов, которые живут за счет свободного кислорода, есть низшие, микроскопические организмы, кислорода для жизни которых не требуется, по крайней мере, кислорода в свободном состоянии. Как далеко вглубь они идут и насколько глубоко проникают, мы до сих пор совсем не знаем. Следовательно, границы, которые мы будем ставить, будут приблизительные, минимальные. Это будут границы нахождения свободного кислорода, так называемая кислородная поверхность. В среднем они будут колебаться от 0,5 до 1,5 км от земной поверхности; вероятно, в среднем около 1 км. Необходимо иметь в виду, что суша, которая возвышается над поверхностью океана, иногда в среднем не достигает 1 км; так, в среднем для Европы ее высота над уровнем океана около 1/3 км, для Азии в три раза больше. Таким образом, нижняя поверхность биосферы всюду лежит ниже уровня гидросферы.

К полученным величинам мы должны причислить еще и пылевую атмосферу, которая насыщена жизнью ближе к поверхности суши. Следовательно, мы можем сказать, что в среднем размеры биосферы определяются от уровня океана вниз от 1 до 3,6 км и вверх около 5 км. Следовательно, средняя толщина биосферы будет от 6 до 8,6 км. Но эти числа дают понятие только о средней мощности этой оболочки. В действительности отдельный организм проникает гораздо дальше – и выше, и глубже. Хотя в геохимии подлежат нашему изучению средние массовые проявления организмов (живого вещества), мы не можем оставить в стороне и их отдельные находения в земной коре, ибо отдельные случаи все-таки указывают пределы той оболочки, которой соответствует в земной коре биосфера, так как их действие в длинные геологические периоды времени не может быть ничтожным. Это область биосферы с пониженным проявлением живого вещества.

Мы знаем, что сейчас наибольшая высота, нам известная, около 9 км, несколько меньше (Гауризанкар 8,84 км); наибольшая глубина для моря несколько больше, она достигает, как я указывал уже, около 9,78 км. Несомненно, на больших глубинах и на больших высотах темп жизни очень незначительный, но все-таки влияние жизненных процессов организмов здесь должно сказываться. Сейчас чрезвычайно быстро увеличиваются границы верхнего нахождения организмов благодаря деятельности человека. Это явление опять-таки не является случайным, оно есть такое же естественное явление, как и все остальные проявления живого вещества; оно дает нам новые пределы биосферы, которые быстро увеличиваются. Сейчас на аэропланах достигают 10,5 км от земной поверхности, выше самых высоких гор; до этой высоты американец Рольфе поднялся в 1919 году. Очевидно, это только начало. Шары зонда с водородом в 1913 году достигали 37,7 км от земной поверхности. Во время последней войны большие снаряды, обстреливали Париж, достигали высоты выше 30 км. Беря наибольшую высоту 37,7 км и наибольшую глубину океана, приняв ее равной 9,8 км, мы получим 47,5 км биосферы, учитывая известные нам сейчас максимальные пределы влияния единичных организмов. В этой оболочке из 47,5 км, слой мощностью от 6 до 8,7 км представляет ту ее часть, которая относительно более богата жизнью. Средняя величина земного радиуса около 6300 км, а средняя высота атмосферы, следующей за суточным вращением Земли, около 500 км; следовательно, в среднем радиус всей планеты не менее 6800 км. Ясно, какую небольшую часть земного радиуса составляет не только более богатая жизнью биосфера, но даже пределы той земной оболочки, до которых достигает жизнь. Выраженные в виде дробей пределы эти будут составлять около $1/143$ земного радиуса, а для более проникнутой жизнью – от $1/1133$ до $1/800$ его части.

На первый взгляд кажется, будто биосфера представляет ничтожную часть земного сфероида. Но если мы рассмотрим в это явление, то мы можем увидеть, что это первое представление далеко не отвечает действительности. Для правильной ее оценки приходится считаться с явлением, с которым геохимии приходится встречаться на каждом шагу. А именно, оказывается, что мы нигде не встречаем областей твердой земной коры, в которой так или иначе мы не видели бы проявлений жизни и деятельности организмов, и мы не достигаем сейчас таких слоев атмосферы, в которых жизнь и деятельность организмов не сказывалась бы История химических элементов, всех без ис-

ключения, ясно нам это указывает. И нам приходится возвращаться, как это ни странно, к старым воззрениям; сейчас мы все больше и больше к ним переходим, к воззрениям, которые ярко и резко сказывались в XVIII столетии, когда один из самых глубоких натуралистов-мыслителей, создатель сравнительной анатомии, врач Вик д'Азир (F. Vioq d'Azur, 1748–1794), который погиб в полном расцвете сил, впервые совершенно ясно выразил представление, что в сущности говоря, организмы так или иначе влияют на все без исключения химические процессы, которые совершаются вокруг нас, и все земные слои так или иначе проникнуты жизнью организмов. Жорж де Бюффон (J. de Buffon, 1707–1788) развил дальше эту идею в конце своей жизни. Затем в начале XIX века Ламарк и Стефанс привели их в форму, которая для нас является неприемлемой, но которая в основе своей является верной потому, что она указывает на то, что мы, в сущности говоря, во всех геохимически изучаемых слоях и во всех проявлениях газообразных скоплений всегда встречаемся с ранее бывшей жизнью; Ламарк и Стефанс шли дальше, потому что и тот, и другой предполагали, что организмы творят жизненной силой сами химические элементы и что Земля представляет как бы остаток бывших организмов, постепенно на ней накопившихся.

В этой форме эта гипотеза, конечно, неприемлема, но основная идея, что так или иначе мы всюду видим следы той энергии и того вещества, которые находились в организмах, это для нас становится все более и более ясным. В такой форме к нашим идеям ближе всего подошел польский ученый, врач, в начале XIX столетия А. Снядецкий (A. Sniadecki, 1768–1838).

Вся земная кора охватывает приблизительно около 100 км, может быть, 70 км; дальше мы встречаемся с совершенно иной областью вещества, которое, по-видимому, не участвует в наших геологических процессах. Мы можем в геологии говорить только об этой земной коре и об атмосфере (максимальная высота 500 км), следовательно, об оболочке в 600 км. По сравнению с этими 600 км и биосфера покажется гораздо более значительной. Для огромного числа геологических процессов имеет значение только эта оболочка в 600 км, составляющая около 1/11 земного радиуса. По отношению к этой 1/11 части ярко проявляется значение живого вещества, причем ничтожное количество вещества находится в атмосфере, особенно за пределами нижней пылевой атмосферы; в таком случае главная масса вещества окажется сосредоточенной в слое не в 600 км, а в 105 км.

Из 70–100 км литосферы химически мы знаем только верхние 16–20 км и, говоря о значении биосферы, мы только их и должны принимать во внимание. Так, что по отношению к ним размеры биосферы в 8–5 км являются очень значительными.

Она еще более увеличивается, если мы примем во внимание те идеи об участии организмов в строении геохимических слоев, генезис которых в конце XVIII века я только что отметил. Сейчас для нас ясно, что на всю глубину 16–20 км отражается влияние биосферы, что все или значительная часть вещества, входящего в эту верхнюю часть земной коры, входит или входила в состав биосферы. Очень возможно, что это окажется верным для всей земной коры.

И в таком случае значение биосферы для геохимии земной коры станет совершенно исключительным и основным. Но этого мало. Биосфера действу-

ет не только своей массой, она сама по себе представляет активную область земной коры, самую активную, которая доступна нашему изучению в настоящее время, по крайней мере, по интенсивности тех химических процессов, которые нам приходится здесь наблюдать. Благодаря ее химической активности значение ее массы во много раз увеличивается. Но к этому я перейду в следующей лекции.

ЛЕКЦИЯ V

(16 июня 1921 г.)

Состав биосферы из вещества двоякого рода – косного и живого.

Живое вещество. Однородные живые вещества.

Количества однородных живых веществ в биосфере.

Вес и состав однородного живого вещества.

Разности одного и того же однородного живого вещества.

Смеси организмов как однородное живое вещество

В биосфере мы имеем оригинальную структуру земной коры, в ней помещены две формы вещества, которые с геохимической точки зрения различаются крайне резко. С одной стороны, обычные минералы и горные породы, которые ее составляют, с геохимической точки зрения резко характеризуются тем, что химические элементы, в них находящиеся, неподвижны, и если происходит в них изменение, то оно идет только с поверхности в местах соприкосновения с внешней средой, причем оно чрезвычайно быстро останавливается или идет очень медленно, и внутри масс, составленных из минералов или горных пород, нет химических реакций, если только внешние условия среды – особенно температура – не меняются очень резко. Больше того – если мы представим себе области, удаленные от тех, в которых происходит какое-нибудь изменение внешней среды, т.е. изменение параметров земных оболочек, связанных, как мы видели (лекция II), с явлениями равновесия, то там мы имеем область химического безразличия; химический процесс в них останавливается, и иногда миллионы лет никакого превращения и изменения элементов может и не происходить. Если иногда в этой области образуются подвижные равновесия, т.е. такие, в которых химические элементы входят и выходят в равном количестве, то эти равновесия являются опять-таки тесно связанными с изменением внешней среды. В минералах и горных породах действительно видим форму «мертвой» – косной – материи, как ее называли старинные натуралисты XVII и XVIII веков. И вот с этой косной материей в биосфере смешано другого рода вещество, которое связано с организмами. Для него уже в самом конце XVIII столетия Вик д'Азир впервые выявил как основное его свойство постепенное перемещение химических элементов. Оно было очень точно определено и выражено в знаменитом определении жизни Кювье (G. Cuvier, 1769–1832), которое несколько раз повторялось им и в начале XIX столетия, которое различно понималось после него, так

что иногда выбрасывалось из определения Кювье то, что, в сущности, являлось одной из самых главных составных его частей¹. Это определение Кювье (1807–1811) наиболее ярко и резко подчеркивает как раз то значение, которое живые организмы имеют с геохимической точки зрения. Кювье говорит: «жизнь есть вихрь более или менее быстрый и более или менее сложный, направление которого неизменно и который постоянно захватывает молекулы одних и тех же родов, причем отдельные молекулы постоянно в него входят и из него выходят, так что форма живого тела более для него существенна, чем составляющая его материя». Этот жизненный вихрь Кювье, выраженный в нашем современном языке с заменой молекул атомами, будет заключаться в том, что через всякий живой организм во время жизни, пока данный организм жив, идет непрерывный ток химических элементов, которые постоянно входят в состав организма и из него выходят, причем сохраняется внешняя морфологическая форма организма неизменно. Внимание биологов и обратилось на эту морфологическую форму, которая представляла для них самое главное, но с геохимической точки зрения, несомненно, выступает на первое место вторая сторона живого организма, которая сказывается в том, что каждый живой организм представляет из себя машину, непрерывно пропускающую закономерный вихрь атомов. Материя организма находится в вечном движении, изменении. Следовательно, мы имеем здесь форму материальной среды, резко отличную от той, которую из себя представляет косная материя. Там атомы и химические элементы почти не меняются или меняются только с поверхности, здесь все время химические элементы проходят через всю данную среду.

Мы знаем, что в биосфере эти две формы материи теснейшим образом между собой связаны, и из них одна является сама по себе инертной формой, другая представляет из себя ту активную форму, значение которой в истории всех химических элементов, по мере того как мы начинаем ее изучать, становится для нас все более или более ясным. К сожалению, мы сейчас в этой области – именно благодаря тому, что химическая сторона явления с точки зрения, интересной для геолога и геохимика, не обращала на себя внимания – можем идти только ощупью и не можем ответить в точных цифрах на самый основной вопрос, который стоит перед нами. Этот вопрос заключается в том, какую же часть биосферы составляет эта активная часть, это живое вещество, в котором постепенно и неизменно происходит тот вихрь, о котором говорит Кювье. Составляет ли оно маленькую часть биосферы или заметную ее часть. Очевидно, это задача, которая вполне разрешима. И если бы у нас было достаточное число анализов, учеты веса и химического состава организмов, знание их распределения, их нахождения, мы могли бы получить совершенно точное представление об этом явлении.

Сейчас мы можем иметь только приближенное представление. Понятие об этом приближенном представлении можно дать в нескольких цифрах. Если мы возьмем количество углерода во всей земной коре (я везде говорю о земной коре, для которой сделан подобного рода учет, т.е. на глубину до 16 км), то оно отвечает около полпроценту ее веса, может быть, немножко больше.

¹ Раньше и независимо от Кювье ту же мысль в иных образах блестяще развивал А. Снядецкий.

Цифра, которая обыкновенно дается, меньше. Кларк давал 0,3%, затем она была повышена до 0,4, но при этом повышении совершенно не был принят во внимание тот углерод, который находится в данный момент в организмах. Правда, отнесенный к 16 км, он является сравнительно небольшим, но все-таки, принимая во внимание гидросферу, он должен заметно повысить это число. Условно можно принять для всей земной коры 0,5%С. Его значительно больше в биосфере, самой верхней части земной коры. К сожалению, как раз для биосферы у нас нет точных данных о химическом ее составе, потому что учет состава может быть сделан сейчас наиболее точно в тех случаях, когда мы имеем дело с массивными породами, которые составляют главную массу земной коры. Химическое знание осадочных пород сильно отстало, а потому исчисление для биосферы более сомнительно, но во всяком случае ясно, что количество углерода в области осадочных пород исчисляется в больших долях процента, вернее, в процентах. Вероятно, оно колеблется от 1% до 3%, а может быть даже и больше.

Мы можем сейчас утверждать, что поверхностная пленка земной коры, биосфера, является значительно более богатой углеродом, чем вся земная кора. Это есть область обогащения углеродом, химическая его область, которая вследствие тех или иных причин (а одной из этих причин, как легко убедиться, и является появление жизни на Земле) скопляет и собирает его на земной поверхности. Огромная часть этого углерода находится в виде угольной кислоты или карбонатов, т.е. углерод биосферы не весь входит в живое вещество. Нельзя, однако, не отметить, что числа, которые приводятся для карбонатов, даются не для биосферы, а для всей области коры выветривания и верхней части метаморфической оболочки. Более тонкая верхняя область – область биосфера – явно будет более богата углеродом, но не в форме карбонатов. В ней, мы несомненно, имеем среду, в которой количество углерода равно нескольким процентам. В этой среде – биосфере – заметную часть углерода будут представлять из себя уже живые организмы, материя не косная. Какую часть, мы сейчас, к сожалению, сказать не можем, мы можем только говорить о порядке цифр. В составе живого организма углерод составляет, как обыкновенно полагают, от 5 до 20%, в среднем для разных групп организмов. Я беру здесь живой организм, всю материю, захваченную в жизненном вихре, а не умершую, высушенную, как это обычно делают. Для живых организмов количество углерода трудно сейчас учесть потому, что для всех морских и водных организмов процент этот чрезвычайно уменьшается – много меньше, иногда 1% – у нас, к сожалению, нет точных данных для его исчисления. Вероятнее цифра меньшая, чем большая. Если мы это примем во внимание, а также и то, что углерод, которого несколько процентов, в этой биосфере в значительно большей мере входит в состав организмов, то очевидно, что для живого вещества биосферы мы имеем дело с весом, который исчисляется, во всяком случае, процентами, а может быть, достигает десятка процентов веса биосферы. Здесь мы встречаемся с тем явлением, с которым будем встречаться все время в геохимии, как только начнем говорить далее о живых организмах. У нас нет данных, и не потому их нет, что их нельзя получить, а потому, что их получить не стремятся.

К таким же числовым представлениям о количестве материи, охваченной жизнью в биосфере, можно прийти и из изучения других элементов,

в нее входящих, например, фосфора. Количество его тоже увеличивается на самой поверхностной корке земной коры – в биосфере, – причем для него чрезвычайно характерно то, что в почвах его процентное количество не увеличивается, но скорее уменьшается в среднем содержании по сравнению с горными породами, так что это увеличение идет за счет организмов и продуктов организмов. Я не буду здесь касаться самих исчислений, но укажу, что получаемый в результате порядок цифр – для веса живых организмов, живого вещества – также измеряется процентами, а может быть, одной двумя десятиыми процента.

Таким образом, мы видим, что даже выраженные путем веса, в виде количества материи, живые организмы составляют заметную часть биосферы. Если же мы возьмем не только ту материю биосферы, которая в настоящее время охвачена жизнью, а примем во внимание все части биосферы, которые – уже мертвые – являются остатком когда-то живых организмов или получились в связи с их химическим воздействием или изменением, т.е. являются производением активной силы Солнца, той его энергии, которая прошла через живое вещество, мы получим многие десятки процентов из состава биосферы, значительную по весу ее часть. Мы в другой форме возвращаемся к старым идеям конца XVIII – начала XIX века, которые рассматривали земную кору как такую, которая в значительной степени создана жизнью. Действительно, в материальном субстрате биосферы мы видим стоящей на первом месте живую материю; особенно, если мы примем во внимание, что через живой организм постоянно проходит ток, вихрь химических элементов. Очевидно, тем самым значение живого вещества, организмов в истории каждого химического элемента, когда мы изучаем его изменения – историю его, кинетику, – а не его статическое равновесие, чрезвычайно увеличивается. А в результате [в] истории всех химических элементов – геохимии – можно сказать, что живое вещество является самым характерным признаком биосферы, а если взять продукты биосферы, то, вероятно, химически преобладающим.

Когда мы встречаемся с такого рода разнородной средой, какую представляет из себя смесь косного, мертвого вещества и вещества, охваченного жизнью, то, чтобы судить о происходящих в ней явлениях, необходимо найти общие элементы для живой и для косной материи, которые позволили бы одинаковым образом вести в них обеих геохимическую научную работу; другими словами, необходимо привести организмы в форму, удобную для работы в области геохимии. Тех обычных понятий, которые созданы в области биологии и в значительной степени основаны на изучении морфологии или свойств отдельных автономных единиц, которыми являются отдельные особи, их колонии или их сложные соединения, очевидно, недостаточно и с ними нельзя работать в геохимии, так как они резко отличаются от свойств гидросферы, минералов и горных пород, характеризующих косную материю геохимии.

Для плодотворной научной работы необходимо ввести новые понятия. Без них идти дальше в этой области невозможно. Новые понятия, связанные с геохимическим изучением организмов биосферы, основываются на двух положениях, которые являются результатом наблюдения. Первое из них заключается в том, что в геохимических явлениях, наблюдаемых в биосфере, совершенно исчезает отдельный организм, а вместо него становится их со-

вокупность. Организм действует только своей массой. Процессы природы слишком грандиозны, чтобы можно было сравнивать с ними проявление деятельности отдельного организма. В геохимии необходимо, таким образом, перейти к изучению массовых воздействий организмов на окружающую природу.

Второго рода положение заключается в том, что в геохимии должна изучаться не форма, являющаяся той основой, которая кладется в биологии в изучение органической жизни, а движения атомов, поддерживающие эту форму неизменной. В жизненном вихре Кювье, характеризующем организм, мы оставим в стороне его форму и обратимся к изучению движения слагающих его химических элементов.

При этом надо свести организмы на те же самые явления, которые мы изучаем с геохимической точки зрения в минералах и горных породах. Такого рода явлениями будут явления веса или массы, явления химически элементарного состава и явления энергии. Таким образом, весь живой организованный мир, который мы станем изучать с точки зрения геохимических процессов, должен быть выражен в совокупности организмов, сведенных на его *массу*, на его элементарный *химический состав* и на свойственную ему *энергию*.

Такого рода живой организованный мир, который сведен к этим элементам, я и буду называть живым веществом. Следовательно, живым веществом я буду называть во всем дальнейшем изложении совокупность организмов, сведенных к массе, к химическому элементарному составу и к энергии. И только в этом смысле я буду это слово употреблять.

Тут приходится сталкиваться с неудобством, которое обычно, когда приходится работать в областях знания, переполненных остатками старых представлений, иногда еще живых, иногда исчезнувших из нашей мысли, но оставивших исторический след. Термины употреблялись в этих областях знания различно. Так, в биологии живым веществом нередко называли, и до сих пор иногда называют, не то явление, которое называю я этим именем. Под этим именем подразумевают особую материальную субстанцию, которая свойственна только живому, по существу отлична от косного вещества; она как таковая обладает свойствами жизни. Это представление существовало в науке несколько веков и еще недавно проявилось в представлениях о живой протоплазме или о живом белке. Однако, если проследить историю этого термина, можно убедиться, что такое представление постепенно все больше и больше сходит с поля научного зрения, оно теряется в своем живом содержании и заменяется другими представлениями. Это представление о живом веществе было не единственным; одновременно под живым веществом подразумевалась материя, свойственная живому организму, без всякого рассмотрения того, что эта материя сама по себе живая или только находится в живом организме. Это представление тоже имеет целые века своей истории, и оно, например, резко проявилось в тех научных течениях, которые были связаны с французским культурным влиянием, в то время как представление о живом веществе в первом смысле было связано скорее с влиянием немецким, сперва немецкой натурфилософии, а потом и немецкой науки, материалистическим ее течением XIX столетия...

В дальнейшем изложении я буду употреблять термин «живое вещество», или «живая материя», именно в этом втором его смысле, считаясь с тем, что

и оно имеет за собой старинную вековую историю, которую я не буду здесь излагать, представляет собой термин не выдуманный, а термин, корни которого находятся в нашем мировоззрении.

Следовательно, материя, которая находится в живом веществе, та же самая или во всяком случае мы не видим ее химического отличия от материи косной. Если мы сведем ее к весу, элементарному химическому составу и к энергии, то мы можем с ней орудовать совершенно также, как научно работаем с той материальной средой, которая находится в минералах. Итак, живое вещество есть совокупность организмов, сведенная к весу, к элементарному химическому составу и к энергии. Для живого вещества отдельный организм будет представлять его элемент. Но этот элемент живого вещества сам по себе нам не будет нужен в геохимии потому, что мы будем иметь дело в ней только с его совокупностью. Однако мы должны его все время иметь в виду, для того, чтобы разобраться в его совокупности.

Получив термин, удобный для сравнения с мертвым веществом, мы перед собой ставим дальнейший вопрос – как подойти с этим термином к тому сложному явлению, которое представляет из себя биосфера. И тут вступает новое понятие, на котором и необходимо остановиться.

Как мы знаем, окружающая нас биосфера есть чрезвычайно сложное морфологически явление, и обыкновенно оно состоит из живых организмов разной формы. Мы знаем теперь несомненно и можем это положить в основу нашего суждения как эмпирический факт, что форма организма отражает его химический состав, в том числе и элементарный химический состав. Следовательно, раз мы видим разнообразие форм организмов, мы должны неизбежно, на основании того, что мы наблюдаем, заключить, что и элементарный химический состав этих тел будет совершенно различный. Итак, в биосфере мы имеем нас окружающее, разнородное живое вещество. Чтобы разобраться в этом разнородном живом веществе, нам приходится выделить в нем однородные части, которые легко подлежат нашему изучению. Разобравшись в этих однородных частях, зная их количество, их энергию, зная их элементарный состав, мы можем затем разобраться и в том сложном явлении, которое представляет из себя вся биосфера.

Я буду во всем дальнейшем обозначении называть *однородным живым веществом* совокупность организмов одного и того же вида или расы. Прежде чем идти дальше, необходимо в самых кратких чертах остановиться на том сложном явлении, которое лежит в основе всей биологии – на понятии вида, поскольку с ним необходимо считаться для того, чтобы идти в области геохимии.

Я не имею, конечно, возможности останавливаться здесь на каких бы то ни было подробностях, но остановиться на этом в общих чертах необходимо, потому что иначе мы потеряем связь с конкретными и реальными явлениями природы.

Из групп организмов, которые приняты биологами, нам незачем принимать во внимание более крупные единицы, чем вид. И род, и семейство, если мы посмотрим на их распространение в биосфере с геохимической точки зрения, явно представляют из себя совершенно разнородные группы, химически между собой не связанные. Поэтому, хотя теоретически можно построить

представление об особом для них однородном живом веществе, оно не имеет в геохимии никакого реального значения.

Совершенно другое – видовое однородное живое вещество. В целом ряде случаев мы видим, что область земной поверхности занята иногда сплошь индивидуумами одного и того же вида. Наш сосновый лес, хлебное поле представляют из себя такое однородное видовое живое вещество; оно действует в своей совокупности в одном направлении; одинаковы химически индивидуальные жизненные вихри, его составляющие. Совокупность неделимых одного и того же вида представляют из себя такой химический механизм, который вызывает очень определенное, своеобразное, на вид нам незаметное, однако, самое, может быть, могущественное изменение, какое наблюдается на земной поверхности.

Но, как мы знаем, понятие вида есть явление очень сложное и имеет за собой длинную историю. И вот тут, в этом понятии, в последнее время идет целый ряд изысканий и крупных обобщений, которые мы не можем оставлять в стороне и в геохимии. Опять-таки, если мы посмотрим на это явление с точки зрения геохимической, то странным образом особенно важными представляются как раз не те явления, которые в настоящее время захватывают внимание биологов и которые для них имеют большое значение. Геохимика интересуют такие изменения в понимании вида, на которые сейчас мало обращают внимания в биологии.

В учении о виде сейчас главное значение имеют более мелкие его подразделения, указывающие на сложный состав его, на его неоднородность.

В сложном явлении разнородных вариаций вида, его более дробных частей, имеющих, несомненно, отражение и в химическом составе, в его колебаниях и отличиях, для целей геохимической работы легче всего разобраться, исходя из идей, высказанных в яркой форме рано умершим академиком нашей Академии наук Коржинским. Именно С.И. Коржинский (1861–1900), кажется, впервые лет 30 тому назад указал на то, что в более мелких подразделениях вида мы можем различать два разных явления. Одно связано так или иначе с географической обстановкой зарождения вида, и Коржинский назвал создаваемые этим путем разности вида *proles*. Пролесом будут называться изменения или разности вида, связанные с географическими элементами Земли, например с климатом или просто местом, в котором находится изучаемый растительный организм. Коржинский говорил про растения, но его выводы касаются понятий более общего характера. Можно убедиться, что подобного рода разности вида имеют отражение в явлениях геохимии. Это разновидности, которые географически ограничены, в которых, следовательно, можно выделить в природе живое однородное вещество в определенных массах, причем в каждой местности оно будет морфологически различно, а следовательно, должно быть различно и химически. В идее Коржинского «географическая обстановка» служит основой для соединения вида. Это его представление, в сущности говоря, является связанным с еще более древними представлениями, с которыми у нас прервалась традиция. Вдумываясь в него, мы видим, что оно тесно связано с теми представителями, которые когда-то в конце XVIII и в начале XIX века связывались с гармонией в природных отношениях и которые, как мы теперь знаем, являлись проявлением равновесий, наблюдаемых в биосфере или живом веществе. В геохимии в дальнейшем из-

ложении нам постоянно придется иметь дело с подобного рода явлениями и, в сущности, географический термин, который употребляется здесь Коржинским, указывает только на то, что мы здесь имеем известные формы равновесия организма с окружающей средой, его изменения, зависящие от изменения элементов окружающей среды.

Но Коржинский указал, что есть и другого рода изменения в организме – разности вида, которые связаны не с внешней средой, не с приурочением к ней организма, а с внутренними его изменениями или с воздействием факторов, вроде человека, который не является фактором географического характера. Мы знаем, что человек изменяет целый ряд видов в расы; к ним понятие «пролес» Коржинского ни в коем случае не подойдет. Если, основываясь на этом идеале, мы обратимся к более мелким разностям вида, которые наблюдаются в природе, то мы можем сказать, что все пролесы Коржинского, все те разности вида, которые тесно связаны с изменением организма под влиянием внешней среды, являются чрезвычайно важными с геохимической точки зрения не только потому, что отвечающие им однородные вещества нередко встречаются огромными, более или менее чистыми скоплениями, но также потому, что имеющиеся данные указывают нам на резкое отличие в химическом составе близких видов из географически различных областей. Их роль в истории химических элементов будет иная. То же самое наблюдается и для рас, полученных человеком, но эти явления не выражены резко для других биологических явлений животного и растительного царства, не связанных с географической обстановкой.

Это ясно из рассмотрения современных течений, связанных с изменением представлений о старом виде систематиков – старом виде Линнея (K. Linné, 1707–1778). С одной стороны, выяснилось, что в Линнеевском виде есть разновидности, которые тесно связаны с представлением «географической обстановки» Коржинского. Это так называемые «подвиды», которые меняются в различного рода местностях, меняются в зависимости от климатических условий, причем различия могут передаваться и наследственно.

Для установки подвида в биологии передача имеет первостепенное значение, но этого нет, если рассматривать явление с геохимической точки зрения. Раз в какой-нибудь местности, при действии внешних условий, постоянно повторяются какие-нибудь определенные морфологические свойства организма, очевидно, определенным образом меняется и его химический состав. С геохимической точки зрения совершенно безразлично, связано ли это изменение с такой структурой организма, которая позволяет передачу его наследственно и при других условиях, или нет. С геохимической точки зрения важно только то, что в течение длинного ряда веков – пока существуют эти внешние условия повторяются в данной местности одни и те же особые формы организмов; ибо очевидно, они отвечают особому однородному живому веществу. Таковы подвиды, перед которыми останавливаются морфологи и ботаники, не зная, куда их отнести потому, что они не сохраняют своих морфологических признаков в другой среде. Я приведу один пример, который выдвинул один из вдумчивых русских ботаников Г. Пачоский (G. Paczowski, [1864–1942]) и который резко сказывается для всякого наблюдателя южной русской природы. В степях юга есть так называемые блюдца, или маленькие низины, которые весной заливаются водой и представляют одну из харак-

терных сторон наших южных степей, в том числе и черноземных. На них в Херсонской губернии и некоторых других местностях, которые не являются еще окончательно выбитыми культурой, развивается особый пырей, который Пачосский называет *Agropyrum repens pseudocosium*. Этот пырей дает совершенно разные по морфологическим признакам формы в засушливые и во влажные годы на одной и той же впадине. Пачосский указывает, что если бы пришлось определить подобного рода формы, то их пришлось бы отнести, несомненно, в крайних чертах к разным видам. Из одного и того же корневища при разных условиях, в зависимости от малого или большого количества влаги будет идти та или иная форма. То, что эти подвиды химически различны, ясно а priori потому, что большее или меньшее количество влаги не только резко меняет цифры состава растения, увеличивая количество его воды, но оно меняет и состав почвенных растворов, откуда растение берет свои элементы. Элементарный состав растений – и, по-видимому, отношения между его элементами – будут иные. Это пример подвида, который ботаниками никогда не признается таковым, но который при химическом изучении природы не может не учитываться, потому что он очевидно указывает на иной ход геохимических процессов, идущих в этой местности.

При учете живого вещества, во всяком случае, необходимо доходить, по крайней мере, до подвидов старого Линнеевского вида; обычно наблюдается, что эти подвиды не встречаются вместе, в одном месте один подвид заменяет другой. Они образуются из одного и того же вида, приспособляясь к тем внешним различным условиям, которые господствуют в данных местностях, давая в конце концов картину замены старого вида новыми, морфологически различными, иногда наследственно закрепленными подвидами. Это явление подвидов не обращает в настоящее время большого внимания биологов, но для нас они имеют чрезвычайное значение. Они – а не Линнеевские виды – представляют из себя, в конце концов, те однородные вещества, на которые с геохимической точки зрения нужно разбивать биосферу, чтобы подойти к ее пониманию.

Большое внимание биологов обращено сейчас на другого рода изменение Линнеевского вида, которое, несомненно, связано с гораздо более крупной переработкой внутреннего строения организма, но с геохимической точки зрения они не имеют такого большого значения. Это опять-таки более всего ясно в области растительных организмов, причем здесь, несомненно, изучение этого явления представляет известный интерес и с геохимической точки зрения, ибо оно тоже связано с химическим составом. Однако, так как мы имеем дело с организмами как с массовым явлением, то его изучение в геохимии отходит на второй план, тогда как для биологов оно выдвигается на первое место. В растительном царстве эти явления были впервые отмечены Жорданом (H. Jordan, [1814–1897]) лет 40–50 тому назад, но проникли в науку, обратили на себя внимание ученых через долгое время после этого. Можно различить две таких разности вида – так называемые, *элементарные виды* и *чистые линии*.

Если не каждый, то очень многие Линнеевские виды, наблюдаемые в одном и том же месте, являются, по существу, морфологически разнородными, причем для составляющих эти виды индивидов – элементарных видов – признаки наследственно передаются и довольно постоянны. Между тем, если мы

возьмем Линнеевский вид в целом, то получается представление о нем как о таком, средние признаки которого сильно колеблются около известных пределов. Эти элементарные виды близки по своим признакам к средним признакам Линнеевского вида, но отклоняются от них в разные стороны. Индивиды Линнеевского вида разнородны, принадлежат к разным элементарным видам. Если пользоваться сравнением, то строение Линнеевского вида оказывается сходным с тем представлением о химических элементах, к которому мы подходим благодаря изотопам. Линнеевский вид в природе является чем-то целым, и в то же время он – подобно химическому элементу состоит из различных морфологических единиц – «изотопов». Есть две формы сложности Линнеевского вида: 1) *элементарные виды*, когда растение размножается не самоопылением, а опылением или ветром, или насекомыми, и 2) *чистые линии* Иогансена (W. Johansen, [1857–1927]), связанные с явлением самоопыления, причем Линнеевский вид представляет сложный комплекс – популяцию – сложенный из близких, но морфологически различных неделимых. Каждый Линнеевский вид обычно состоит из нескольких, иногда очень многих элементарных видов (или чистых видов); есть случаи, когда его дробят чуть ли не на 200 и больше элементарных видов, не всегда, правда, встречающихся совместно. Работы последних лет указали на чрезвычайное распространение элементарных видов в природе, и, конечно, с морфологической точки зрения их выявление чрезвычайно важно и возбуждает массу новых вопросов. Но с геохимической точки зрения они имеют малое значение, потому что элементарный вид или чистая линия могут существовать в природе отдельно только в том случае, если человек употребляет энергию и охраняет их от окружающей среды; если же такой охраны не будет, то он через некоторое время перейдет в ту сложную смесь, какую всегда представляет природный Линнеевский вид. Очевидно, для геохимии, изучающей природные комплексы, элементарные виды и чистые линии исчезают. Они имеют значение лишь для решения отдельных частных вопросов. Так, если бы мы стали изучать механизм нахождения в земной коре какого-нибудь химического элемента, то для его выяснения анализы чистых линий или элементарных видов могут дать иногда новые, может быть, важные указания. Для огромного большинства задач геохимии можно оставить в стороне всю эту область явлений, интересующую особенно биолога.

С геохимической точки зрения огромное значение приобретают другие разности Линнеевского вида, так называемые *биологические* или *физиологические виды*, которые морфологически выражаются чрезвычайно слабо и представляют разности, отличающиеся на основании иных, передаваемых наследственно, признаков. Такими признаками могут быть, например, или привычки, проявления инстинкта древнего организма, или связь его с определенным паразитным хозяином или местообитанием. Так, например, некоторые хермесы – тли – морфологически почти не различимые, отличаются только по тем растениям, которые служат местообитанием – и пищей – их определенных – летучих – поколений. Или различные виды омелы, паразитирующие на определенных растениях, но на первый взгляд не различимые. Это явление в широкой степени распространено в природе, и мы едва только входим в область изучения окружающей нас среды с этой точки зрения.

Правда, в конце концов для этих видов открывают и морфологические различия, но они чрезвычайно мелкие, обычно не улавливаемые и открываются уже после того, как изучение биологии вида указало на его разновидность, вопреки внешнему сходству особей.

В этом случае в отличие от элементарных видов разнородные части разделены в природе. Они имеют большое значение в геохимии, ибо они химически различны, и существуя в земной коре, нередко в чистом виде в значительных массах, могут быть изучены в своем геохимическом эффекте.

Таким образом, мы, различая видовое однородное живое вещество, в основу его будем класть Линнеевский вид или подвид, не разделенный на элементарные виды и чистые линии. Затем будем для его построения принимать во внимание биологические или физиологические виды и те ойкологические разновидности, которые не передаются наследственно, но существуют при повторении определенных условий местообитания, вроде того примера с пыреем, о котором я только что говорил.

Это та природа, которая существовала вокруг нас до появления культурного человека. Но мы знаем, какие огромные изменения в ней произвел культурный человек, который уничтожил и заменил значительную часть ее живого вещества, все большую и большую часть, по мере хода времени, своими новообразованиями или теми из старых однородных живых веществ, которые он сознательно или бессознательно поддерживает своей энергией или своим сознанием, т.е. той силой, которую он проявляет в природе благодаря своему сознанию. Если бы мы стали изучать геохимические явления, оставляя в стороне эту роль человека, на почве так называемой девственной природы, той, которая не тронута культурой и реально существовала лишь в конце ледникового периода и которую сейчас мы можем только восстанавливать или только кое-где видим ее остатки, и то в чрезвычайном изменении, то мы получили бы неправильное представление о современном лике Земли. Для правильного понимания современности необходимо считаться с организмами, созданными культурой, с той их совокупностью, которая образуется вызванными человеческим творчеством расами или подрасами. Ясно, что здесь мы имеем дело не с пролесами Коржинского, а с такого рода формами, которые не связаны прямо с естественной географической обстановкой, а вызваны к жизни той формой среды, которая поддерживается усилиями человека.

Итак, при рассмотрении геохимических процессов и при разложении биосферы на слагающие ее однородные живые вещества мы будем принимать во внимание – помимо тех масс однородного живого вещества, которые создались безотносительно к человеку – и те, которые я буду называть культурными *расовыми формами живого вещества*, теснейшим образом связанные с деятельностью человека. Сейчас они захватили огромную область земной коры, особенно суши. Вся биосфера, следовательно, будет состоять 1) из косной материи, 2) из однородных живых веществ, видовых или подвидовых и, наконец, расовых однородных живых веществ.

Обращаясь к ее изучению, первый вопрос, который неизбежно возникает, есть вопрос о количестве форм однородного живого вещества в среде косной материи. Но обращаясь к изучению живого вещества в земной коре, мы вступаем в область, которая для нас, привыкших работать в области минералогии, является резко отличной и прежде всего чрезвычайно сложной. В то

время как количество видов минералов равняется, в крайнем случае, 3500, не больше, здесь мы встречаемся с их миллионами, причем по мере того, как идет развитие науки, все больше человек убеждается, что число видов организмов больше, чем он предполагал. Ход истории науки неизменно опровергал – все в том же направлении усложнения – его подсчеты. Очень часто приходится слышать, что это увеличение количества видов, т.е. форм однородного живого вещества, является просто следствием преходящих мнений, научной моды, получается благодаря тому, что начинают дробить виды на основании произвольно выбранных, случайных признаков. Несомненно, есть случаи, когда разница для подсчетов числа видов для одной и той же группы организмов отдельными наблюдателями получается чрезвычайно большой. Но если мы возьмем эти подсчеты в целом, в их исторической обстановке, в средних числах, то все эти крайности отпадут. В общем, в науке есть некоторое среднее течение, которое при различении видов вовсе не основывается на мелких признаках, а выделяет новые виды лишь благодаря большему проникновению в природу. Когда движение науки укладывается, отбрасываются крайности, побеждает среднее, мы видим, что это среднее все более и более увеличивается, т.е. медленно эмпирически растет в науке убеждение, что реальное явление природы значительно более сложно, чем оно представлялось сперва человеку.

В начале XIX века А. Гумбольдт впервые попытался учесть количество всех видов всех организмов на земном шаре; он принимал во внимание не только те, которые были известны и описаны в его время, но пробовал учесть их конечное число, которое получится в окончательном итоге работы. Эта мысль Гумбольдта имеет и сейчас для нас огромное значение. Она основывается на убеждении, что число видов есть закономерное явление и не есть случайность, что оно имеет предел, все равно, будет ли оно явлением постоянным или медленно меняющимся. Это число есть одно из важных постоянных, характеризующих нашу планету, особенно ее биосферу. Гумбольдт представил себе, что человек дойдет в конце концов при учете разнообразия живого до нескольких сот тысяч видов и на этом остановится.

Сейчас прошло сто лет; у нас описано уже более 700000 видов организмов, и ясно, что число Гумбольдта оказалось чрезвычайно малым, т.е. воображение одного из наиболее проникновенных и широких натуралистов, бравших мир как целое, как Космос, оказалось слабым в оценке его сложности. Через несколько десятков лет, в середине XIX столетия к этим подсчетам подошел другой крупный натуралист, создатель современной геологии Ч. Лайель (Ch. Lyell, 1797–1875). Он уже считал, что количество видов организмов, которые одновременно существуют на нашей планете, нам известные и неизвестные, может достигнуть от одного до двух миллионов.

Прошло еще несколько десятков лет, и если мы обратимся к исчислениям нашего времени, то увидим, что числа и А. Гумбольдта, и Ч. Лайеля остаются далеко позади, что мы несколько больше научились понимать сложность природы. Наши ожидания выражаются значительно большей цифрой, как это прекрасно видно на следующем частном примере. Довольно известный энтомолог Шарп (B. Sharpe) в 1883 году пытался учесть, сколько будет открыто в конце концов видов всех насекомых. Насекомые представляют из себя, как мы знаем, такую форму живой материи, которая является самой большой по

количеству видов, охватывает наибольшее число однородных ее форм. Отмечу здесь, что для насекомых существует, по-видимому, и другое явление, имеющее геохимическое значение. Очень возможно, что именно в форме насекомых сосредоточилось на суше наибольшее количество живого животного вещества по его весу. Этот вопрос мы можем сейчас только поставить – дать точных чисел нельзя за недостатком данных. Во всяком случае, количество живого вещества гораздо больше сосредоточено в виде насекомых, чем его находится в форме высших позвоночных. Шарп в 1883 году исчислял число видов насекомых от 500 000 до 1 миллиона. Через 6 лет он опять вернулся к этому вопросу и дал новые цифры, увеличил их число до 2-х миллионов. За истекший небольшой промежуток времени, вдумавшись в интересующее его явление, он увидел, что разнообразие природы гораздо больше, чем это ему сперва казалось. Еще через немного лет, в начале XX столетия другой известный энтомолог, много сделавший для изучения прикладной энтомологии Соединенных Штатов, Рилей (Riley) сразу дал такое число, которое стоит значительно впереди всех исчислений. Мы, основываясь на опыте прошлого, не можем считать его преувеличенным. Рилей принимал во внимание темп увеличения вновь открываемых видов в области мало исследованной группы насекомых, еще недостаточно изученных. И в результате своих подсчетов он подошел к заключению, что число видов окажется равным 10 миллионам, и только тогда человек закончит учет фауны насекомых. И это число Рилея было принято как вероятное другим крупным и опытным энтомологом-систематиком Каршем (Karsch). Это предел представления о разнообразии живого вещества – в одной, правда, наиболее сложной, его группе – дальше которого пока человеческая мысль не пошла.

Эти числа явно показывают нам огромное разнообразие живой материи, т.е. разнообразие химического состава слагающих ее подвижных вихрей химических элементов. Если, оставив насекомых, мы обратимся к числам других организмов, мы всюду увидим то же самое явление – цифры видов растут по мере хода знания, чрезвычайно велики по сравнению с косной материей. Их величина, может быть, нам покажет время, опять-таки еще недостаточная – нашу мысль, при подступе к этой работе учета однородного живого вещества с химической точки зрения, все еще пугает.

Эти числа предполагаемые, но велики и те числа, которые отвечают действительно наблюдаемым и изученным видам организмов. Мы всюду видели, что количество видов животных и растений, нам известное, непрерывно растет по мере роста наших знаний (табл. VIII¹). Беря для животных более новые цифры, [мы видим, что] они указывают нам, что в 1898 году Мебиус (Möbius) исчислял известные виды животных, в том числе и насекомых, в 419 600. В 1911 году (через 13 лет) Пратт (Pratt) дал цифры еще большие. По исчислениям Пратта за это время количество их увеличилось до 522 400. Сейчас это число перешло, вероятно, значительно за 600 000, а может быть и больше. Новые подсчеты мне неизвестны, но судя по тому, сколько каждый год

¹ Эта таблица не дает полного обзора исчислений, а дает некоторые исторические даты. Она позволяет в общем оценить ход научной работы в течение времени. Я дам ее, несмотря на ее неполноту, с целью обратить внимание на эти вопросы, слишком мало, кажется мне, охватывающие мысль натуралистов.

**Исчисление количества видов организмов (однородных живых веществ)
в хронологической последовательности**

Год	Ученый	Число видов
<i>I. Животный мир</i>		
1. Общее число видов животных		
1758	Linné	4236
1859	Agassiz и Broun	129530
1886	Ludwig и Leunis	273220
1898	Möbius	418600
1911	Pratt	522400
2. Млекопитающие – Mammalia		
1758	Linné	183
1768		216
1780	de Buffon	300
1781	Pennant	419
	Dasmarets	Около 700
	Temmingh	800
1838	К. фон Бэр	1100–1200
1850	Waterhouse	1500
1886	Ludwig и Leunis	2300
1898	Möbius	3500
1905	Prouessart	9388*
1911	Pratt	3500
3. Птицы – Aves		
1758	Linné	444
1768		900
	Sclater	7300
1834	Grey	8000
1854	Bonaparte	8300
1871	Grey	11164
1876	Wallace	10200
1886	Ludwig и Leunis	10000
1898	Möbius	13000
1902	Reichenow	14000
1909	Sharpe	18939
1911	Бианки	15000
1911	Pratt	11000
1921	Сушкин	21000***
4. Рептилии и амфибии – Reptilia и Amphibia		
1758	Linné	181
1768		286
1886	Ludwig и Leunis	3500***
1898	Möbius	5000
1911	Pratt	49004*

Таблица VIII (продолжение)

Год	Ученый	Число видов
5. Рыбы – Pisces		
XVI век	Древние	До 150
	Bondelet	244
1758	Linné	414
1768		399
	Gmelin	800
1803	Lacépède	1200–1300
1804	Bloch	1400
1828	Cuvier	Больше 5000
1885	Gunther	9000
1886	Ludwig и Leunis	9000
1898	Möbius	12000
1911	Pratt	12000
1921	Л. Берг	15000
6. Насекомые – Insecta		
1758	Linné	1936
1768		2740
1808	Fabicius	20000
	Ray	20000
1824	Cuvier	50000
	A. von Humboldt	44000
		150–170000
1859	Agassiz и Broun	[?]
1864	К. фон Бэр	80000 (всех существующих до 160000)
1883	Sharpe	500000–1000000 (всех существующих)
1886	Ludwig и Leunis	200000
1889	Sharpe и Lord Washington	250000 (всех существующих 2000000)
	Riley	10000000 (всех существующих)
1898	Möbius	291050
1898	Lampert	около 300000
1905	Никольский	больше 150000 (некоторые считают 500000)
1907	Handlirsch	Больше 384000
1910	Shipley и McBreyd	250000
1911	Pratt	360000
1920	Семенов-Тяньшанский и Гандлирш	462000 ^{5*}
7. Mollusca и Brachiopoda		
1758	Linné	674
1768		924
1832	Broun	1400
1859	Agassiz и Broun	11800
1886	Ludwig и Leunis	21320

Таблица VIII (продолжение)

Год	Ученый	Число видов
1898	Möbius	50000
1905	Никольский	30000
1911	Pratt	61000
	8. Arachnida	
1758	Linné	78
1859	Agassiz и Broun	2000
1886	Ludwig и Leunis	4000
1898	Möbius	20000
1911	Pratt	16000
	9. Myriapoda	
1758	Linné	16
1886	Ludwig и Leunis	800
1898	Möbius	3000
1911	Pratt	2000
	10. Crustaces	
1758	Linné	89
1859	Agassiz и Broun	1500
1886	Ludwig и Leunis	5600
1898	Möbius	8000
1900	Lampert	6000
1911	Pratt	16000
	11. Bryozoa	
1758	Linné	35
1862	Broun	571
1898	Möbius	1000
1911	Pratt	1700
	12. Tunicata	
1758	Linné	3
1862	Broun	230
1886	Ludwig и Leunis	300
1898	Möbius	400
1911	Pratt	1300
	13. Coelenterata	
1758	Linné	74
1859	Agassiz и Broun	1820
1886	Ludwig и Leunis	3000
1898	Möbius	3000
1911	Pratt	4500
	14. Vermes	
1758	Linné	41
1859	Agassiz и Broun	1600
1886	Ludwig и Leunis	6300
1898	Möbius	8000
1911	Pratt	11000
	15. Echinodermata	

Таблица VIII (продолжение)

Год	Ученый	Число видов
1758	Linné	29
1859	Agassiz и Broun	550
1886	Ludwig и Leunis	2370
1898	Möbius	3000
1911	Pratt	4000
16. Spongia		
1758	Linné	11
1859	Agassiz и Broun	290
1886	Ludwig и Leunis	600
1898	Möbius	1500
1911	Pratt	2500
17. Protozoa		
1758	Linné	28
1859	Agassiz и Broun	1510
1886	Ludwig и Leunis	4130
1898	Möbius	6000
1911	Pratt	8000
II. Растительный мир		
18. Общие исчисления		
	Греки и арабы	Около 1400
		Phanerogamae
		Cryptogamae
XVI век	I. und G. Bauhin ^{6*}	5000
1758	Linné	7093
	Murrey	10000
1807	Wildenow	17547
	A. von Humboldt	17000
1812	Thomson	30000
	Sprengel	31000
1820	Decandolle	56000
1838	Lindley	37000
		7000
		(может достигать 90000)
1837	Henslow	60000
	Decandolle	80000
1847	Lindley	92930
1849	Hooker	8000
1883	Bentham и Hooker	95620
1896	А. Бекетов	116570
1900	Vinès	105500
1912	Hesenhagen	132523
1918	Van Tighem и Contantin	118125
1919	Л. Липский	Около 150000
1922	Н. Кузнецов	150000–155000 (все существующие)

Таблица VIII (окончание)

Год	Ученый	Число видов
<i>По отделам для споровых (некоторые цифры)</i>		
1. Высшие споровые (сосудистые)		
1896	А. Бекетов	3800
1900	Vinès	3500
1905	Christensen	5940 (Filices и Hydropteridiae)
1912	Hisenhagen	7000
1918	Van Tugthem и Constantin	4500
2. Мхи – Musei		
1893	Schiffner	3965 (Hepaticae)
1896	А. Бекетов	3800
1900	Vinès	7500
1918	Van Tugthem и Constantin	13375 (Muscineae и Hepatica)
3. Водоросли – Algae		
1858	А. Бекетов	Больше 6000
1896	«	5000
1897	Hauptfluich	8000
1900	Vinès	14000
1918	Van Tugthem и Constantin	40000
4. Грибы – Fungi		
1896	А. Бекетов	14600
	Saccardo	66514
1900	Vinès	40000 (с бактериями)
1918	Van Tugthem и Constantin	31000 (с бактериями – 32000)
5. Мухомycetes		
1911	Wettstein	Около 450
1918	Van Tugthem и Constantin	Около 420
6. Лишайники		
[?]	Nylander	1400
1900	Vinès	5000

* Считая и вымерших.

** С подвидами.

*** Рептилии 2500, амфибии 1000.

* Рептилии 3500, амфибии 1400; в 1905 году А. Никольский исчислял их 900.

* Вычислено из числа Гандрилша (1907), принимая увеличение по А. Семенову-Тяньшанскому в 6000 видов ежегодно.

* I. Bauhin (1543–1613), G. Bauhin (1560–1624).

открывается видов, несмотря на необходимость исключения неправильно их установленных, мы видим, что движение все время идет по поднимающейся кривой, и мы далеко еще не дошли до конца наших познаний животного мира.

Если мы возьмем растительный мир, то тут мы увидим те же явления. И здесь разнообразие природы превышает ожидания ученого. В 1836 году Линдлей (G. Lindley, 1797–1865) предполагал, что всего будет открыто видов растений до 80000, а в конце XIX века А.Н. Бекетов (1825–1902) указывал, что их всего не больше 170000. Он даже дает более точную цифру – 170485 – как предел, на основании некоторых заключений. Эти цифры Линдлея и Бе-

кетова – двух крупных систематиков своего времени – показывают, чего ожидали натуралисты. Удивительным образом, за исключением цифры Рилея для насекомых которых, может быть, подошел с более правильным историческим чутьем, точные эмпирики ожидали всегда гораздо меньше, чем то, что открывалось перед наблюдателями. Остановимся на некоторых цифрах, которые покажут наши знания о реальном количестве растений на земной поверхности – явнобрачных и тайнобрачных. В 1778 году, в конце XVIII века Линней знал всего 8000 видов. И в 1837 году, на следующий год после исчислений Линдлея, Генслоу (Hanslow), указал, что найдено до 60000 растений. Самый последний учет относился к 1918 году, когда исправили числа Константен и Ван Тигем (Constantin, Van Tighem); они указывали 176300 видов растений, научно описанные. Следовательно, число Бекетова для всего количества растений уже превзойдено; видов уже найдено больше, и все еще конца не видно.

Итак, ясно, что цифра 750000 видов, которая выражает в настоящее время число научно описанных видов организмов, далека от выражения разнообразия природы. Старое исчисление Лайеля должно быть поднято. Если бы мы даже не приняли число Рилея для насекомых, которое, однако, много имеет за собой, потому что, действительно, разнообразие насекомых и количество вновь открываемых видов во всех местностях крайне велико, причем тропические насекомые, мало видные и не бросающиеся в глаза, едва научно затронуты, и даже, повторяю, если мы не возьмем число Рилея, то во всяком случае количество видов организмов далеко будет не два миллиона, как думал Лаеиль, а гораздо больше – не меньше четырех миллионов. Если мы возьмем число Рилея, оно подымется значительно больше, до 13 или 14 миллионов. Вот те цифры, с которыми нам приходится иметь дело при подсчете однородного живого вещества.

С этим разнообразием видов связано и разнообразие заключенных в организме химических соединений. Ясно, что того количества соединений, которое наблюдается в природе, в живом веществе, далеко до сих пор не достигли работы наших лабораторий. Для лабораторий перед нами открывается, в сущности, бесконечное количество соединений, но из них известны едва ли большее 150000; между тем как для живого вещества мы имеем миллионы видов, причем едва ли можно сомневаться, что в этих миллионах видов имеется не меньшее количество различных химических соединений – комбинаций молекул. Может быть, даже окажется верным, что каждый отдельный вид организма – каждая однородная живая материя – имеет свои химические соединения, отсутствующие в других.

Такова та колоссальная задача, которая делает чрезвычайно затруднительным – как будто недостижимым – распознавание сложной формы живого вещества, которое захватывает биосферу. Но в действительности, если мы подойдем к этим явлениям с геохимической точки зрения, вопрос в значительной мере упрощается. Это ясно видно уже и в другой части биосферы – в минералах.

Для них при решении общих вопросов геохимии или геологии приходится иметь дело не с 3500 телами, а с 100–150 минералами, строящими горные породы. То же самое наблюдается и для живого вещества. И здесь приходится иметь дело не с миллионами тел, ибо и для живой материи надо брать не те

организмы, которые хотя и встречаются нередко и существуют в течение миллионов лет, но малочисленны на всей земной поверхности, иногда встречаются в немногих граммах, как это наблюдается для многих насекомых. Надо брать те, которые встречаются в земной коре в значительных количествах. Таких видов организмов много меньше; мы будем иметь дело здесь с десятками тысяч.

Натуралист никогда не останавливается перед этими большими числами, а разбирается в них путем организованной и вековой работы. Очевидно, здесь придется идти по этому пути, причем на первом месте должны быть приняты во внимание такого рода организмы, которые встречаются в наибольших количествах, в миллионах тонн. По-видимому, большинство их нам известно, т.е. они входят в число описанных видов. Вероятно, только среди рыб, среди некоторых морских организмов, может быть, среди некоторых насекомых и среди некоторых низших растений мы встречаемся с принадлежащими сюда формами живого вещества, которые еще не охвачены нашим учетом. Едва ли они очень значительно изменят наши представления. Сейчас, после почти 200-летней научной работы, можно сказать, что в общих чертах мы стоим на прочной базе и большая часть (по весу) однородных живых веществ биосферы захвачены научным знанием. Это разнообразие форм – десятки тысяч организмов сравнительно с сотней минералов – есть наиболее характерное отличие химически активной части земной оболочки – живого вещества – от минералов. Очевидно, эта сложность химического состава не является случайностью; она связана со сложным вихрем атомов химических элементов, проходящим через живые вещества, связана с их химическим составом.

Разделив таким образом разнородные составные части живого вещества на огромное количество видовых или расовых однородных живых веществ, подлежащих нашему рассмотрению, является необходимым в немногих словах выяснить, что же, в сущности говоря, будет представлять из себя однородное живое вещество с геохимической точки зрения. Однородное живое вещество не будет вполне совпадать с тем представлением, какое имеет биолог об организме, потому что геохимика интересует не организм, а массовый эффект организма, поскольку он связывается с химическим составом в геохимических процессах. Поэтому в геохимии необходимо брать не организм очищенный, не организм более или менее чистый, а тот средний организм, который находится в природе со всеми посторонними примесями, которые постоянно в нем находятся. Эти примеси не могут быть выброшены из нашего рассмотрения при учете его химического значения.

Поэтому живое вещество – его химический анализ и его вес – не будут отвечать химическому анализу и весу чистых организмов морфологов. Мы имеем здесь полную аналогию тому, на что я указывал раньше по отношению к виду. Подобно тому как для нас имеет интерес и значение не морфологически чистый вид, которым является элементарный вид или чистые линии, а сложный вид Линнея – массовое явление, которое наблюдается в природе, точно также имеет значение не состав чистого организма, а «грязный» организм, сказывающийся своим составом на химических реакциях Земли.

С этой точки зрения, чтобы получить понятие об элементарном химическом составе живого однородного вещества, приходится для данного вида

брать анализы цельного неделимого как он есть; при этом приходится учитывать при анализе и исследовании часть окружающей среды, необходимой для сохранения неделимого живым, например, в морских организмах, в рыбе, некоторое количество воды, которое необходимо в момент взвешивания для того, чтобы организм не находился в положении умирания. Затем надо учитывать все посторонние вещества, которые в него входят (например, воздух и воду), все его выделения, экскременты и прочие, которые в момент взвешивания в нем находятся. Они должны быть прибавляемы к весу живого организма, потому что они представляют из себя среднюю добавку к весу, обычно существующую в природе, и определяют, следовательно, химический состав организма, представляют закономерное явление. Если мы этого не будем делать, то мы не получим правильного представления, с химической точки зрения, о реальном организме. Затем надо включать в этот вес и пищу, которая вошла в организм и находится в нем в данное время. Очень резко это сказывается, если мы возьмем, например, какие-нибудь личинки жуков или дождевых червей, живущих в почве, и будем делать их химический анализ. Для получения химического состава морфологически чистого неделимого, интересующего биолога, нужно предварительно очистить пищевой канал животного, в который входит масса земли, постоянно пропускаемая через него дождевым червем или какой-нибудь личинкой пластинчатоусых жуков. С геохимической же точки зрения реальным элементом однородного живого вещества является именно дождевой червь или личинка с входящим в них составом пищи и земли, которую они пропускают и которая не является случайным явлением, а все время подвержена химическим изменениям, протекающим при ее прохождении через пищевой канал червя или личинки. Следовательно, если мы хотим иметь представление о живом веществе, о его массе, о химическом составе дождевых червей (или личинок), то должны брать его с содержимым желудка, хотя с морфологической точки зрения это содержимое составляет постороннее тело. Мы знаем, что дождевые черви или личинки пластинчатоусых жуков являются главными обитателями подземных частей почвы наших широт и иногда только временами, нередко через долгие годы, выходят на земную поверхность; они оказывают громадное влияние на химические процессы, которые идут в почве и под почвой, являются важным фактором их химии.

В момент взвешивания известная часть организмов умирает, а другие рождаются; опять-таки для среднего веса живого вещества приходится и их брать во внимание.

Таким образом, с геохимической точки зрения химический состав и химический анализ особи вида, т.е. элемента живого вещества, не будут совершенно отвечать тому, что отвечало бы чистому отдельному организму – биологическому элементу живого вещества. Тот объект, совокупность которого образует живое вещество, будет не чистый организм, а организм, взятый в его химических проявлениях в окружающей среде.

Чрезвычайно важна еще одна особенность однородного живого вещества, которую надлежит иметь в виду и всегда учитывать, когда мы имеем с ним дело. В каждом организме мы всегда имеем целый мир посторонних организмов, и если бы мы захотели сделать химический анализ и знать химический состав морфологически чистого организма без примеси других, то

эта задача была бы почти неразрешимой, потому что удалить всех паразитов или другие находящиеся в данном неделимом организме мы никогда не в состоянии. Совершенно ясно, что если мы анализируем какое-нибудь растение или животное, то мы анализируем это со всем его содержимым, в том числе с целыми миллионами мельчайших организмов, которых мы от него отделить не можем. С геохимической точки зрения такой анализ правилен потому, что эти включенные в другой организм в природе всегда встречаются в этих условиях; некоторые из них иначе совершенно не встречаются, они существуют лишь в более сложных живых комплексах, а не отдельно. Поэтому ясно, что такие живые вещества представляют закономерную смесь очень сложного характера, на которой я останавливаться сейчас не буду. Они играют огромную роль в целом ряде геохимических процессов в связи с общей структурой живого вещества. Я скажу об этом несколько слов, когда буду говорить об общей структуре живого вещества.

Таким образом, когда мы берем однородное живое вещество и выражаем его в весе, в элементарном химическом составе и энергии, то мы должны всегда помнить, что мы имеем сложное природное явление, которое мы изучаем в массовом эффекте. Строго говоря, эти его свойства не будут отвечать свойствам «чистых» организмов того видового или родового названия, которое ему дается. Только главная масса его отвечает им, а несколько процентов (а иногда и много процентов) принадлежит стороннему веществу разного рода, которое неизбежно его сопровождает и, очевидно, геохимически от него неотделимо. Но, больше того, сама основная масса однородного живого вещества, вполне отвечающая какому-нибудь одному виду, подвиду или расе, является сложной.

Путем различных наблюдений биологического характера легко убедиться, что когда мы говорим, что мы называем однородным живым веществом совокупность организмов одного и того же вида, или подвида, или расы, то мы не имеем однообразного явления, а имеем явление сложное, оно может быть делимо и разделяется в природе на несколько частей. Этих частей мы имеем нередко для некоторых организмов одного и того же вида четыре, пять, шесть и больше. Дело в том, что изучая явления геохимического учета биосферы, необходимо прежде всего брать такого рода однородное живое вещество, которое по своей массе играет заметную роль в истории химических элементов, а не встречается в ничтожных количествах, которые можно оставлять в стороне. Надо для этого брать организмы, которые господствуют в тех биоценозах, из которых строится наша биосфера. С этой точки зрения очень часто однородное живое вещество распадается на целый ряд разностей. Эти разности являются следствием того, что индивиды или колонии одного и того же вида или расы, которые строят однородное живое вещество, морфологически не одинаковы всегда или в разные времена своего существования. Очевидно, при геохимическом учете, при химическом анализе или при взвешивании мы должны принимать во внимание эти их различия.

На этом основании можно различить четыре разные формы однородного живого вещества. Во-первых, в целом ряде случаев многие организмы распадаются в природе на однородные живые вещества различных возрастов. Получаются *возрастные разности однородного живого вещества*. По тем даже немногим анализам, которые у нас имеются, мы знаем, что возрастные раз-

ности однородного живого вещества имеют различный химический состав. Химические элементы проходят при этом правильные циклы своей истории в биосфере, проходя через возрастные стадии. Для растений в некоторых случаях это точно установлено по отношению к целому ряду элементов; состав меняется с возрастом. Следовательно, если мы будем брать растения в виде молодой зелени, или же когда оно будет в цвету, или когда оно будет в плоду, то мы получим разный химический состав отвечающего ему однородного вещества. С этим связаны, нередко своеобразные, закономерности, имеющие значение не только для биологии данного растения, но играющие роль и в истории отдельных химических элементов. Как пример можно привести обычно нам известный осенний листопад, который представляет чрезвычайно важное явление в истории кальция в земной коре, по крайней мере в наших местах, потому что обыкновенно к этому времени кальций в растениях собирается в листьях, и падающие листья дают золу, которая для целого ряда деревьев включает гораздо больше 50% CaO ; кальций постоянно уносится этим путем из организмов и накапливается в почве; очевидно, его количество в разные возрасты жизни растений различно. Такого рода организмы, как насекомые или ракообразные, в которых морфологически резко различаются разные возрастные стадии, как например, для насекомых стадия личинок или стадия гусениц, по химическому составу различны в разных возрастах. К сожалению, анализов немного, но те анализы, которые имеются, указывают это с несомненностью. В то же самое время мы знаем, что одно и то же однородное живое вещество находится в разные времена года в этих химически различных стадиях. Следовательно, очевидно необходимо различать здесь несколько — два, три и т.д. однородных живых вещества для одного и того же вида.

То же самое наблюдается в природе нередко по отношению к явлениям *пола*.

К сожалению, химических анализов отдельно мужских и женских особей у нас имеется чрезвычайно мало, но те, которые имеются, дают указания на довольно резкие отклонения, иногда в чистом химическом составе и даже в качественном. Например, работы Ф. Гента (F. Hunt), показывают, что для раков *Limulus* количество меди и железа в мужских и женских особях чрезвычайно резко колеблется. Во многих случаях особи разного пола различимы не геохимически, а именно тогда, когда в природе они встречаются совместно, как это наблюдается для обычных, бросающихся в глаза организмов, причем в огромном большинстве случаев для них и количество мужских и женских особей не отличается очень резко друг от друга. Но есть случаи, когда мы имеем развитие в природе исключительно или мужских, или женских особей. В истории целого ряда организмов мы имеем или временные скопления мужских или женских особей, или просто в известные времена не существуют мужские или женские особи, или в известных местностях не наблюдаются мужские или женские особи вместе. Так, например, обыкновенный на нашем юге всем известный пирамидальный тополь известен у нас только в виде мужской особи; или *Elodea canadensis*, захватывающая наши реки и скопляющаяся в огромных количествах, следовательно, играющая заметную роль в истории земной коры в данной местности, всегда представлена в наших странах (она занесена к нам из Америки) только в женских особях. Так что мы имеем здесь разделение однородного живого вещества на половые разности.

Очевидно, если мы возьмем химический анализ, вес и энергию в тех случаях, когда *Elodea canadensis* или пирамидальный тополь встречаются в виде мужской и женской особей отдельно, или когда они смешаны в природе, мы имеем разные числа для их однородных скоплений в природе и получаем для однородного живого вещества две или три разные *половые разности*.

Другого рода разности наблюдаются и в тех организмах, которые обладают сменой поколений – *поколенные разности* в которых, например, бесполые и половые поколения чередуются иногда через несколько лет или в разных циклах в одном и том же году. Опять-таки морфологически эти тела различны, и приходится допустить, что и химически они являются различными.

Наконец, приходится различать и *социальные разности однородного живого вещества*, которые, например, наблюдаются в такого рода организмах, как термиты или муравьи, которые скопляются нередко в больших количествах, а муравьи сейчас представляют из себя в тропических и подтропических областях такое живое вещество, которое преобладает, по-видимому, по весу над всякого рода насекомыми. А так как я уже указывал, что, вероятно, насекомые являются максимальным по весу животным живым веществом на суше, то, очевидно, мы не можем не считаться с тем, что представление о них получается различное в зависимости от того, какие формы социальной структуры данного организма мы будем принимать во внимание.

Суммируя все эти явления, мы видим, что в однородном живом веществе, сведенном на химический элементарный состав, на вес и на энергию, мы должны, с одной стороны, различать видовые, подвидовые, расовые и подрасовые его разности, а с другой стороны, для каждой из них различать разности биологического характера в тех случаях, когда они проявляются в окружающей природе в виде отдельных массовых скоплений, разности возрастные, половые, поколенные и социальные.

Еще на одной особенности живого вещества надо остановить внимание. Это случаи сложных смесей, в которых мы не можем отделить и получить однородного живого вещества в чистом виде. Я говорю не о тех случаях, когда в организме находятся хотя бы массами паразиты или сожители, как, например, инфузории, живущие в желудке жвачных; они всегда составляют небольшую часть живого вещества и оказывают ограниченное влияние на его структуру и на его химию.

Но есть гораздо более сложные образования, которые представляют тончайшую смесь двух или нескольких организмов, которые влияют друг на друга на каждом шагу; для них нет хозяина и сожителя; мы не знаем, к какому однородному веществу их отнести. Таковы, например, различные формы симбиоза, вроде лишайников. У некоторых новейших морфологов, как у Ван Тигема и Константена (1918), лишайники совершенно исчезают из классификации растений. В них они видят простой симбиоз разных видов грибов и водорослей. С геохимической точки зрения несколько тысяч видов лишайников должны, однако, несомненно быть сохранены как таковые и являются особой формой однородного живого вещества. К тому же лишайники играют огромную роль в истории химических элементов в земной коре, они вызывают разнообразные процессы выветривания и нередко содержат огромное количество зольных частей в своем составе. Делить их, как делают морфологи,

на отдельные виды водорослей и грибов мы в геохимии не имеем права и возможности потому, что геохимическим агентом является сам симбиоз как таковой, представляющий с этой точки зрения из себя однородное живое вещество.

В этом случае и в других мы имеем дело с симбиозом; но в виде однородных живых веществ наблюдаются и другие смеси организмов. Таковы, например, *галлы* растений, обратившие на себя внимание уже в XVI веке. В истории научной мысли они уже играли важную роль для выяснения целого ряда биологических представлений – хотя бы в истории идей о самопроизвольном зарождении. Но их роль не кончена, они должны вызвать к себе и в настоящее время большое внимание натуралистов, особенно с точки зрения геохимической. Галлы, или орешки, – всем известные образования, которые появляются на целом ряде растений, нередко в массовых количествах. Они образуются под влиянием паразитов, грибов или насекомых, иначе членистоногих. В них отделить одно однородное живое вещество – животное или растительное – от другого невозможно, потому что под влиянием глубоко внедрившегося животного меняется химический состав самого растения. Вихрь элементов, который идет в организм, меняется в своем элементарном химическом составе; вещество животного проникает в растительный организм, ткани его перерождаются, и получаются сложные образования, которые сами по себе представляют однородное с геохимической точки зрения живое вещество. Мы не можем разделить его на животное и на растение, оба изменены, химически влияют друг на друга и образуют закономерную – хотя и временную – смесь. Их изучение в последнее время – благодаря практическому их значению в культурах многих растений – начинает обращать на себя все больше внимания; образовалась даже целая наука, цецидология, которая ими занимается. Сейчас мы стоим лишь в начале выяснения их значения. В 1858 году Гайнгофер насчитывал количество всех галл насекомых около 300 (от 300 до 350), а через 50 лет Гуар дает число их до 6000, и сейчас идет здесь быстрый рост наших исчислений, может быть, более быстрый, чем по отношению к другим видам животных и растений. Галлы являются однородным живым веществом, мы должны изучать их целиком, устанавливать их вес, химический состав, энергию, хотя морфологически, несомненно, они не представляются чем-нибудь единым, а представляют часть растения и находящегося в нем животного или гриба, который частично изменяет вещество своего обитания.

Все время являются здесь разнообразные новые вопросы по мере того, как мы углубляемся в сложные явления окружающей нас природы. Я не буду на них останавливаться. Нам важно лишь установить сложный характер того живого вещества, т.е. той самой активной и, вероятно, весьма значительной по весу составной части, которая является характерной для биосферы.

ЛЕКЦИЯ VI

(23 июня 1921 г.)

*Человечество как однородное живое вещество
и особенности его геохимического влияния.*

Структура живого вещества:

организмы автотрофные и гетеротрофные.

Остатки живого вещества в биосфере.

Количество живого вещества как постоянная величина Земли

В прошлый раз я указывал на то, что мы можем свести организмы биосферы к живому веществу, т.е. рассматривать их совокупность как бы сведенную к массе, к химическому составу и к энергии. При этом получается целый ряд новых аспектов природных явлений и возбуждается ряд вопросов, имеющих общий интерес, не связанных с историей химических элементов. Я не имею, конечно, возможности останавливаться здесь на разнообразных вопросах, сюда относящихся, но все же прежде, чем перейти к роли живого вещества в истории отдельных химических элементов, я остановлюсь на некоторых общих проявлениях в биосфере живого вещества, которые необходимо знать для выяснения его геохимического значения.

Прежде всего приходится остановиться на том изменении, которое производится в истории химических элементов на земной поверхности той своеобразной формой живого вещества, которую представляет из себя человечество в его современном культурном состоянии. Человечество оказывает влияние на химические процессы Земли не только тем путем, каким в них сказываются остальные организмы. Организмы действуют своей массой. Но такое влияние не имеет большого значения по отношению к человеку, потому что количество материи, захваченной культурным человечеством, является ничтожным по сравнению с общей массой материи, связанной с химическими реакциями, которые наблюдаются на земной поверхности. Возьмем все человечество, которое представляет приблизительно полтора миллиарда людей; мы можем представить себе его небольшое значение в земных процессах по его массе, если вспомнить образное сравнение, которое было дано одним из современных экономистов, исследовавшим явления мальтузианства – Брентано (L. Brentano, [1844–1931]). Он указал, что все человечество, поставленное рядом так, что каждый отдельный человек занимает квадратный метр, не займет площади даже относительно небольшого Боденского озера. Следовательно, в сущности, человечество представляет ничтожное количество живого вещества, если мы будем оценивать его влияние путем обычного жизненного вихря, свойственного ему также, как он свойственен и другим живым веществам.

Но в действительности влияние своеобразного живого вещества, которое представляет из себя совокупность людей, на этом не кончается. Оно резко отличается от влияния всего остального живого вещества, всех других живых существ! И совершенно правильно было бы с геохимической точки зрения отделить человечество от остального живого вещества, так как с созданием культурного человечества в геохимические явления вошел совершенно но-

вый действенный фактор, значение которого сказывается все резче и сильнее с каждым десятилетием. Влияние человека по отношению к химическим процессам Земли связано не с его материальным субстратом, а с формой его деятельности. Человек оказывается геохимической силой не благодаря прохождению химических элементов при его жизни в этой материи, которая захвачена его организмом, но главным образом благодаря изменениям, которые производятся в окружающих земных химических процессах его жизнедеятельностью – с одной стороны, химическими процессами огромной важности и значения, различного характера, которые производит культурное человечество, с другой стороны, с теми изменениями, которые человек оказывает на окружающую его живую природу, изменениями лика Земли, которые производятся человечеством за последний десяток лет, даже, может быть, два десятка тысячелетий.

Человечество появилось многие десятки тысяч лет тому назад, по крайней мере в четвертичный период, в культурных формах, может быть, в даунский или даже более ранний период, но его влияние на окружающую природу было долго ничтожно. Его значение резко сказалось в геохимических процессах Земли лишь после появления того культурного человечества, которое занялось земледелием – это было едва ли больше двадцати–пятнадцати тысяч лет тому назад. И с тех пор, с каждым десятилетием, можно сказать годом, эта его деятельность все резче и больше проявляется в химии Земли. Сталкиваясь с подобного рода деятельностью человечества в истории каждого химического элемента, мы имеем в ней дело с совершенно новым фактором в истории земной коры, причем особенность его связана с тем, что в ней мы имеем природный процесс, который нельзя просто свести к тем проявлениям, к которым мы сводим все остальные изученные в природе явления – к материи и к энергии. Мы не умеем свести к ним сознание, которое руководит этой деятельностью человека, хотя оно и проявляется нам в геохимических процессах в формах, выражаемых материей и энергией. Для нас сейчас влияние человеческого сознания в форме культурной его жизни на геохимические процессы является реальным фактом, объяснить который мы не можем, но совершенно ясно, что здесь мы имеем дело с процессом, имеющим тот же самый характер, как и все остальные геохимические процессы, с которыми нам приходится сталкиваться. Влияние человечества сказывается в геохимических процессах различным образом, и я здесь остановлюсь вкратце на многих характерных его проявлениях.

Первая черта его, которая бросается в глаза, заключается в постоянно увеличивающемся темпе его значения; быстрота процесса является совершенно исключительной в земной истории. Быстрота темпа видна уже из того, что при долголетнем – вероятно за много десятков, может быть, сотен тысяч лет – существовании человеческого его деятельность стала сказываться заметно на истории химических процессов только за последние десять–пятнадцать тысяч лет. Это можно проследить на всей деятельности человека, изучаемой с геохимической точки зрения. Мы увидим, что неуклонно, благодаря своей культурной работе, человек постепенно втягивает все химические процессы в круг своего влияния. У каждого из нас, у человека, есть как бы «бессознательное», как мы говорим, стремление захватить и использовать для себя всякого рода тело, с которым он встречается в природе. Он всегда стремится

Использование человечеством химических элементов

	Количество элементов	%
<i>А. Использование соединений и чистых элементов</i>		
1. Древние века – N, Al, Fe, Au, K, Ca, O, Si, Cu, Na, Hg, Pb, Ag, S, Sb, C, Cl, Zn, Sn, H, Be, P	22	25,9
2. До XVIII века – еще As, Mg, Bi, Co, B, Ni	28	32,9
3. XVIII век – еще Pt, Cr	30	35,3
4. XIX век – еще Ba, Br, V, W, Ir, J, Cd, Li, Mn, Se, Sr, Ta, F, Ce, Th, U, Zr, Mo, Os, Pd, Rh, La	52	72,9
5. XX век – еще Ra, Ne, Cs, He, Ti, Ac, Rb, Te, Ru	62	72,9
<i>В. Использование металлов* в свободном состоянии</i>		
1. До XVIII века – Fe, Au, C, Sn, Hg, Pb, Ag, Sb, сплавы Bi, Zn, Ni	11	
2. XIX век – еще Al, Ir, Mg, Pb, Ni, Na, K; еще V, W, Co, Mn, Mo, Os, Rh, Cr, Cd	30	
3. XX век – еще Ta, U... Co, Ti, La	35	

* Сюда же и металлоиды в смысле Эрмана (см. лекцию первую)

выяснить – для чего оно существует с его точки зрения и что он может с ним сделать. Это совершенно инстинктивное стремление охватывает всю человеческую историю, и нет никакого сомнения, что оно повторится в истории всех химических элементов, и для тех, для которых подобного рода влияние человека еще не сказалось. Надо иметь в виду, что вообще – как я в следующей лекции буду иметь случай указать – количество элементов, захватываемых отдельным живым веществом в обычном цикле его жизненного вихря, огромно. Но человек своей культурной работой в области химической промышленности, металлургии, обыкновенных поделок и прочее, для приготовления жилища, приготовления своей культурной обстановки, захватывает химические элементы в такой разнообразии и в таких количествах, что с ним не может быть даже отдаленно сравнено ни одно живое вещество, ни один организм земной поверхности. И при этом темп этого захвата все увеличивается.

Ярко это сказывается в истории использования химических элементов человеком, и я попытаюсь здесь – в сжатой форме – дать об этом представление.

Как видно из приложенной табл. IX, уже в древние эпохи человеческой истории – до нового времени XV–XVI столетия, эпохи зарождения новой науки, переделывающей нашу жизнь, – человек уже захватил очень много химических элементов не как захватывает их всякое животное в виде пищи, но как организм *sui generis* – Homo faber – требовавших материала не для жизненного процесса, но для условий духовной жизни.

В этой таблице, несомненно, (особенно в отделе А) могут быть сходные указания, особенно в связи с тем, что использование в разных культурных центрах, мало зависимых или независимых друг от друга хронологически, не совпадало. Использование учитывалось только тогда, когда отыскивалось со-

единение определенного элемента, даже если это не создавалось – например, так использовался в древности бериллий в форме изумруда. Однако использование пиропа или граната мною не учитывалось для Mg, а лишь для Al и Si, т.к. свойства Mg здесь не играют роли. Использование костей характеризует в древности Р. Очевидно и все органогенные элементы, необходимые для жизни – пищи – извека отыскивались человеком, как и другими животными. Есть, может быть, и ошибки в связи с временем употребления многих элементов как красок.

Таких элементов было по крайней мере 22, историю которых мы, к сожалению, не можем проследить более обстоятельно.

Она различна в разных участках земной коры, в разных центрах культуры. С конца эпохи Возрождения начался еще более быстрый ход развития культурного человечества, приблизительно около XV–XVI веков, когда мало-помалу стали складываться современные техника и наука. Этот процесс шел, слабо увеличиваясь, до XVIII века; в эту эпоху к известным издревле элементам прибавились сразу новые. Это были: мышьяк, магний, висмут, кобальт, никель и бор. Хотя некоторые препараты бора были известны и раньше, но в общем использование его заметно стало сказываться в истории этого элемента уже в новые века, не раньше XVIII века. Впервые получил значение и фосфор, помимо древнейшей обработки костей. XVIII век сильно увеличил масштаб процесса, но ввел, в сущности, только один химический элемент, если не считать слабого использования хрома, может быть в виде красок, известного раньше. Этим элементом была платина. Важнее другое – именно то, что в это время как раз начался резкий перелом в развитии техники и начался сознательный процесс использования всех сил природы. Именно в XVIII веке чрезвычайно ярко сказалось в человечестве сознание, что человек представляет из себя совершенно новую, с точки зрения изменения лика Земли, силу. В это время утвердилось представление о том, что вся природа должна быть так или иначе переделана согласно сознанию человека, и это сказалось, между прочим, в том, что один из величайших натуралистов и крупнейший своеобразный мыслитель Ж. Леклер де Бюффон связал с появлением человека на Земле седьмой период истории Земли как планеты. С точки зрения геохимических процессов, мысль Бюффона правильна; в них проявление человека – культурного человечества – является совершенно новым крупнейшим фактором химии Земли. Все значение XVIII века сказалось в следующем XIX веке, когда сразу захватывается человеческой техникой и соответственно этому вносится в мощный круговорот изменений целый ряд новых химических элементов. Таких элементов 22, а вместе с теми, которые были раньше, уже 58,8% всех элементов, ныне известных, были захвачены человеком в круговорот его жизни. Этот процесс неуклонно продолжается и в XX веке. За два десятилетия прибавилось 10 новых элементов. Человек начинает использовать и изотопы, например, использует радиоторий, мезоторий, ториевую эманацию. Можно сказать, что от его внимания не уходит ни один элемент, если мы примем, в наши подсчеты – что было бы правильно – и научную работу человечества.

Совершенно ясно, что с введением новых химических элементов и все старые все больше и больше захватываются человеческой энергией. Человек в XX веке является такого рода фактором в области живого вещества, которого

до сих не было и с которым приходится считаться в масштабе природных химических реакций. Если мы посмотрим, какого рода элементы в настоящее время не охвачены техникой, не подчиненными человеческой мысли и которые до сих пор в своих процессах изменяются человеком только косвенно, только потому, что он, добывая так или иначе нужные ему другие химические элементы, изменяет и их природные реакции, то мы увидим, что такого рода простых тел очень немного. Во-первых, это будет вся группа редких земель за исключением церия и лантана, которые человек добывает. Это – элементы, с которыми мы уже встречались несколько раз во время лекций, ибо они образуют очень своеобразную обособленную группу в химии Земли. Но эти земли, которых человек не ищет, совершенно нарушаются во всей своей истории благодаря его культурной работе, ибо когда человек добывает лантан, церий или торий, с ним связанный (лекция III), то он не умеет отделить их и все их захватывает в свою работу; к церию и лантану, которые человечеством используются в виде солей или в свободном состоянии в виде металлов, примешиваются и все остальные их спутники, хотя они для человека не нужны. Следовательно, с точки зрения природных процессов, все известные 15 элементов редких земель фактически человеком захвачены. Среди благородных газов остаются в стороне аргон, криптон и ксенон, которые до сих пор не нашли себе применения. Из них только аргон имеет некоторое значение, потому что 1,3% его находится в воздухе. Не тронуты и редкие химические элементы или такие, на которые человек не обратил до сих пор достаточного внимания: галлий, германий, индий, рутений, скандий, полоний, новое только что открытое тело – протактиний. Это все тела, которые мы считаем очень редкими, хотя, может быть, это и неверно. Но они фактически не уходят от человеческой техники.

При добыче цинка захватывается индий, меняется история германия. В некоторых сортах металлического алюминия найдено до 1% галлия, и галлий встречается чаще в предметах человеческого обихода, чем мы думаем. При добыче нужных нам элементов мы неизбежно нарушаем историю этих и всех других химических элементов; они или переходят в рассеяние или захватываются теми новыми продуктами, которые дает человеческая мысль. Из более обычных не используется ниобий (Колумбии американцев), и есть несколько таких, которые сознательно применяются человеком в малом количестве, не нашли еще настоящего приложения в технике. Для них (литий, рубидий, теллур, уран, цезий и т.п.) деятельность человека играет еще второстепенную роль в их истории – но эти элементы все же захвачены человеческим трудом и захват этот постепенно все более увеличивается.

В конце концов мы видим, что человечество – новый появившийся фактор живого вещества, давший нам совершенно новую форму его химической работы, связанную с деятельностью сознания, совершенно меняет общую картину геохимических процессов земной коры. Одновременно человек делает в то же время и ту химическую работу, которую совершают остальные организмы. Для того, чтобы оценить эту работу, решить, можем ли мы ее игнорировать, когда говорим о химической истории земной коры, достаточно обратить внимание на некоторые ее следствия. Сейчас, с одной стороны, мы начинаем учитывать количество и вес химических элементов, находящихся в земной коре, с другой – в технике пытаемся предвидеть последствия нашей

работы. Рост добычи сырых продуктов за последние десятки лет бросается в глаза, и человек невольно начинает всматриваться в ближайшее будущее: что же будет, если он в том же самом темпе или быстрее пойдет и дальше тем же путем в этой коллективной работе? Ясно для всех, что человечество далеко еще не достигло того огромного количества энергии, которое проявится в ближайшем будущем, ибо не только увеличивается темп его химической работы, но увеличивается и энергия, которую он на нее направляет. Этот учет дает для многих элементов огромные цифры. Так, например, железо является одним из самых распространенных химических элементов. Его в земной коре около 4,18% по весу (по Кларку, 1920), в литосфере – 4,50%. Концентрации его, в которых оно скопляется в значительных количествах, называются железными рудами. Те, которые при данных экономических условиях и сами по себе являются удобными для разработки в доступной человеку биосфере и даже глубже биосферы, были учтены, и оказывается, что их хватит не надолго. Дело идет о десятках лет для того, чтобы виден был конец этим концентрациям, если темп роста работы будет тот же самый и дальше, какой сейчас наблюдается. Дают цифры в 50–60 лет, когда железных руд обычного типа, с которыми мы теперь работаем, не хватит. Мы видим, что те формы нахождения железа в биосфере, которые скопились в мириады лет и которое раньше живое вещество не могло изменить в нужном ему направлении, с помощью новой появившейся своей формы жизнедеятельности человека, оно быстро вывело из обычного цикла геохимических явлений и привело к таким соединениям (например, к свободному металлу), которые совершенно необычны в природе. Для него начинает нехватать нужного исходного материала. В общем мы увидим то же явление, если возьмем какие-нибудь другие соединения, например соединения углерода – каменные угли, нефти, которые скопились в земной коре благодаря бывшей раньше – за миллионы лет – жизнедеятельности организмов. Еще недавно каменный уголь или нефть являлись почти единственным источником, из которого человек добывал нужную ему энергию. И сейчас они являются главным ее источником. Мы видим теперь, что каменного угля хватит на более продолжительный срок, чем железа, но однако и тут уже виден предел, который мал по сравнению с темпом жизнедеятельности культурного человечества. Осталось каменного угля на каких-нибудь 200 лет и на гораздо меньший срок нефти, а дальше в доступной для нас области земной коры удобных для работы скоплений этих тел в прежнем масштабе не будет. Железо и уголь – два основных элемента нашей культуры. Но то же мы наблюдаем и для остальных химических элементов, то же самое имеем мы для золота, платины, висмута, иридия, родия, для азота в форме окисленных соединений и почти для всех химических соединений, которые человечество начало добывать в масштабе современной культуры. Мы всюду приходим к концу, если будем использовать прежние по размерам их концентрации. Следовательно, тот химический процесс, который ведется такой коллективной работой человечества, не является безразличным химическим процессом в геохимическом масштабе, с точки зрения земных химических реакций, ибо он в немногие десятилетия или столетия, т.е. очень быстро, разрушает и переводит в новые соединения то, что скопилось в многомиллионной жизни земной коры.

Как известно, сейчас технике приходится ставить новую задачу: перейти от такого рода случайно выбранных тел в целом ряде случаев к таким, запасы которых являются неистощимыми. Необходимо изменение химической работы человечества, изыскание новых металлов и новых применений обычных соединений Земли, перенесение центра тяжести культуры на алюминий, кальций, кремний, бедные железом водные его соединения. Приходится технический процесс направить в другое русло, изменить геохимическую работу человечества в зависимости от химии земной коры. Уже это ясно указывает на то, что в культурной работе человека мы имеем дело с процессом, очень определенным с точки зрения геохимической.

Если взглянуть на общий характер этого химического процесса, который ведется человеком, можно убедиться, что он и идет в том же самом направлении, в котором идет вообще химическая работа организмов, живой материи на нашей планете; он идет гораздо более быстрым темпом, давая другие соединения, но в общем для него характерны те же черты. Так, в природных биохимических процессах очень часты случаи, когда энергия некоторых химических элементов используется до конца, они выводятся из своих старых соединений и часть их выделяется в свободном состоянии. Все, что может перейти из природного тела в новые формы, взято, и получается отброс – свободный элемент. Так образуются самородные металлы или сера на земной поверхности в коре выветривания. То же самое мы имеем в жизнедеятельности человека. В целом ряде случаев он ведет эту работу дальше, касается такого рода химических элементов, которых раньше не касались организмы. Исторически эта работа человечества с каждым столетием растет и увеличивается. В табл. IX (В) сведено в историческом развитии использование человеком свободных металлов и их сплавов. Мы видим, что до XVIII века мы имели 8 чистых металлов и 3 сплава. Некоторые из обычных нам металлов были известны только в сплавах – например цинк. Затем XVIII век дал нам в этом отношении заметное увеличение – здесь было уже не 8, а 11 металлов. В XIX веке появились уже в быстром развитии новые металлы и сплавы, количество всех металлов охватило 30 химических элементов. За немногие десятилетия XX века – это число достигло 35. Мы видим на этом примере совершенно определенный процесс химической работы человечества; им для металлов совершается та же самая работа, которая бессознательно производится низшими формами живого вещества. Этим путем организмы и человек создают на земной поверхности неустойчивые формы нахождения химических элементов, жадно соединяющиеся с кислородом, так как для них обычной формой нахождения являются в биосфере кислородные тела.

Любопытно, что та же аналогия деятельности обеих форм живого вещества выявляется в истории таких элементов, для которых устойчивой на земной поверхности формой нахождения является самородное состояние, а окислы образуются биохимическим путем.

Примером таких химических элементов, где этот процесс чрезвычайно ясно и резко выражен, может служить история азота. Его процесс окисления в значительной степени связан с биохимическими процессами, с деятельностью бактерий. Независимые от живого вещества процессы его окисления или соединения его с водородом (в виде аммиака) отступают на второй план по сравнению с биохимическими процессами окисления.

Человек на наших глазах энергично пошел по этому пути. В течение многих столетий нового времени – древность, по-видимому, не знала этого процесса – он пользовался для получения селитры биохимическим процессом, бессознательно создавая благоприятные условия для жизнедеятельности окисляющих азот бактерий. Новый поворот в технике азота, мировой поворот в истории азота, совершил в конце XIX, XX столетии, когда человек начал окислять искусственным путем, независимым от организмов, азот атмосферы, запасы которого неистощимы.

В XX веке сознание охватило тот процесс, который достигался в природе медленным бессознательным биохимическим путем. Человек подошел в последнее время к решению вопроса двумя резко различными химическими процессами. Они решают задачу окисления азота. С одной стороны, он воспользовался высокой химической энергией электрической дуги и начал применять ее все в большем размере еще до войны; а с другой – процесс, связанный с явлениями контакта, был выработан во время войны благодаря работам немецких химиков, и главным образом Габера (F. Habber [1868–1934]). Это одно из крупнейших достижений за эти годы, и оно явилось могучим средством, с помощью которого Германия смогла устоять так долго в неравной борьбе. И здесь мы видим, что при вхождении человека усиливается и делается более интенсивным тот процесс, который и до него производился в геохимических явлениях живым веществом.

Я не буду больше на этом останавливаться. Ясно, что вхождение человека меняет геохимические процессы, с его появлением на исторической арене создается такая новая сила, которая, с одной стороны, вводит в химические процессы нашей планеты проявления сознания, а с другой стороны, вызывает в земной коре новые соединения, т.е. новые типы химических явлений. Несомненно, с нашей точки зрения, они являются столь же естественным природным процессом, как и все остальные, от человека независимые. Мы не можем оставлять их в стороне, их не учитывать, когда изучаем историю химических элементов в земной коре. С этой точки зрения совершенно правы некоторые из мыслителей, например Бергсон (H. Bergson [1859–1941]), которые, повторяя старую мысль, указывают, что человек в земной коре не «Homo sapiens», но «Homo faber» – мастер, перерабатывающий окружающую природу со своей точки зрения, на свой лад.

Но человек вносит новое в историю химических элементов земной коры не только этим путем; его влияние проявляется и иначе. Он меняет окружающую его природу еще и тем, что он создает новые типы живого вещества – культурные расы – и в теснейшей с этим связи неизбежно уничтожает целый ряд живых веществ, которые раньше существовали.

Мы имеем здесь не только морфологические изменения лика Земли. Каждый вид организмов и каждая их раса – однородное живое вещество – представляет различную химическую среду, производит в земной коре свою, отличную от других, химическую работу. Значение человека в уничтожении на земной поверхности видов организмов столь велико, что еще не так давно крупный палеонтолог Штейман (G. Steiman, [1856–1929]) пытался (1908) восстановить старые идеи Ламарка, видя в человеке одну из главных причин «вымирания видов». Его влияние, в этом смысле во всяком случае, очень велико, а уничтожая или ослабляя природный вид организмов, человек резко и

бесповоротно меняет химический процесс, который без него шел бы в биосфере. Появление новых живых существ, расовых живых веществ – культурных растений и культурных животных, которые изменены человеком и которые могут существовать только благодаря той энергии и сознанию, которые затрачивает человек для их поддержания, – есть совершенно новый фактор в истории земной коры, имеющий огромное химическое значение. Неясно до сих пор, как далеко идет вносимое этим путем человеком изменение в химические процессы Земли. Мы все еще не можем ответить на самый первый – основной – вопрос, который ставится геохимией: что – все те явления, все превращения, которые происходят на наших глазах этим путем с природой, изменения всех прежних растительных сообществ, всех биоценозов, которые создаются с появлением культурных лесов, культурных полей, культурных садов вместо прежней девственной природы, меняют эту природу и химически? Или они совершаются в тех же самых химических рамках и в среднем при замене старой природы остается тот же самый ее валовой химический состав, который был раньше? На это мы сможем дать ответ только тогда, когда учтем и количество новых расовых однородных веществ, созданных человеком, и их химический состав и сравним с теми же данными для дикой природы. Точных данных для ответа сейчас дать нельзя, но некоторые явления указывают на то, что, по-видимому, химическое изменение этим путем идет весьма слабо, состав обеих форм нахождения химических элементов близок. Это объясняется, может быть, тем, что человек, который в своей деятельности все-таки принаравливается к природе, не берет для создания новой расы всякое однородное вещество, которое он хочет, а с большим трудом выбирает из природных организмов те, которые поддаются его деятельности и в которых проявляются изменения, которые могут быть поддержаны его энергией. Очень возможно, что удача «искусственного подбора» как раз связана с определенным химическим составом исчезающих диких организмов и биоценозов и теми новыми, человеком созданными организмами, которыми они заменяются.

Химическое изменение этим путем неизбежно происходит. Оно только, по-видимому, далеко не такое резкое, какое можно было бы ждать, исходя из огромного, происходящего при этом морфологического изменения земной поверхности.

Эти изменения должны сейчас привлекать к себе самое глубокое внимание геохимика. Создавая новую расу животных или растений, человек меняет девственную природу. Собственно, девственной природы уже нет со времени появления земледельческого человечества. Он этим путем уже нарушил весь тот раньше бывший процесс, введя совершенно новые факторы в историю нашей планеты.

Но человек может менять картину природы, не уничтожая совсем старые формы организмов, но меняя их функции – создавая этим путем новые живые вещества. Ярким примером этого являются широко, из века, распространенные прививки, где нижняя часть растения и верхняя представляют химически разные вещества, которые создают совершенно необычные уклонки, которые в природе раньше никогда не наблюдались и которые представляют с химической точки зрения интересные явления, подлежащие изучению.

На каждом шагу, в истории каждого химического элемента нам придется считаться с человечеством – этой новой силой, которая вошла в химическую историю земной коры. Можно точно установить, когда и при каких условиях могла проявиться в природном процессе эта новая сила; она создалась тогда, когда человек коснулся той области живого вещества, которая, как легко убедиться, с геохимической точки зрения имеет совершенно исключительное значение. Это произошло при начале земледелия, с того времени, когда человек мог наложить силу своего ума на зеленый растительный мир. Пока он был связан с жизнью животных, пока он был в состоянии охотника, в виде рассеянных охотничьих племен, как мы это видим и в исторические времена в целом ряде местностей, или занимался рыбной ловлей, его влияние на историю Земли и земной коры, особенно на геохимические процессы, не было ярким; оно не выходило за пределы влияния некоторых других форм живого вещества, вроде термитов, которые тоже своими постройками резко меняют окружающую их природу. Но как только человек охватил и захватил зеленый растительный мир, картина резко изменилась. Только с этих пор начался тот быстрый темп изменений, рост которого мы сейчас наблюдаем.

Это связано с своеобразным строением живого вещества по отношению к геохимическим процессам. Живое вещество не является с точки зрения геохимических процессов одинаковым; разные его части связаны между собой и взятое в целом оно приобретает совершенно определенную структуру.

Отдельные части его, разные группы организмов, исполняют в земной коре разные химические функции, и между этими группами в тесной с этим связи существуют количественные соотношения.

Основным проявлением этой функции живой материи является тот жизненный вихрь, о котором я говорил в одной из прошлых лекций (лекция V). Организмы выбирают из окружающей среды определенные формы соединений химических элементов или определенные элементы и, проведя их через свое тело, вновь выделяют их в новых комбинациях. Этим они совершают огромную геохимическую работу, и структура живой материи с этой точки зрения имеет для нас первостепенное значение.

Исходя из изучения этих явлений обмена, крупнейший фитофизиолог В. Пфедфер (W. Pfeffer, 1845–[1920]) лет 40 тому назад впервые выяснил и разобрал систематику организмов, строение живого вещества с точки зрения обмена их вещества – питания и дыхания. Он указал на существование трех групп организмов, резко отличающихся по способу получения нужных им для жизни химических элементов и постройки этими организмами нужного им живого вещества. С одной стороны, это были *автотрофные организмы*, т.е. такого рода организмы, которые в своем питании независимы от других организмов. Таковы зеленые растения, содержащие зерна хлорофилла, которые добывают всю нужную им пищу исключительно из окружающей косной – не живой – природы. Растительный живой мир, дыша кислородом воздуха, поглощая воду, берет углерод из углекислоты воздуха, из природных азотистых соединений получает азот, берет водород и кислород из угольной кислоты воздуха и воды, а все другие нужные для жизни химические элементы извлекает из тех водных растворов, которые приносятся в почвах. Человек пришел к сознанию автотрофности земных растений медленным путем. Лишь в конце XIX века выяснилась вполне независимость углерода, кислорода,

водорода и азота, находящихся в растениях, от окружающей почвы. Первые работы Ингенхауза и Де-Соссюра доказали, что вода и угольная кислота являются главными элементами, из которых зеленое растение берет нужное ему для постройки вещество, в отличие от человека и других организмов, которые получают их в готовом виде из других организмов, нередко в других сочетаниях и в той специальной форме, которая нужна для их питания и к которой приспособлены эти организмы. Прошло очень много времени и долгий путь научной работы пройден был человеком, пока было выяснено, что в зеленых растениях все химические элементы получаются вне влияния других организмов. Зеленые растения, если их рассматривать абстрактно, не обращая внимания на другие сложные биологические условия их существования, могут существовать в отсутствии всех остальных организмов.

В столь любимых сейчас представлениях о начале жизни этот факт получает выражение в том, что в них нередко видят первые организмы, заселившие нашу планету и положившие начало разнообразию на ней жизни. Совершенно, конечно, ясно, что указываемая возможность есть теоретический случай, полученный путем экстраполяции, который по целому ряду причин невозможен, но эти причины не связаны с питанием, т.е. источником химических элементов.

Автотрофные организмы представляют только одну группу живой материи. Другую группу образуют *гетеротрофные организмы*. Это такие организмы, у которых источники питания различны. С одной стороны это продукты минерального царства в виде воды, кислорода, с другой – те вещества, которые они получают в готовом виде, уничтожая другие организмы. Следовательно, они не могут существовать, если нет этих других организмов. Неизбежно, таким образом, в цикл химических процессов гетеротрофных организмов часть элементов попадают, проходя прямо или сложным путем через автотрофные организмы. Пфедфер отделил еще *миксотрофные организмы*, которые могут добывать пищу и тем, и другим способом. Я оставляю их в стороне, они не меняют положения, и их значение не ясно. Так обстояло дело к началу XX века.

В начале XX века русский ученый С.Н. Виноградский [1856–1953] сделал открытие, которое имеет огромное геохимическое значение; оно еще не осознано во всех своих последствиях и, надо думать, изменит коренным образом наши взгляды на окружающую природу. Он указал на нахождение организмов, которые тоже автотрофны и не зависят от других организмов, но лишены хлорофилла. Они не связаны прямо с солнечным лучем, но получают необходимую им пищу исключительно из минерального царства. Они составляют чрезвычайно важное и совершенно особое звено в общей экономике природы, в общей структуре живого вещества. Изучая их, мы как раз смогли оценить то огромное влияние, какое оказывают невидные мельчайшие организмы в истории отдельных химических элементов. После открытия Виноградского совершенно изменилось наше представление о земной истории азота, серы и железа, начинают изменяться взгляды на историю других элементов. Организмы этого рода я буду называть *автотрофными организмами второго порядка*.

Для автотрофных организмов первого порядка источником энергии, с помощью которой они добывают, вытягивают из минерального царства нуж-

ные им химические элементы, является энергия Солнца, те солнечные радиации, которые связаны с видимой частью спектра, сконцентрированы в области спектра 670–635 мм (по Данжару и Дерошу); они поглощаются находящимся в пластидах клеток хлорофиллом и затем идут на создание из CO_2 и H_2O строящих растительный организм веществ. Автотрофные организмы второго порядка лишены хлорофилла и представляют из себя мельчайшие организмы бактерий, в которых никаких пластид наблюдать мы не можем; они обладают способностью получать нужную им для жизненного процесса энергию, пользуясь окислением раскисленных природных соединений. Это окисление производится кислородом воздуха или растворенным в воде только при их участии. Все химические элементы, в них поступающие и нужные им для жизни, получаются из тел косной природы, а энергия добывается действием кислорода на серу, сероводород, закисные соли железа, закисные соединения марганца, низшие степени окисления азота или на свободный азот.

На первый взгляд эти автотрофные организмы второго порядка кажутся совсем независимыми от космической солнечной энергии, поддерживающей существование зеленых растений и всех связанных с ней, из нее получающих пищу животных организмов. Однако этого вполне определенно мы сейчас утверждать не можем, ибо эти организмы связаны с свободным кислородом; им нужна и тепловая энергия Солнца. И само получение слабо окисленных соединений в биосфере, столь необходимых для их жизнедеятельности, теснейшим образом, сложными процессами связано в конце концов с зелеными организмами, с их разложением и распадением.

Для уяснения их положения в природе достаточна одна их зависимость от свободного кислорода, то, что они всегда являются аэробными. А мы знаем, что весь свободный кислород, который наблюдается на земной поверхности, образуется только одним путем, действием хлорофилла, что это не что иное, как проявление в химической области автотрофных организмов первого порядка. Они одни являются источником свободного кислорода. Благодаря этому автотрофные организмы второго порядка от них зависят и в земных условиях в конце концов без них существовать не могут. Но в общей схеме и в общей структуре живого вещества, исполняя своеобразные функции химического механизма, эти автотрофные организмы второго порядка играют колоссальную роль в истории земной коры. В истории многих химических элементов их значение аналогично тому, какое в истории кислорода в земной коре имеют автотрофные организмы первого порядка.

К сожалению, эта группа только что начинает изучаться. Мы сейчас знаем, что она проявляется очень ярко, с несомненностью, в истории азота, в истории серы, в истории железа, марганца, водорода, в истории углерода. Есть целый ряд указаний на ее роль в истории кобальта, меди, селена. Но, повидимому, явление на этом не останавливается и очень вероятно, что внимательно всматриваясь в процессы восстановления и окисления, которые идут на земной поверхности, в биосфере, мы должны ожидать такого же проявления этих организмов и для некоторых других химических элементов. Надо искать их проявления для таких тел, дающих разные окислы, как например,

ванадий или хром, история которых в земной коре для нас и до сих пор еще загадочна.

Выяснение значения этих организмов чрезвычайно затрудняется их малой изученностью. Так, для автотрофных организмов второго порядка мы не имеем ни одного точного химического анализа. В значительной степени наши суждения о их химическом строении являются суждениями по аналогии; мы переносим на них то, что установлено для автотрофных организмов первого порядка, на что мы, по существу, не имеем никакого права.

В общей структуре живого вещества роль автотрофных организмов скажется ярко. Для автотрофных организмов 1-го и 2-го порядка мы имеем относительно немного видов по сравнению со всем живым веществом, но все-таки наблюдалось около 200 000 видов, т.е. около 200 000 однородных живых веществ. Из этого числа огромное, подавляющее большинство относится к автотрофным организмам первого порядка, к зеленым хлорофильным организмам. На долю автотрофных организмов второго порядка едва ли придется 100 видов, т.е. столько же однородных веществ. Надо сказать, что вся группа организмов, к которым они относятся (бактерии), не является очень разнообразной. Всего известно около 1 000 видов бактерий, и то некоторые, может быть, могут быть соединены вместе; тут нет такого резкого разнообразия, которое наблюдается у хлорофильных организмов.

Гетеротрофные организмы питаются и теми, и другими автотрофными организмами. Они резко отличаются от автотрофных тем, что для их жизни необходимы готовые органические соединения: они не могут добывать углерод из CO_2 или карбонатов¹, как это делают автотрофные группы.

Гетеротрофные организмы являются очень сложной группой тел. Мы должны с этим считаться в геохимии, хотя все гетеротрофные организмы главную массу своих химических элементов получают из других организмов и лишь относительно меньшая их часть получается из окружающей косной природы (кислород воздуха, вода и растворенные в ней тела, соль и т.п.). Деление гетеротрофных организмов связано с их большой сложностью, с их отношением к обеим автотрофным группам.

Первая группа гетеротрофных будет та, которая питается исключительно автотрофными организмами. Я назову ее *травоядными* организмами, хотя, конечно, исходным для них продуктом будут не только травы, но все без исключения автотрофные живые вещества, как хлорофильные, так и бактерии. Среди таких травоядных организмов надо различать два типа: те, которые уничтожают нацело автотрофные организмы, т.е. питаются ими всецело, и те, которые паразитируют на них, т.е. не уничтожая организмы, меняют его функции. Эту последнюю мы будем отделять как особый отдел – *паразитов* – от первой, питающихся нацело, т.е. уничтожающих автотрофный организм.

Дальше от автотрофных организмов отойдет та группа гетеротрофных организмов, за которой можно оставить название *хищных*, питающихся травоядными, какого бы происхождения они ни были – но не автотрофными. Они вторично перерабатывают продукты, не существующие в автотрофных организмах. И для них мы должны различать *паразитов* и *хищников*, вполне

¹ Для некоторых автотрофных второго рода.

умерщвляющих нужное для питания однородное гетеротрофное живое вещество.

Эти крупные деления на травоядных и хищников – в особом понимании этих слов – и не связанных с ними паразитов, очевидно, являются лишь схематическими вехами, позволяющими разбираться в сложном природном явлении. Между ними есть переходы; есть организмы – как всеядные – которые питаются и автотрофными, и гетеротрофными. Переходы и усложнения мы видим всегда в природных явлениях. Да и само разделение на гетеротрофные и автотрофные организмы не точно, как я указывал. Есть миксотрофные. Взятые в целом, однако, эти деления являются реальным явлением, удобны и нужны для того, чтобы разбираться в сложных природных процессах.

Точно так же – как она ни представляется сложной и какими бы переходами она ни была связана с только что указанными – является и пятая группа живых веществ – организмы, питающиеся умершими организмами. Я назову их – опять-таки расширяя обычные понятия – *сапрофитами*. Она играет огромную роль в природе. Ею вызываются изменения, которые происходят в организмах после их смерти. По-видимому, безразлично, к которой из групп принадлежат исходные организмы. Сапрофиты питаются мертвыми телами, когда жизнь организма прекратилась, причем разные стадии разложения связаны с разными сапрофитами. Это огромная группа разнообразных организмов. В ней находится несколько десятков тысяч различных однородных живых веществ, различных видов и рас. Они играют большую роль в природе и значение их в геохимических процессах колоссально.

В конце концов все организмы дают опять минеральные тела, проходя ли через сапрофиты или непосредственно, все их вещество вновь может перейти при окончательной гибели в минеральное царство. И хотя в отдельных случаях отдельные организмы не переходят в минеральное царство непременно через все группы, через автотрофные, травоядные, хищные, сапрофитные формы – через всю структуру живого вещества, представленную в табл. X – в общем в химии Земли мы имеем дело только с этой структурой¹. В массовом эффекте, в геологической смене времен проявляется и сказывается только живое вещество, обладающее этой структурой. Реально в природе существует только оно; отдельно не существовала и не существует только одна ее

¹ Схема этой таблицы дает только главные резко различные линии строения живого вещества. Наблюдаемые явления более сложны, так как функции природных тел нередко сложны. Они могут быть учтены из этой схемы. Есть, например, зеленые растения, в то же время являющиеся сапрофитами или хищниками в том смысле, какой здесь употребляется (насекомоядные, миксотрофы Пфеффера и т.п.). Животные всеядные (как например, человек и т.п.) захватывают функции нескольких групп. Организмы, может быть, всегда имеют разные источники своих элементов – например, травоядные в растительных организмах поглощают массу насекомых, мельчайшие живые организмы поглощаются сапрофитами, использующими для жизни умершие ткани и клетки и т.д.

Все организмы поглощают и выделяют минеральные тела непосредственно, без участия автотрофных тел 1-го порядка. Таковы вещества, выходящие и входящие при дыхании.

Таким образом, в таблице выделены только типы наблюдаемых процессов, причем во многих – может быть во всех – случаях они для каждого организма наблюдаются все или многие, но только выражены с резко различной интенсивностью.

В природе явления усложняются специализацией организмов, например тем, что хищники поедают хищников и т.п.

Таблица X

Структура живого вещества



часть. Нет, например, – и никогда, по-видимому, не было – на каком-нибудь участке Земли одной какой-нибудь части этой структуры. Они тесно связаны, и общий геохимический эффект живого вещества получается только для живого вещества такой сложной структуры.

Я оттого останавливаюсь на этом, что очень часто в наших суждениях о генезисе жизни на Земле такие представления даются как научно возможные о былой жизни, в которых допускается существование тех или иных отдельных автотрофных организмов, например, зеленых водорослей, которые затем путем эволюции дают все эти наблюдаемые сложные структуры. В действительности легко убедиться, что на протяжении всей геологической истории мы имеем с самого начала появление живого вещества во всем его разнообразии, одну и ту же его структуру, что далеко не является с химической точки зрения случайностью. Можно убедиться, прослеживая историю химических элементов, что она связана теснейшим образом не с тем или иным классом однородных живых веществ, а со сложной структурой живого вещества в целом. И только при этом наблюдаются определенные вадозные минералы, которые, как мы знаем, всегда были одни и те же в течение всех геологических периодов.

Если мы посмотрим на эту таблицу, выражающую строение живого вещества, мы увидим, что действительно, когда человек подошел к земледелию, захватил в свою власть хлорофильные организмы, т.е. автотрофные организмы 1-го порядка, он завладел основным нервом живого вещества, ибо все остальное живое так или иначе неразрывно с ним связано. Очевидно, раз он начал интенсивно его изменять, то этим должно было изменяться и все однородное живое вещество. А в этом изменяющемся живом веществе человек получил такую силу изменения лика нашей планеты путем влияния на ее химические процессы, которую мы до сих пор не ясно создаем.

Остановимся на некоторых, немногих, проявлениях живого вещества в химии земной коры.

Химический элемент, вошедший в состав живого вещества, благодаря только что указанной сложной его структуре, может совсем из него не выйти, остаться в нем на неопределенно долгое время, «навсегда». Ибо, попав из минерального царства в автотрофные организмы, он затем после их смерти или при их жизни будет постоянно поглощаться разными формами живого вещества. Но это не может быть со всей массой химических элементов. Постоянно некоторая часть химических элементов выходит из живого вещества, перемещается так или иначе в минеральное царство. Если она попадает вновь в живое вещество, то попадает не так скоро и, может быть, никогда в него не вернется. Эти выходящие из живого вещества элементы, отбросы, которые получаются во время биохимических процессов, собираются в земной коре после прохождения через однородное живое вещество, имеют колоссальное значение в истории химических элементов и в истории биосферы. В конце концов вся биосфера в значительной степени состоит из остатков живого вещества, из тех химических элементов, которые прошли через живое вещество и затем вновь в нее вернулись, но вернулись в новых формах, в соединениях, иначе в природе не образующихся. Они несут в себе отпечаток своего происхождения через живое вещество – эту самую химически активную часть поверхностной пленки земной коры. В связи с этим в истории многих химических элементов выдвигается, и в некоторых случаях приобретает большое значение, вопрос о том, видим ли мы в этом выходе элементов из живого вещества случайное явление или есть определенное количество вещества, все время проходящее через живое вещество, которое в нем остается, не выходит из жизненного цикла, и другое, тоже определенное его количество, выходящее из организмов и переводимое живым веществом в новые на Земле формы химических соединений. По-видимому, есть и сейчас веские, правда косвенные, данные, которые нас заставляют думать, что это не случайный процесс, а совершенно закономерный. Вероятно, то количество углерода, которое находится в земной коре в виде углеродистых тел, в виде нефтей, каменных углей или смол, представляет количественно определенный остаток, который находится в определенном числовом соотношении с количеством углерода, находящегося в живом веществе. Ибо количество этого углерода зависит: 1) от количества углерода, выходящего из живого вещества при его отмирании, 2) от геологических процессов его изменения и возвращения в соединения, организмами усваиваемые. Это все явления не случайные.

Я не буду сейчас за недостатком времени на этом останавливаться, замечу только, что эта проблема стоит перед нами, и мы с ней сталкиваемся, как увидим, в геохимической истории почти каждого химического элемента. Но разрешить этот вопрос, его учесть, можно только в том случае, если мы количественно учтем массу живого вещества, количество химических элементов, через него проходящее, и то, какую весовую часть химических элементов земной коры они составляют. Это задача разрешимая, но для этого необходима большая предварительная работа, которая еще не сделана.

Не касаясь всей проблемы, во всем ее объеме; я укажу, однако, и сейчас на одно любопытное, связанное с живым веществом явление в земной коре – это замечательный характер газов нашей планеты.

Газы, с которыми мы встречаемся на земном шаре, как раз те самые, которые мы наблюдаем для живого вещества, и образуются в нем или при его раз-

ложении. Я оставляю, конечно, в стороне благородные газы – гелий, аргон, неон, криптон, ксенон и быстро разлагающиеся эманации урана, тория, актиния. Их история совершенно другая. Все они химически инертны. Эманация и гелий получаются при распадании атомов элементов. Другие четыре стоят в стороне от известных нам геохимических и радиохимических реакций. Возможно, что эти газы даже не связаны с земной корой, а связаны со всей нашей планетой. Для земной коры это чуждые выделения.

Другие газы резко распадаются на две группы – на ювенильные газовые эманации, наблюдаемые во время вулканических извержений, и на газы, встречающиеся обычно на земной поверхности, смешанные по своему происхождению. Только эти последние имеют для нас значение, так как первые связаны с глубинными процессами земной коры и встречаются временами в немногих участках земной коры. Гораздо важнее вторая группа.

Это будут: кислород, азот, водород, метан, этилен, сероводород, вода, угольная кислота, SO_2 , изредка, очень редко – окись углерода, затем окислы азота, аммиак, CSO , и вот, в сущности говоря, все. В виде струй, т.е. преобладающей части газового выделения, наблюдается всего пять тел: кислород, азот, метан, сероводород, угольная кислота. Бросается в глаза чрезвычайная простота газовых выделений Земли.

Та же простота, по крайней мере, для главной их массы, наблюдается для органогенных, генетически связанных с земным веществом, газов. Это будут O_2 , CO_2 , N , H_2 , CH_4 (и другие углеводороды, как, например, терпены), H_2O , NH_3 , H_2S . В небольшом количестве наблюдаются еще разнообразные летучие соединения, быстро поглощаемые и изменяющиеся на земной поверхности.

Сравнение обеих групп газов показывает почти полное их совпадение. Случайным оно быть не может. И действительно, изучая верхнюю часть земной коры, можно убедиться, что они нацело выходят из организмов, или что каждый из этих газов играет огромную роль в истории отдельных организмов, получаются при их разложении. Пример газов ясно указывает, что значат в истории земной коры те отбросы, которые возвращаются назад в минеральный обмен, пройдя через живое вещество.

К тому же выводу приводит изучение жидкостей, которые находятся в земной коре. Для жидкостей наблюдается необыкновенная простота в природных процессах. В сущности, два тела, правда, сложные по своему происхождению и по своим физическим и химическим свойствам, играют здесь преобладающую роль. Это будет вода в разных ее формах и разные углеводороды, нефти и т.п. Легко убедиться, что в истории тех и других живое вещество играет колоссальную роль.

Живое вещество заключает от 60 до 99,7% воды в своем составе. Тучи или стада животных, поля, леса растений, все значительные скопления живого вещества являются в коре выветривания на суше преобладающей формой нахождения воды. Можно убедиться, что то количество воды, которое проходит через организмы во время жизненного процесса, является колоссальным; огромна даже одна та вода, которая выделяется при испарении или транспирации зеленого растительного царства. Сравнивая эту последнюю воду, например, для леса с атмосферными осадками, мы получаем цифры, которые являются иногда почти равными и даже большими цифр осадков.

На каждом шагу, в каждом химическом процессе земной коры можно убедиться в том огромном значении, которое получает живое вещество с точки зрения геохимической истории отдельных химических элементов. В живом веществе они вводятся в новый цикл изменения; выходя оттуда, они дают целый ряд новых соединений, которые налагают печать на все химические реакции земной коры. Для фосфора, для углерода, для железа, для кальция, для меди и для многих других влияние живого вещества выступает на первое место, определяет всю их историю. Легко убедиться, что в этой истории на Земле живое вещество является химическим активным веществом, резко этим отличающимся от косной земной материи.

В связи с этим обретает огромное значение вопрос о его количестве. Является ли оно количеством меняющимся или есть данные думать, что оно является имеющим некоторую определенную величину, не случайно? Не представляет ли оно величину, раз и навсегда определенную, постоянную или колеблющуюся около некоторой постоянной? Не есть ли это одно из важных планетных констант нашей Земли? Этим вопросом я несколько минут займу ваше внимание, ибо это старая – и очень важная проблема – естествознания, как-то, благодаря случайным историческим течениям, исчезла из кругозора современных натуралистов. Только обращаясь к старой научной литературе мы встречаемся с целым рядом не только философских спекуляций, но и точных изысканий натуралистов, которые ставят эту проблему.

Для учета количества живого вещества надо обратить внимание на его структуру. Из нее ясно совершенно исключительное значение зеленого растительного мира. Его масса является пищей для других частей живого вещества и тем самым количественно определяет его развитие. Понятно, что если бы мы охватили, если бы мы учли ее, то мы получили бы ясное представление обо всей массе всего живого вещества. Как бы то ни было, можно сказать, что главные массы живого вещества скопляются в автотрофных организмах 1-го порядка, в тех, которые представляют из себя перерабатывающий источник энергии Солнца. Для нас неясно, сильно ли увеличивается количество живого вещества, когда мы возьмем все группы животных или тайнобрачных растений, лишенных хлорофилла. По-видимому, увеличение небольшое. Даже при самом большом увеличении нельзя себе представить, чтобы их было в два раза больше по весу, чем автотрофных организмов 1-го порядка. Следовательно, эти автотрофные организмы составляют главную массу живого вещества, ту, которая дает кислород всей земной поверхности и действительно является основной группой космоса.

Может ли она меняться или нет? Уже старые наблюдатели, которые еще в XVIII веке и особенно в начале XIX столкнулись с этим явлением, подходили к совершенно правильным заключениям. К сожалению, дальше они нередко шли по неправильному пути, отходили от области фактов, на которых они стояли. Это ярко видно из некоторых натурфилософских работ XIX столетия, например, в истории этих идей у такого талантливого натуралиста, каким был Л. Окен (L. Oken, 1779–1851). У него мы видим совершенно ясно высказанной и выясненной эту проблему, позже потерявшуюся в фантастических построениях.

Первое появление этих исканий можно найти у Бюффона, который, кажется, впервые поставил этот вопрос. Он решил его так, что количество ма-

терии, захваченное жизнью, есть величина постоянная, которая может подвергаться некоторым небольшим колебаниям, но все-таки есть величина постоянная. Я вернусь к его идеям позже. Сперва остановимся на этом выводе. Небольшое размышление ясно показывает нам (и так шли в постановке этой проблемы и некоторые из первых натуралистов, ее касающихся), что для количества живого вещества есть предел, этот предел ставится земной поверхностью, которая является его местообитанием. Но можно подойти к этому пределу и иначе. Растения, как выяснено, всецело зависят от угольной кислоты, воды и воздуха. Следовательно, если количество такой угольной кислоты и такой воды на земном шаре есть величина постоянная и не колеблющаяся, то если только организмы в целом захватят всю доступную им воду и угольную кислоту, то они дойдут до предела своей массы, тогда и количество живого вещества является тоже определенной и постоянной величиной. По отношению к угольной кислоте нам известно, что количество ее в атмосфере есть результат равновесия огромной массы химических процессов. В конце концов в атмосфере находится в среднем 0,03% CO_2 . Это не есть какая-нибудь оптимальная величина, необходимая для зеленых организмов; наоборот, они еще лучше живут в атмосфере, более богатой CO_2 . Она получается в результате поглощения ее земными организмами и выделения разнообразными химическими и биохимическими процессами. Среди этих процессов играет видную роль дыхание организмов, автотрофных и гетеротрофных. Эта величина – 0,03% – такая же зависящая от живого вещества величина, получаемая в связи с процессами равновесия, как и количество в атмосфере свободного кислорода (лекция V). Это число в общем постоянное. Никаких данных, указывающих на определенную тенденцию к уменьшению или увеличению, у нас для угольной кислоты нет. Для угольной кислоты допускают довольно большие колебания в течение долгих геологических периодов. Уже 100 лет тому назад впервые один из основателей современной палеофитологии Броньяр (A. Brongniart, 1801–1876) для объяснения богатства угля в каменноугольную эпоху допускал увеличение количества угольной кислоты в атмосфере в эту эпоху. Эта мысль несколько раз возобновлялась и в последнее время обратила на себя внимание в работах Аррениуса (S. Arrhenius, [1859–1927]). Он пытался объяснить наступление ледникового периода иным количеством углекислоты в атмосфере, изменявшим лучеиспускание Земли. Эти идеи вызывали и вызывают много возражений, и даже если бы они оказались верными, то во всяком случае мы видим в характере вызываемых изменением углекислоты процессов – будет ли это ледниковый период, для которого принимает его Аррениус, или будет связан он с временами накопления каменного угля, на что указывает Броньяр, – во всяком случае мы видим здесь некоторый колеблющийся процесс, но не явление, идущее в одном направлении, а изменение, периодически повторяющееся во времени. И ледниковых периодов, и эпох накопления было несколько. Следовательно, были периоды накопления и уменьшения углекислоты, т.е. колебания около некоторой, близкой к современной, средней. К тому же это все гипотезы, а факт устойчивости среднего содержания CO_2 остается незыблемым. То же самое мы видим и по отношению к воде.

Целый ряд исследователей во все времена, например, в XVIII веке Кант [I. Kant, [1724–1804]], предполагали, что Земля идет к постоянной потере воды.

И действительно, мы имеем на земной поверхности множество химических процессов, которые поглощают воду. Но с другой стороны, мы и обратно наблюдаем не меньшее число химических процессов, которые выделяют воду; в числе них очень важную роль играет живое вещество в биосфере. Сейчас, под влиянием космогонических представлений отсутствия заметного количества воды на Луне, ее по-видимому малого количества на Марсе и тому подобных космогонических представлений, всегда сильно действующих на нашу мысль, мы опять приучаемся к взгляду, что, как будто, количество воды на Земле уменьшится и ее ждет судьба Луны и Марса. Но реальные геологические факты никакого изменения в количестве воды не указывают; на всем протяжении геологической истории с древнейшего архейского периода мы должны допускать приблизительно одно и то же количество воды, поскольку оно выражается в явлениях выветривания. К этому я еще вернусь. То же подтверждается, с другой стороны, изучением геологического строения суши. Мы в ней наблюдаем перемещения мирового океана, гидросферы, которое раньше неудачно пытались объяснить как периоды исчезновения и уменьшения воды и которые теперь для нас представляются как бы колоссальными, гигантскими переливами, наступлениями (трансгрессиями) и отступлениями моря; вода то приходит, то отступает в данной местности в течение всей геологической истории нашей планеты. При этом, однако, она не увеличивается и не уменьшается в своем количестве, которое приблизительно остается на протяжении всех геологических периодов постоянным. Фактов и данных заключать, чтобы количество воды уменьшалось, у нас нет, как их нет для CO_2 или кислорода. Масса воды есть какая-то постоянная величина на протяжении всей геологической истории. Если же эта масса есть приблизительно неизменная, постоянная величина, то не могут быть сильно отличны и количества водных паров, наблюдаемые в атмосфере, так как никаких указаний на изменение теплоты солнечного нагревания в течение геологических периодов не имеется.

Исходя из этого, посмотрим, каково отношение воды к автотрофным организмам 1-го порядка, к основе структуры живого вещества. Мы можем убедиться, что она использована ими почти до предела. Это есть не что иное, как другое выражение всем нам известного значения, которое имеет вода в жизни организмов. Растение настолько развивает свою массу, захватывает столько химических элементов, сколько ему позволяет то количество воды, которое ему доступно, находится в его распоряжении в виде осадков или в почве. Живое вещество дошло до предела, следовательно его масса есть некоторая постоянная величина.

К тому же выводу приводит изучение еще одного фактора в истории живого вещества, от которого оно зависит еще больше, чем от CO_2 и от воды, — энергии Солнца, того фотохимического процесса, который связан с созданием и разложением угольной кислоты и воды в зеленом растении. Разлагая под влиянием солнечной энергии воду и угольную кислоту на составные элементы, на кислород, углерод и водород, растение строит новые соединения, свое тело. Оно работает за счет той силы, которую получает от Солнца; а эта сила является постоянной величиной — никаких изменений в радиации Солнца мы не видим. Правда, вычисления указывают, что растения утилизируют небольшую, одну сотую, часть солнечной энергии. Но это относится к деятельности

хлорофилла. И мы не знаем, может ли хлорофилл для своей работы использовать больше солнечных радиаций, чем те, какие им сейчас захватываются. Этот вопрос научно не выяснен. Но растение утилизирует и тепловую энергию Солнца в очень значительной степени, какой – мы не знаем. Запас энергии, откуда она может черпать свою силу, во всяком случае, ограниченный.

Как бы то ни было, здесь есть предел. Следовательно, безграничного количества живого вещества исходя из солнечной энергии создано быть не может; очень вероятно, что этот предел почти достигнут в использовании той части солнечной энергии, которая доступна для живого вещества.

Соображения этого рода охватывали мысль и внимание натуралистов первой половины XIX столетия на фоне других идей, тесно связанных с представлением о структуре живого вещества. Мы знаем, что между всеми явлениями природы есть известные соотношения, которые назывались прежде соотношениями, связанными с экономикой природы, или с гармонией мира, и которые теперь так или иначе для нас сводятся к явлениям равновесия. Все тела природы – в том числе и организмы – взаимно ограничены. Изменения в количестве одного не может произойти бесследно для изменения количества другого – если только они в своих количествах достигли возможного предела. По отношению к живому веществу возможные колебания еще более ограничены, так как зеленый мир растений один определяет всю возможную массу живого вещества. Если не будет увеличена масса автотрофных организмов 1-го порядка, то какие бы перемещения в других группах не делались, они не могут выйти за очень небольшие пределы колебания.

И старые натуралисты наблюдали и понимали явления этого рода. Но, к сожалению, мысль человечества отошла от этой области, забыла, что между группами организмов есть количественные соотношения, доступные изучению. Особенно резко проявляется эта закономерность, когда благодаря тем или иным причинам развивается вдруг какой-нибудь организм в массовых скоплениях, образуются волны жизни Гудсона, восстановившего это крылатое слово старых натуралистов, в живом веществе происходит нечто вроде взрыва. Например, это наблюдается, когда какие-нибудь насекомые (саранча и другие вредители), млекопитающие (мыши), водоросли (цветение прудов), бактерии (инфекционные болезни) появляются вдруг в колоссальном количестве. Казалось бы, что они и дальше могут оставаться и развивать отвечающее им количество вещества. Но есть регулирующие процессы – мало понятные и изученные – которые вновь возвращают их к прежнему количеству; избыток столь же быстро вымирает. Один из величайших натуралистов человечества, один из тех лиц, которые своей духовной личностью создали нашу Академию наук – академик К.М. Бэр (1792–1876), не раз занимался в течение своей долгой жизни этими вопросами. Он глубже других подходил к ним, но не создал здесь научной традиции. Бэр склонялся к мысли все же о некотором с течением времени увеличении живого вещества в связи с увеличением количества зеленых растений. Но это увеличение медленное. Изучение же и жизни привело в эпоху Бэра к общему представлению о том, что, в общем, количество каждого живого вещества, каждого вида организмов неизменно, и в случае нарушения постоянно восстанавливается прежнее равновесие. Это представление будило жизнь и интерес к этому явлению среди натуралистов старого времени.

Я попытаюсь в немногих словах назвать несколько имен этого забытого течения мысли. К нему надо нам вернуться, на него необходимо вновь обратить внимание.

Сколько возможно проследить, корни его идут к великому Бюффону, к 80-м и 90-м годам XVIII столетия, но мысль эта замерзла, не получила сильного отголоска среди натуралистов, несмотря на то, что, несомненно, этим выдвигаются чрезвычайно крупные и сложные вопросы, имеющие не только геохимический, но и глубокий биологический интерес. Бюффон представлял себе органический мир несколько иначе, чем мы, он строил его из другого рода молекул, чем молекулы косной материи, особых неуничтожаемых органических молекул; он пытался даже видеть их в микробах, которые мы теперь наблюдаем; эти органические молекулы, по его мнению, после смерти оставались и переходили в другие организмы, так что количество живого вещества – органических молекул – оставалось неизменным.

Натурфилософы в начале XIX – конце XVIII столетия, лет через 40 после Бюффона (особенно ярко Л. Окен) независимо от него, на основании явлений, связанных с постоянным количеством угольной кислоты и воды и изучением гармонии природы, подходили к тому же самому представлению о постоянстве живого вещества, оставляя в стороне гипотезу об органических молекулах Бюффона. Французский физиолог Флуранс (M. Flourens, [1794—1867]), биограф Бюффона в 40-х годах XIX столетия обратил внимание на этот вопрос под влиянием идей Бюффона, и издал специальную книгу, посвященную количеству жизни на Земле, считая это количество, выраженное в количестве неделимых (и видов), неизменным и постоянным. Но в дальнейшей работе Флуранс запутался. Здесь произошло чрезвычайно любопытное для истории мысли явление, которое сказалось и в истории географии растений, и географии животных. Вместо изучения явлений, связанных с количеством индивидуумов, т.е. с массой вещества, к чему стремился, например, и А. Гумбольдт в начале своих географических работ, стали изучать количество разных видов. Вопросы о количестве неделимых остались в биогеографии совершенно в стороне. Флуранс тоже свел явление к постоянству количества видов, основываясь лишь отчасти на соображениях, связанных с гармонией природы и с постоянством количества живого вещества.

В большой связи с постоянством видов проявилась эта идея и у другого крупного натуралиста XIX столетия, швейцарца, а потом американца, Л. Агассица (L. Agassiz, [1807—1873]), работы которого в области общей биологии, может быть, незаслуженно мало обратили на себя внимания, так как они вышли в эпоху победы эволюционных идей в биологии. По-видимому, в связи с победой этих идей потеряли для натуралистов интерес и вопросы постоянства живого вещества, тесно связанные с идеей гармонии и экономики природы.

От натуралистов, а отчасти и из натурфилософских исканий, идеи о постоянстве количества живого вещества не раз проникали и в философскую мысль. Мы находим, например, их отражение у Э. Гартманна (T. Hartmann, 1842—1906). Я не буду здесь на них останавливаться.

Последним их выражением, мне известным, является сделанная в 1891 году попытка их энергетической переработки В. Прейером (W. Preyer, 1841—1897). Эти работы Прейера, физиолога, пользовавшегося большой известнос-

тью и оставившего крупный след в науке, правда, не очень удачные по форме, были быстро забыты. В его биографиях и некрологах, написанных вскоре после его смерти, о них не упоминается¹.

С конца XIX века мысль натуралистов совершенно не останавливается на этих вопросах, но сейчас приходится к ним снова возвращаться благодаря созданию геохимии, ибо с геохимической точки зрения, раз живое вещество играет такую огромную роль в истории всех химических элементов и во всех процессах биосферы, очевидно, прежде всего необходимо выяснить, меняется ли оно в своем количественном и качественном составе или остается почти постоянным.

До известной степени можно получить на это ответ, потому что, если бы оно менялось в своем количественном и качественном составе, то это проявлялось бы в тех химических процессах, которые дают комплекс минералов в биосфере. В таком случае неизбежно менялся бы их качественный и количественный состав, ибо все химические реакции земной коры теснейшим образом между собой связаны, и образование вадозных минералов генетически связано с живым веществом. А между тем является характернейшей чертой минералогии, что в течение всего геологического времени нет никаких изменений в составе изучаемых ею процессов. Нет ни одного нового минерала, которому мы могли бы дать какое-нибудь определенное геологическое время. Мы видим всюду тот же самый комплекс, те же самые минералы в той же самой ассоциации на всем протяжении геологической истории, как это мы видим сейчас для нашей природы. А между тем мы знаем, что в истории всех вадозных минералов и всех составляющих их химических элементов сказывалось живое вещество, следовательно, нельзя допустить и для него какое-нибудь резкое изменение, его прирост или увеличение. Приходится признать, что количество живого вещества в биосфере на протяжении всей геологической истории остается довольно неизменным, было более или менее постоянно, как были постоянными процессы выветривания. Конечно, здесь возможны колебания, некоторые циклы, но каких-нибудь необратимых процессов, идущих в одну сторону – или в сторону увеличения, или в сторону уменьшения – не было. Если бы было иначе, то где-нибудь на протяжении геологической истории нашлись бы какие-нибудь минералы, специально связанные с той или иной геологической системой или эпохой.

Первое и единственное исключение, которое мы наблюдаем, – это те химические изменения, которые внесены в земную кору человеком, человеческим сознанием. Благодаря этому на поверхности Земли появляются соединения, которые другим путем на ней никогда не образовывались и в «другие геологические эпохи не наблюдались.

Такой особенный характер влияния живого вещества на геохимический процесс требует нашего внимания не только в связи с вопросом о постоянстве количества живого вещества. Мы наблюдаем здесь, как будто, такие проявления жизни, которые противоречат тому ее выражению, которое привело к великому учению, которое за последние поколения охватило всю нашу мысль – к учению об эволюции. Ведь в то самое время, как в минеральном

¹ На забытые сейчас эти работы В. Прейера мое внимание обратил безвременно погибший от сыпного тифа (1919) талантливый русский зоолог профессор С.М. Кушатский.

царстве никаких изменений на протяжении геологической истории Земли нет ни в их ассоциациях, ни в проявлении новых их морфологических форм, в животном и растительном царстве мы видим необычайное изменение, идущее закономерным путем, т.е. видим эволюцию, не явление, идущее то в ту, то в другую сторону, а процесс, который развивается, как единый процесс в одном направлении, значение и завершение которого нам не видно. Исходя из изучения явлений эволюции мы наблюдаем для живых организмов миллионами лет длящийся необратимый процесс изменения. Исходя из изучения минерального царства, мы для тех же организмов вынуждены допустить участие в круговых обратимых процессах, причем масса живого вещества – и ее химический состав – остается неизменной.

Получается какое-то противоречие. Но мне кажется, что мы, в сущности, противоречия тут не видим, а мы видим новое, иного порядка, проявление одной и той же жизни. Оно стало нам видным здесь впервые потому, что мы подошли к этому проявлению новым приемом исследования. Когда мы изучаем эволюцию организмов, мы исходим из отдельного неделимого, когда же мы изучаем живое вещество земной коры, то мы берем совокупность неделимых и, следовательно, применяем другой, статистический метод изучения природы. Мы видим на этом примере новое доказательство той мысли, которую впервые ввел в наше – натуралистов – сознание, если не ошибаюсь, знаменитый английский физик Максвелл, который указал, что применяя статистический метод изучения природы, мы видим такого рода стороны какого-нибудь явления, каких мы совершенно не можем наблюдать, если мы будем изучать только строящие совокупности неделимых. Максвелл сам сделал из этой мысли вывод, который, может быть, он сам недостаточно позже применил в своих толкованиях. Он сделал тот вывод, что из наблюдения свойств газов или твердых тел или жидкостей мы не можем получить никакого представления о строении составляющих их вечно движущихся и колеблющихся атомов. И мы теперь видим, что то представление об атомах как о системах, составленных из частиц материи и из атомов электричества (электронов), к которому мы пришли, изучая отдельные атомы, совершенно не отвечают тому нашему представлению о них, которое мы получаем из изучения их совокупности твердой материи или подвижных газов.

В нашем явлении мы логически имеем то же самое. Изучение совокупности организмов рисует нам неподвижное веками строение живого вещества, организмов, совсем не похожее на то, которое проявляется в явлениях, изучаемых в учении об эволюции, основанном на изучении индивидов. При эволюции организмов есть геологически неизменные во времени проявления. Таким будет структура живого вещества, столь геохимически важная. Она на протяжении всей геологической истории остается совершенно неизменной. В живом веществе мы всегда наблюдаем то же самое, во все геологические эпохи наблюдаем живое вещество, состоящее из паразитов, сапрофитов, автотрофных и гетеротрофных организмов, хищных и травоядных, из симбиозов и тех форм однородного живого вещества, о которых я говорил в прошлой лекции. Без такой структуры живой мир не имел бы того проявления в геохимической истории, какое мы изучаем теперь и которое существовало в истории Земли извека.

ЛЕКЦИЯ VII

(30 июня 1921 г.)

Всюдность жизни.

*Явления размножения организмов в их геохимическом значении.
Вопрос о составе живого вещества в его историческом развитии.*

Химические элементы в живом веществе.

Декады химических элементов в земной коре.

Значение живого вещества в химии земной коры.

Свободный кислород в земной коре.

Кислород по отношению к другим элементам в биосфере

Необходимо остановиться еще на одном свойстве живого вещества, имеющем чрезвычайное геохимическое значение и которое с геохимической точки зрения требует изучения, хотя до сих пор человеческая мысль чрезвычайно мало на нем останавливалась. И не потому, чтобы это явление не обращало на себя внимания, наоборот, оно входило даже в общее мирозерцание натуралистов, но, как это ни невероятно, оно никогда не подвергалось сколько-нибудь внимательному научному обследованию. Это явление, связанное с распространением жизни, с ее всюдностью, с тем, что жизнь всюду распространяется, и живое вещество захватывает всякий свободный уголок земной поверхности, проникая всюду, куда оно только может. Аналогичные явления в природе мы наблюдали только в области газов или жидкостей. И действительно, свойства живого вещества этим путем напоминают свойства газовой среды; они до такой степени напоминают, что в научном его исследовании можно пользоваться аналогией с хорошо известными нам законами газов, подобно тому как мы идем часто в областях, мало изученных, основываясь на формальных аналогиях с чуждыми явлениями области, лучше изученной. Представление о всюдности жизни сложилось в человечестве окончательно в конце XVIII века, после того как великие географические открытия XV–XVIII веков указали на то, что всюду, куда проникал человек, он встречался с расцветом жизни. В конце XVII века (1675) Левенгук (A. van Leeuwenhoek, 1632–1723) и целый ряд других исследователей открыли еще новое проявление живого вещества, новый мир природы, который сделал это представление значительно более глубоким. Они открыли неведомый человеку мир микроскопических организмов, который, особенно это казалось вначале, заполнял все пространство, почти без промежутка. В начале XIX века это явление охватило мысль натуралистов, которых коснулись натурфилософские искания.

В первой половине XIX столетия, в 30–40-х годах, одновременно три величайших натуралиста ясно и ярко выразили идеи, отвечающие общему тогда воззрению на природу. Я приведу их слова, чрезвычайно ярко рисующие то впечатление, которое связано с этим представлением; они были сказаны почти одновременно, на промежутке 3–4 годов, в разных местах, совершенно независимо. Это был, во-первых, А. Гумбольдт. Он вставил эти слова во второе издание своих знаменитых «Ansichten der Natur», которые вышли в начале XIX столетия и где раньше этой мысли у него не было. Он пришел к этим мыслям под влиянием работ Эренберга (C. Ehrenberg, [1795–1876]) и созданного им учения о всюдном распространении микроскопических орга-

низмов. Гумбольдт говорит следующее: «Когда человек в своем проникающем искании вопрошает природу, или измеряет в своем воображении обширные пространства органического творения – из всех переживаний, которые он испытывает – наиболее мощным и наиболее глубоким является для него чувство, которое возбуждает в нем полнота всюду распространенной жизни». Почти одновременно, в совершенно другой обстановке в стенах здешнего здания другой, может быть, еще более великий натуралист и мыслитель, академик К.М. Бэр в торжественной речи, которую он произнес в нашей Академии наук в конце 1838 года, говорит: «Куда бы мы не обратили взоры на поверхности обитаемой нами планеты, мы встретили всюду, куда может проникнуть человек, органическую жизнь; и хотя еще не удалось приобщиться к полюсам, все же опыт, сделанный в наиболее высоких широтах, которых мы достигли, позволяет утверждать с уверенностью, что и дальше нигде не будет достигнута граница живого, которая отделяла бы его от царства вечной смерти». И предвидения Бэра оказались правильными. Оба полюса теперь достигнуты, и мы видим, что действительно никаких нет границ жизни живого на поверхности нашей планеты от экватора до царства вечной смерти.

В один год с К.М. Бэром и третий крупнейший натуралист, Чарльз Дарвин (Ch. Darwin, 1809–1882) в своих южноамериканских записках, в своем научном дневнике, отрывки из которого были им опубликованы, пишет: «Действительно можно сказать, что нет места на Земле, которое было бы необитаемо. И в соляных озерах, и в подземных скрытых под вулканами, и в минеральных горячих ключах, и на всем пространстве глубокого океана, и в высших слоях атмосферы, и даже на поверхности вечных снегов – везде мы встречаем органические существа».

Вот три, взятые из многих других, цитаты, которые дают понятие о той подкладке представлений об окружающем, о живом веществе, которое характеризует мысль натуралистов, когда они брали этот живой органический мир в его совокупности, в его целом, т.е., в сущности, рассматривали как живое вещество с геохимической точки зрения. И это представление с тех пор только укреплялось. Оно не было окончательно достигнуто ни А. Гумбольдтом, ни К.М. Бэром или Ч. Дарвином, в это время они все-таки не захватывали действительных размеров явления, как оно теперь нам представляется. Через 20–30 лет позже мы видим дальнейшее углубление этого представления. Оно сделано было двумя путями: с одной стороны, выяснилась картина распространения жизни в океанах, в гидросфере, причем оказалось, что гидросфера представляет оболочку, проникнутую жизнью, средняя глубина которой, как мы теперь знаем, достигает более 3,5 километров. В 1830–1840-х годах один из оригинальных и крупнейших английских натуралистов, Форбс (E. Forbes, 1815–1854) выставил другого рода, обратное представление о жизни в океане. Он, на основании теоретических предположений, связанных с тем, что свет не проникает очень глубоко в слои воды, предполагал, что жизнь в океанах сосредоточена только на поверхности, а что дальше идут безжизненные глубины. Несколько аналогичных различных представлений господствовало в это время в этой области, хотя уже тогда было много фактов, которые этому противоречили. Эти факты не обращали на себя внимания современников, и сейчас, когда мы, уже из некоторого далека, смотрим на прошлое, мы видим, как постоянно всюду зарождались противоречащие факты и как они проходи-

ли бесследно в умах современников, которые совершенно не видели их и, в том числе, не видел их такой крупный натуралист, каким был Форбс. С одной стороны, уже в начале XIX века (1813 г.) один из Россов, старший Дж. Росс (J. Ross, 1777–1856) в Южном Антарктическом океане доказал существование жизни на больших глубинах, извлекая живые организмы с глубины 1920 м, а с другой стороны, на берегах Норвегии целый ряд натуралистов, из которых на первом месте приходится вспомнить Сарса (M. Sars, 1808–1869) и поэта Асбьернсена (P. Asbjornsen, 1812–1885), доказывали существование жизни в европейских морях значительно глубже, чем предполагал Форбс. Но только в начале 1860-х годов раскрылась перед ними вполне картина жизни, благодаря в значительной степени энергии Уанвиля Томсона (W. Thomson, 1810–1882) и вызванным частью им, частью другими научными глубоководными экспедициями. В конце концов полученные результаты лишь усилили и подтверждали ту же самую мысль, которая так ярко проникла настроение натуралистов первой половины XIX столетия. Но старые сомнения не умолкли. Еще сейчас мы иногда встречаем отголоски старых предубеждений, например, когда поднимается вопрос о том, что не пересечены ли водные массы океана пространствами, в которых нет жизни, и не сосредоточена ли жизнь лишь в нижних его слоях, близких ко дну, или в верхних. Однако постепенно и тут всюду оказывается жизнь, заполняет все пространство – вся океаническая масса воды оказывается проникнутой жизнью.

Другое, одновременно почти происшедшее расширение чувства всюдности жизни произошло в тех же 1860-х годах, в конце 1850-х годов, когда в Париже был поднят знаменитый спор между Л. Пастером (L. Pasteur, 1822–1895) и Пуше старшим (F. Pouchet, 1800–1872), спор, который вовлек в полемику английских и немецких ученых и который заключался в одной из тех очередных битв, какие не раз на протяжении минувших трех столетий давались сторонниками и противниками самопроизвольного зарождения. Под влиянием победы Пастера перед нами открылся мир гораздо более мелких организмов, более распространенный и гораздо более мощный с геохимической точки зрения, чем тот мир, который вошел раньше в научное сознание и был открыт Левенгуком и в XIX веке исследован Эренбергом. Этот другой мир был мир микробов. Была выяснена до известной степени и предельная верхняя граница массового развития жизни, которая оказалась связанной с пылевой границей атмосферы. Этим получилось новое подтверждение всюдности жизни и всюдности того процесса ее распространения всюду, где к тому только есть малейшая возможность – до самых пределов биосферы.

Надо отметить, что сейчас есть одна область явлений, которая с тех пор не подвергалась настоящему изучению и которая сейчас в целом ряде отдельных задач геохимического характера, на которых я здесь не буду останавливаться, вызывает некоторые сомнения. Это вопрос о том, как глубоко идет жизнь и ее проявления в подземные слои земной коры. При исследовании природных трещин или пещер можно убедиться в чрезвычайном проникновении жизни в участках, соединенных с атмосферой, и здесь для мельчайших организмов, микробов, мы имеем только ряд загадочных указаний, которые до сих пор еще не были систематически исследованы. Очень может быть, что здесь граница жизни – биосферы – окажется значительно ниже, чем это предполагалось и в настоящее время предполагается. С представлением о

всюдности жизни на Земле, о ее проникновении всюду, стоит в связи представление и об ее космическом распространении, на котором я здесь останавливаться не буду. Отмечу лишь, что по аналогии с газами можно и для организмов Земли, как для земных газов, допустить их переход в междупланетное пространство. Во всюдности жизни мы имеем своеобразный механизм земной коры, который сказывается в том, что одна часть вещества, строящего биосферу, способна к чрезвычайному передвижению и непрерывно проходит определенный сложный цикл химических процессов; она сама собой, под влиянием свойственных ей сил, переходит все в новые и новые места. С геохимической точки зрения чрезвычайно важно здесь то, что этот процесс идет нередко чрезвычайно быстро. Тут мы сталкиваемся с недостатком знаний, несмотря на то, что эти явления обратили на себя внимание еще в XVIII веке; и в работах Линнея, и других можно убедиться, до какой степени мысли этого рода часто занимали его и других старых натуралистов. Они обратили внимание на то, что организмам свойственна чрезвычайная способность необыкновенно быстро размножаться. Уже Линней для выражения этого явления ввел представление о том, что произошло бы, если бы какой-нибудь организм имел возможность беспрепятственного размножения, если бы ни один из его нарождающихся индивидов не умирал от внешних насильственных причин и если бы была достаточная возможность для него получения пищи — он пытался этим путем вычислить потенциальную способность к размножению. Линней, а затем Дарвин, который столкнулся с этим вопросом в связи с вопросом борьбы за существование, и целый ряд других исследователей дают нам отдельные частные примеры таких подсчетов. Но удивительным образом во всех случаях мы видим лишь образы, картины этого явления, но самое явление до сих пор никогда не подвергалось точному изучению.

Наиболее яркий пример такого явления, может быть, дал ботаник Кон (F. Cohn, [1828–1898]), который вычислил размножение разных бактерий; он указал, что бактерии в продолжение четырех с половиной дней, при условии, что ни одно из неделимых их не погибло, дадут такое количество неделимых, что они заполнили бы сплошь всю массу океана, следовательно, всю гидросферу и количество их выразилось бы числом, которое содержит 36 нулей, следовательно, таким числом, которое представляется грандиозным даже для нас, которые привыкли сейчас действовать с большими числами. Это образное представление Кона представляет из себя отдельное звено в непрерывно идущей цепи многочисленных аналогичных представлений, начиная с XVIII века; оно подчеркивает и образно дает представление о характере процесса. Оно показывает ту огромную силу геохимического характера, которым обладает живое вещество, когда оно поставлено в благоприятные условия для завершения всего своего цикла химических процессов. Несмотря на то, что многим было ясно значение того явления, с которым мы здесь сталкиваемся, и что оно должно было бы лежать в основе нашего научного изложения геохимических процессов в истории земной коры — оно осталось вне научного изучения, не вызвало научной работы, и мы сейчас не можем углубиться в его понимание из-за недостатка точных данных. Целые десятилетия пользуются им лишь как простой иллюстрацией, на лекциях или чтениях, силы размножения организма, не делая из этого никаких выводов. Я хочу на несколько минут занять ваше внимание, до какой степени здесь научная мысль сейчас

идет, я бы сказал, не путем точного знания, скользя по высокой научности явления.

Я возьму один пример изучения размножения одной очень доступной группы организмов, которая не раз обращала на себя внимание, и хотя числа для нее могли быть легко получены и не менее легко проверены, однако, проверка не делается, несмотря на то, что уже с конца XIX века эти явления занимали мысль натуралистов, и крупнейших натуралистов. Уже с XIX века, с конца и даже с середины, были сделаны важнейшие наблюдения над тлями, которыми занимались де Реомюр (R. de Reaumur, 1683–1757), женеvский натуралист-философ Бонне (C. Bonnet, 1720–1793) и целый ряд менее крупных исследователей, которые доказали чрезвычайную повышенность их размножения. Есть некоторые тли (Aphidae), которые способны давать в год до 20 смен поколений, частью половых, частью бесполов, причем они, исходя из какого-нибудь одного, скажем бесполого, поколения дают в короткое время огромное потомство. Другими словами тли чрезвычайно быстро и интенсивно изготавливают огромное количество частью новых химических соединений, совершают чрезвычайно большую химическую работу. В середине XIX столетия один из крупнейших натуралистов этого богатого выдающимися испытателями природы века, англичанин Т. Гексли (T. Huxley, 1825–1895) в одной из блестящих своих работ попробовал дать некоторое конкретное о ней представление; он шел здесь по тому пути, который был указан Линнеем, он попытался вычислить, что бы было, если бы сила размножения тлей развивалась без внешних препятствий, без насильственной их гибели и чтобы она проявлялась в полном объеме до конца. Получаемое таким путем число должно показывать энергию распространения вещества в окружающей среде, как бы давление, которое оказывают тли в окружающем их пространстве. Но Гексли вместо того, чтобы выходить из весовых чисел и для этого измерить вес тлей, сделал гипотезу о весе тли, которая ему казалась сама собою очевидной. Надо сказать, что мы вообще почти не имеем данных о среднем весе организмов, и вследствие этого неизбежно останавливается значительная часть геохимических проблем. И для тлей вместо их среднего веса мы имеем и до сих пор одни предположения. Гексли предположил, что тля весит одну тысячную английского грана. Английский гран равняется 64,798 миллиграммов, следовательно, его число равно приблизительно 0,065 миллиграмма. Отсюда он вычислил на основании наблюдений, что в течение полугода (десять поколений) одна тля (бесполоя), т.е. самка, если бы никакого отхода потомства от случайных причин не было, если бы она весила действительно $6,5 \cdot 10^{-5}$ грамм, дала бы массу вещества, которая была бы равна по весу всему населению Китая, как оно тогда предполагалось, т.е. полмиллиарда людей. Мы видим, таким образом, какая огромная потенциальная энергия заложена в ничтожной особи тли, в небольшом комочке живого вещества. Разбирая этот вопрос в своих «Основах Биологии» Г. Спенсер (H. Spencer, 1820–1903) нашел это число чрезвычайно странным, усомнился в правильности вычислений Гексли, и для проверки сделал опыт, но опыт тоже чрезвычайно странный. Он взял две тли в оранжерее, измерил их (к сожалению, не дает их вида), оказалось, что эти тли весили не одну тысячную, а одну двенадцатую грана. В таком случае вес тли, переведенный в миллиграммы, будет представлять из себя 5,4 миллиграмма. Очевидно, следовательно, все построения Гексли

меняются, и процесс оказывается еще более мощным, чем он представлялся Гексли. По Спенсеру в полгода масса размножившихся тлей от одной самки будет равняться не населению Китая, но будет значительно превышать своей массой вес всего человечества, считая его в полтора миллиарда душ. Если же мы перейдем к реальным фактам и начнем их оценивать, то увидим, что все эти цифры и Гексли, и Спенсера являются фиктивными. Прежде всего, наблюдавшиеся Спенсером тли вовсе не представляют тех видов тлей, которые давали 20 поколений в год, а вычисление веса тлей Гексли основывались на фантастических цифрах. Замечу, что числа Гексли, вероятно, слишком малы. Мне пришлось для других целей взвесить некоторых тлей, причем количество неделимых до 100 было недостаточно для того, чтобы дать средний вес организма; для этого надо не менее 300–400 экземпляров. Из измерений оказалось, что одна из не очень крупных тлей, но все-таки достаточно крупная – *Aphis brassicae* – весит 0,7 миллиграмма, но это не та тля, для которой установлено 20 поколений в год. Она распространяется временами массами на капусте наших огородов. Иногда в одну ночь получается колоссальное количество этих тлей, которые захватывают огромное количество углеродистых соединений. Мы видим на этом примере, что область явлений, которая может быть освещена точным знанием, вследствие того, что человеческая мысль рассматривает ее исключительно с точки зрения самого факта ее существования, не углубляясь в него научной работой, остается в стороне от научной мысли. Она не подвергается точному обследованию, из нее не добываются те данные, которые могли бы быть получены научным путем. Дальше нельзя оставить эти явления в стороне от научного искания. Я останавливался на них для того, чтобы обратить на них внимание, указать, как необходимо сейчас произвести целый ряд количественных весовых учетов организмов, имея в виду только, что для этого необходимо брать средний вес, т.е. вес, выведенный, по крайней мере, из 300–400 неделимых.

Недостаток количественных данных есть то состояние знания, с которым мы на каждом шагу будем сталкиваться, когда в геохимии перейдем в область биохимических явлений и будем ее сравнивать с той областью знания минералогического характера, где мы давно привыкли к более точным количественным измерениям.

Обращаясь к самому явлению, его геохимическое значение совершенно ясно. Благодаря ему, процесс жизни естественным и неудержимым образом переносится на все пространство Земли, и энергия Солнца проявляется в ее химических процессах в значительно большем размере, чем та, которая вычисляется из наблюдения той энергии Солнца, которая освещает данный участок земной коры. К ней присоединяется новая, перерабатываемая организмами в химические соединения и благодаря способности их к размножению переносимая всюду, захватывающая и заполняющая все пространство Земли. Явление это не только формально, но и, может быть, по существу должно быть сравниваемо с давлением газов. Давление газов есть проявление совокупности их частиц, в них не видны свойства отдельных газовых частиц. Мы знаем, что свойства совокупности никогда не будут отвечать свойствам отдельных элементов, образующих совокупность, и по элементу совокупности нельзя судить о ней самой. В живом веществе мы подходим к организму с точки зрения статистической, следовательно, мы должны видеть здесь про-

явление новых жизненных свойств по сравнению с отдельным неделимым, эти свойства не будут отвечать отдельному организму, но будут проявляться в их массе. Любопытно, что при такой логической аналогии с газами мы здесь имеем явления, которые совершенно напоминают в целом ряде проявлений и газовые законы, в частности в явлениях размножения — законы газового давления. Я не буду здесь на этом останавливаться, остановлюсь на нем в другом месте, нам важно лишь запомнить, что благодаря таким свойствам живого вещества, в нем, в веществе земной планеты — в биосфере — создан такой механизм, которым химические процессы, связанные с организмами, переносятся всюду. Как газы, они обволакивают земную поверхность, всюду проникают; всюду идет процесс переработки косного вещества Земли ее веществом живым.

К сожалению, область химических процессов живого вещества мало обращала на себя внимание. На каждом шагу почти приходится встречаться с недостатком наших знаний, пополнить которые было бы вполне возможно, если бы можно было организовать работы по их изучению. Наши знания о химическом составе и химических реакциях земной коры оказываются недостаточными с двух сторон. С одной стороны, благодаря малой изученности химического состава и свойств организмов, с другой стороны, благодаря малой изученности геохимических процессов для некоторых химических элементов. Эти последние знания получить сравнительно просто. По мере того как геохимические изыскания войдут больше в сознание натуралистов, они быстро будут пополнены. Методика здесь старая и известная. Гораздо труднее и сложнее явления, которые связаны с изучением организмов, потому что тут приходится ввести и найти методы исследования, которые не применялись еще в биологических работах. Это состояние наших знаний о химическом составе организмов сводится, между прочим, к тому, что мы вынуждены говорить о химических проявлениях организмов в земной коре в то самое время, как у нас нет ни одного вполне удовлетворительного элементарного химического анализа какого бы то ни было живого вещества. Мы не знаем даже элементарного химического состава самых обычных организмов, в том числе человеческого тела, или какого-нибудь обыкновенного растения. В вышедшем в этом году в новом издании физиологической химии один из крупнейших биохимиков нашего времени профессор Абдергальден признал такое состояние нашего знания о роли зольных химических элементов в организмах и указал, что мы до сих пор даже не знаем всех тех химических элементов, которые необходимы для жизни организмов, и находимся в начале наших знаний о роли самых обычных элементов; очень возможно, что значение «неорганических составных частей» организма гораздо более велико, чем это теперь принимается. И действительно, сделанный им обзор наших знаний в этой части биохимии и совершенной для этого научной работы, указывают на их крайнюю недостаточность. Такое состояние знания, как показывает его история, не случайно; оно вызвано своеобразной умственной исторически сложившейся атмосферой, которая окружает исследователя в этой области, чрезвычайно влияет на все его научные изыскания. В истории биологии были две идеи, которые наложили печать на эти изыскания. Одну из них человечество изжило очень быстро, а другая тянулась до нашего времени и, можно

сказать, только в последние годы она окончательно, по-видимому, начинает сходить со сцены.

Первая идея была о том, что организмы сами творят свои химические элементы, что они получают из воздуха газы O , CO_2 , H_2O и т.д., а зольные части они создают жизненной силой или другими процессами. Хотя нам теперь эта идея кажется чрезвычайно старинной, однако же всего 70 или даже 80 лет отделяет нас от последних ее ярких проявлений. Знаменитый французский химик Дюма, умерший в конце XIX столетия (1884 г.) в 1820-х годах, меньше ста лет тому назад, производил специальные работы, доказывая, что в курином яйце не происходит генезиса химических элементов, а в 1840-х годах эта работа была повторена английским химиком Томсеном (Thomsen). Еще до 1840-х годов, как раз до того периода, когда вопрос о зольных составных частях растений благодаря работам Либиха и Буссенго получил огромное значение, все время человеческая мысль не выходила из круга этой идеи. Любопытно, что в настоящее время мы видим довольно своеобразный подход в новой форме к той же идее, ибо нельзя считать доказанным, что организм относится одинаково к изотопам. Неясно, все ли изотопы попадают в жизненный вихрь организма или только некоторые.

Другая идея связана с учением об органогенных элементах, т.е. таких элементах, которые необходимы для организма, строят его тело. Понятие об органогенных элементах выросло на почве химического их анализа. Находя при анализе разные химические элементы в разных организмах, исследователи поставили вопрос о их значении, пытались выяснить, все ли эти элементы попали в организм не случайно, являются для него необходимыми. С биологической точки зрения, где состав организма рассматривается именно с точки зрения самого организма, этот вопрос совершенно ясен и правилен, но с геохимической точки зрения, когда вопрос рассматривается с точки зрения массового эффекта организмов на окружающую среду, такой вопрос не может иметь места. Для геохимика безразлично, благодаря ли свойствам организма или благодаря свойствам среды, химический элемент проходит через данный организм, меняет свою историю, входит в новый цикл реакций и, следовательно, сказывается в окружающих процессах иначе, чем раньше. Эти органогенные элементы вначале были определены очень быстро: это были те, которые получаются из газообразных веществ, из которых строится, как мы теперь знаем, главная часть организмов. В конце XVIII века был выяснен в общих чертах генезис растительных организмов, которыми питаются и животные, следовательно, главной составной части живого вещества. Как я уже указывал, строители тела – O , H , N , C – получаются из газов атмосферы. Эти 4 элемента, которые преобладают в составе вещества и растений, и животных, получили название *органогенных элементов*. Уже скоро были присоединены сюда еще два – фосфор и сера. Фосфор и сера при сгорании организма остаются в золе, другие могут из золы нацело уйти в виде газообразного вещества. Это были первые органогенные элементы, и затем постепенно уже медленно шла работа человеческой мысли в дальнейших исканиях. Ставился и изучался вопрос: что же – для организмов нужны еще какие-нибудь другие, помимо этих, элементы, какую роль играют остальные находимые в золе химические элементы, попадают ли они в эти организмы случайно, захватываясь в пищу, ибо казалось, что как в пище, так и в составе организмов пос-

тоянно находятся следы самых разнообразных элементов. Все время было стремление по возможности уменьшить количество органогенных элементов. До 1840-х годов, когда еще вопрос о зольных частях организмов не был ясно осознан, этот вопрос мало интересовал ученых. Но когда значение зольных элементов стало ясным, вопрос о составе организма получил и в биологии большее значение. Медленно, но неуклонно, постепенно количество органогенных элементов увеличивалось. Пытались выяснить это и опытом, и наблюдением.

Органогенные элементы можно свести в таблицы, отдельно для растительных и животных организмов, так как работы в физиологии растений и животных шли довольно независимо, делались разными людьми. В эти таблицы помещаются не те элементы, которые мы встречаем в организмах при их анализе, а те из них, которые с современной физиологической точки зрения являются необходимыми для жизни. Очевидно, с геохимической точки зрения можно идти гораздо дальше. В геохимические таблицы надо вставить и другие. Так, например, дождевой червь, живя в какой-нибудь среде, богатой каким-нибудь элементом – не органическим, постоянно будет проводить его через свой пищеварительный канал и влиять на его геохимическую историю; если это явление занимает значительную массу живого вещества, мы не можем выбрасывать этот химический элемент из нашего рассмотрения – для геохимика он будет связан с живым веществом. С физиологической точки зрения сейчас насчитывается до 17 химических элементов, которые являются необходимыми для жизни животного организма и всегда в нем – в нормальных условиях – присутствуют. По Абдергальдену (1921) эти элементы следующие: кислород, углерод, водород, азот, сера, фосфор, натрий, калий, магний, кальций, железо, хлор, йод, фтор, литий (относительно которого в последнее время доказано его значение для клетки), бор, марганец.

Как мы видели (лекция VI), в основе всего живого вещества стоит хлорофильный растительный мир; изученный ботаниками, он дает нам несколько другие данные. Чадо сказать, что вопрос о зольных веществах вообще главным образом был выяснен, благодаря изучению растительного мира, и на нем Н.Т. Де Соссюр уже более 100 лет тому назад, в начале XIX века впервые доказал значение зольных элементов, указав, что эти тела являются совершенно необходимыми для жизни, входят так или иначе в состав организма и без них организм не может существовать. В 1840-х годах благодаря работам Ширенгеля и Либиха это явление получило огромное практическое значение, потому что Либих и отчасти еще раньше Шпренгель связали его с вопросом истощения почвы, с причинами неурожая; они – особенно Либих – затронули материальные интересы человечества. Либих сумел поставить этот вопрос в такого рода обстановку, которая вызвала большую энергию научной работы и в относительно короткое время позволила получить много данных. Помимо наблюдения – анализа растений, выросших в естественных условиях – применили опыт, притом опыт, широко поставленный не только в физиологической лаборатории, но и в сельскохозяйственных станциях.

Растение выращивали в среде, в которой отсутствовали определенные элементы, в течение одного и даже нескольких поколений и этим путем убеждались в необходимости или ненужности для жизни растения разных элементов. Были признаны необходимыми для жизни только те элементы, без кото-

рых не могли существовать все изучаемые растения. Этим путем убедились в необходимости для жизни растения одиннадцати-двенадцати элементов – С, О, Н, N, S, P, Ca, Mg, K, Fe, Cl, может быть Na. В 1917 году французский ученый Мазе (P. Maze, [1919]), который уже давно (с 1914 г.) работал над этими вопросами в Институте Пастера в Париже, доказал ошибку всех опытов, которые были сделаны до него, и эти работы были потом подтверждены им и другими. Они отразились и на списке элементов Абдергальдена. Оказалось, что вводимые при опытах химические вещества для питания растений не были достаточно очищены. Когда Мазе подверг тщательному исследованию эти химические вещества, в которых отсутствовали будто бы некоторые химические элементы, он нашел в них следы таких элементов, которые не принимались во внимание и считались отсутствующими. Когда же Мазе освободил от этих следов свои реактивы, растения умирали. Мазе работал над маисом и не мог пока учесть все элементы, и данная им таблица не окончательная. Все, как будто, указывает на то, что количество химических элементов, которые необходимы для каждого зеленого растения, следовательно, и для мельчайшей водоросли, размеры которой чрезвычайно ничтожны, является гораздо большим, чем то, какое вытекает из опытов Мазе. В таблице Мазе (1919) сперва было 18 химических элементов (С, Н, О, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Cl, F, Zn, Mn, B, Ai, I и Si). Опыты и наблюдения Макена и Демусси, произведенные в том же Институте Пастера в Париже позже (1918), доказали присутствие постоянное и неизменное и необходимость для жизни растений меди, что, впрочем, давно было указано и доказано, но не вошло в научное сознание. Сравнивая эти два ряда, мы видим, что у Абдергальдена для животных нет Al, Si, Zn и у Мазе для растений – Li и Na. Учитывая эти все элементы, мы видим, что сейчас и с точки зрения биологов, по крайней мере, 21 элемент является необходимым для жизни и одновременно присутствует во всяком живом веществе. Необходимо и возможно сейчас внести поправку в ряды, приводимые Мазе и Абдергальденом. Литий и натрий – хотя бы в небольших количествах – найдены во всех растениях, где они искались; с другой стороны, постоянное нахождение Si, As, Zn и Cu всегда подтверждалось для всех животных организмов всеми анализами. Таким образом, 21 элемент из 87 должен считаться необходимым для построения живого вещества, исходя из биохимических представлений.

Но на этом числе нельзя остановиться. Просматривая весь собранный вековой материал анализов, можно убедиться, что числа Мазе и Абдергальдена – даже с поправкой на медь – явно представляют числа переходные и будут изменены в ближайшее время. Представление о 21 элементе как необходимых для однородного живого вещества является лишь временным, и число таких элементов явно гораздо более значительно. Так, уже теперь мы можем сказать, что есть 5 химических элементов, которые находятся в чрезвычайно большом количестве видов живого вещества и, по-видимому, являются всегда в нем находящимися. Это будут мышьяк, бром, титан, никель и кобальт. Особенно интересна с этой точки зрения история мышьяка, с которым мы привыкли соединять представление о яде и который более ста лет тому назад был найден в организмах, но долгие годы эти наблюдения не признавались, и господствовало убеждение, что ученые, это утверждавшие, ошиблись. Когда недавно умерший выдающийся французский биохимик Арман Готье

Нахождение химических элементов в живом веществе

-
- I. Химические элементы (17), находящиеся во всех животных организмах (для их жизни необходимые) по Э. Абдергальдену, (1921):
O, N, H, C, P, S, Ca, Mg, K, Na, Cl, B, Li, F, Mn, Fe, I.
- II. Химические элементы (21), необходимые для жизни зеленых растений (по Мазе, 1919 с поправками):
O, N, H, C, P, S, Ca, Mg, K, Na, Cl, B, Li, F, Mn, Fe, I, Al, Si, Zn, Cu
- III. Химические элементы, находящиеся всегда вместе во всяком живом веществе (26):
O, N, H, C, P, S, Ca, Mg, K, Na, Cl, B, Li, F, Mn, Fe, I, Al, Si, Zn, Cu, Br, Ti, Ni, Co, As
- IV. Химические элементы, не принадлежащие к III группе, присутствие которых доказано для отдельных организмов:
Ag, Au, Bi, Cr, Cs, Mo, (Y), (Ce), Se, Sn, Sr, Ba, V, Zr, Rb, Pb
- V. Химические элементы, нахождение которых в живом веществе не ясно или не доказано:
Be, Ga, Hg, In, Nb, Pa, Pd, Po, Ra, Rn, Sb, Cd, Ta, Te, Tl, W, Ar, He, Ne, Kr, Xe, U, Th, Ge, Pt, Rh, Ru, Os, Ir, Ac
-

(A. Gautier, 1837–1920) вновь систематически доказал присутствие мышьяка в организмах, это вызвало целый ряд возражений, сперва повлиявших на научную мысль. Однако в настоящее время, чем дальше идет работа в этом направлении, тем более становится ясным, что мышьяк открывается всюду и количественно измеряется в самых разнообразных организмах. Титан и бром находились всегда, когда их искали. Никель и кобальт считались редкими и были единичные на них указания. Опыты, которые сейчас ведутся – при ужасающих условиях нашей работы – в Украинской Академии наук в Киеве М.И. Бессмертной, показывают, что они находятся во всех растениях.

Таким образом, мы имеем 26 общих для живой материи химических элементов; из них, несомненно, 19 находятся во всех живых организмах, если мы прибавим к числу Абдергальдена цинк и медь, и 21 всегда находятся в зеленых растениях. Вероятно, нет различия между животными и растениями, и все 26 элементов найдутся всюду.

В табл. XI приведен список тех химических элементов, которые найдены для некоторых организмов, но найдены с несомненностью и не происходят от механических подмесей. Едва ли можно сомневаться, что среди элементов найдутся многие, которые должны прибавиться к 26 распространенным во всяком живом веществе. Таковы Ag, V, Pb, может быть Sn, Sr и Ba.

Среди этих элементов есть такие, для которых существуют организмы, которые ими исключительно богаты. Так, например, для ванадия мы имеем в некоторых случаях отдельные организмы (асцидии), где количество окиси ванадия в золе достигает нескольких процентов, до 13–14%. Ванадий найден в растениях, широко распространен в асцидиях, голотуриях.

То же самое, очевидно, наблюдается для стронция, где есть группа организмов (Acantharia), его концентрирующая в своих скелетных частях.

Среди указанных в табл. XI элементов может быть только нахождение двух из них вызывает сомнение, хотя, мне кажется, едва ли правильное. Новые анализы во всяком случае необходимы. Эти два – цирконий и золото.

Для циркония мы имеем только старинные наблюдения, но наблюдения человека, которому, насколько можно оценить все его работы, можно чрезвычайно верить – это тот самый Шпренгель, один из основателей земледельческой химии и мало признанный в свое время предшественник Либиха, о котором я уже не раз упоминал. Он отличался необыкновенной точностью в своих работах, и если обращаться сейчас к работам Шпренгеля, поражаешься иногда, до какой степени ясная и современная мысль бьется в этих работах, написанных в 1830-х годах прошлого столетия. Для золота мы имеем старинные указания, неоднократно повторявшиеся, которые начались в XVIII веке, еще когда химики для доказательства того, что золото всюду находится (этот вопрос имеет большой интерес с точки зрения явлений рассеяния), произвели ряд работ, и впервые д'Арсе (J. D Arcet, 1725–1801) еще в конце XVIII века нашел золото в золе деревьев, потом оно находилось в деревьях и морских водорослях – но всегда возбуждались сомнения в его механическом в них привносе.

Наблюдения д'Арсе заслуживают внимания потому, что хотя д'Арсе работал в конце XVIII века, но это опять-таки был точный наблюдатель, пробы которого, чрезвычайно точные по своему методу, сохранили и теперь значение. Он работал не над растворами, а работал при высоких температурах и брал относительно большие количества, причем он находил золото в золе деревьев, взятой осторожно, так что едва ли здесь была ошибка. Более новые наблюдения более сомнительны. В этой таблице группа редких земель учтена во всем ее составе 15 элементов, хотя мы имеем доказательство нахождения только каких-то элементов этой группы. Однако разделение ее на отдельные элементы в природных условиях чрезвычайно сомнительно и нигде нами не наблюдается. Возможность этого, однако, отрицаться не может. Изучение нахождения этих элементов в живом веществе чрезвычайно важно и потому, что мы не знаем для них вадозных минералов и их история в биосфере совершенно загадочна (лекция III).

Наше внимание в последние годы обращает на себя еще один элемент, история которого в земной коре не менее загадочна – селен. Недавно доказано существование в морской грязи, например, в грязи Кильской бухты работами Бреннера (Brenner), бактерий, которые, как видно из лабораторных опытов, способны использовать энергию селенистокислых солей – селенистокислового натрия – раскисляя их, выделяя и используя их кислород. В такой, например, содержащей селен среде эти бактерии выращиваются и развиваются. По-видимому, то же самое можно утверждать и по отношению к теллуру; существуют даже аналитические реакции селена и теллура, которые являются для них самыми чувствительными и которые связаны с разложением и выделением селенистого водорода или теллуристого водорода под влиянием биохимических реакций, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов. Возможно, что мы имеем здесь первые указания на аналогичную с серой историю в земной коре селена. В истории серы на поверхности нашей планеты живое вещество играет доминирующую роль. В последние годы есть указания на

нахождение в живом веществе селена, и возможно, что в его геохимической истории организмы играют не меньшую роль, чем в истории серы, тем более, что генезис его кислородных соединений в биосфере, где они только и встречаются, нам не ясен. Существование кислородных соединений теллура в коре выветривания не ясно, и потому пока, может быть, более разумнее оставить вопрос о нахождении теллура в организмах в стороне до выяснения его истории.

Из 87 элементов, таким образом, для 54 мы имеем указания на вхождение их в состав живого вещества, причем едва ли существует живое вещество, заключающее меньше 18–21 химических элемента одновременно в своем составе.

Для 33 элементов захват их живым веществом не доказан. Анализ этого явления позволяет, мне кажется, убедиться, что отсутствие таких указаний не является доказательством действительного их ненахождения в составе живого вещества.

Для 11 подчеркнутых в таблице элементов, может быть, причина отсутствия их зависит от того, что их в организме не искали. Из них для *сурьмы* были поставлены опыты, которые показали, что сурьма впитывается из почвы растительными организмами и до известной степени не вредит и ими усваивается. Возможно, поэтому, что при исследовании окажется, что сурьма иногда входит в живое вещество. Геохимическая история *галлия* чрезвычайно темна, он подвижен, в биосфере куда-то пропадает, не дает вадозных форм концентрации. Пока нельзя решить, рассеивается ли он или входит в вихрь жизни. *Кадмий* особенно обращает на себя сейчас внимание; он является спутником цинка, который оказывается чрезвычайно распространенным всюду в живом веществе. Необходимы опыты для решения вопроса о роли кадмия, является ли он и в них спутником цинка, каким является в минералах цинка?

Из остальных элементов, не встреченных в организмах, мы имеем три определенных группы: 1) группа радиоактивных элементов – U, Th, Ra, Rn, Po, Pa, Ac; 2) группа платино-осмиевых элементов – Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt и 3) группа благородных газов – Ar, Ne, Xe, Kr, He.

Едва ли можно сомневаться, что первый ряд элементов должен быть включен в IV или V группу таблицы XI, но мы его не можем сейчас расчленивать. Организмы являются радиоактивными, хотя не дают концентрации радиоактивных элементов. Не ясно, однако, являются ли они радиоактивными только вследствие того, что в них есть два химических элемента, которые радиоактивны, именно рубидий и калий, или же всегда присутствуют уран и торий и элементы их распада. Слабо радиоактивные K и Rb дают только излучения бета и гамма, т.е. электроны и рентгеновские колебания эфира. Радиоактивные явления, связанные с организмами, изучены очень слабо. Надо ждать дальнейших исследований – тем более, что опыты последних лет начинают выяснять значение радиоактивных процессов в роли калия в организме. Во всяком случае, надо думать, те или иные из радиоактивных элементов окажутся входящими в состав живого вещества.

Для платины есть указания на ее нахождение в организмах старого французского исследователя Геймара первой половины XIX столетия, но они требуют проверки. Это вообще группа простых химических тел, геохимическая история которых является для нас загадочной. Остаются в стороне и благо-

Распространенность химических элементов в земной коре

Декады	Проценты	
I	10^1 – 10^2	<u>O</u> , <u>Si</u>
II	10^0 – 10^1	<u>Al</u> , <u>Fe</u> , <u>Mg</u> , <u>Na</u> , <u>K</u> , <u>H</u> ,
III	10^1 – 10^0	<u>Ti</u> , <u>C</u> , <u>Cl</u> , <u>S</u> , <u>P</u>
IV	10^{-2} – 10^{-1}	<u>N</u> , <u>Ba</u> , <u>B</u> , <u>V</u> , <u>Li</u> , <u>Mn</u> , <u>Ni</u> , <u>Sr</u> , <u>F</u> , <u>Cr</u> , <u>Zr</u> , <u>Br</u> , <u>Cu</u> , <u>Pb</u>
V	10^{-3} – 10^{-2}	<u>Be</u> , <u>Y</u> , <u>Sn</u> , <u>Co</u> , <u>Ce</u> , <u>Th</u> , <u>U</u> , <u>Zn</u> , <u>Rb</u>
VI	10^{-4} – 10^{-3}	<u>Ar</u> , <u>I</u> , <u>W</u> , <u>Ta</u> , <u>Cs</u>
VII	10^{-5} – 10^{-4}	<u>La</u> , <u>Mo</u> , <u>As</u> , <u>Nd</u> , <u>Nb</u> , <u>Sb</u> , <u>Ag</u>
VIII	10^{-6} – 10^{-7}	<u>Bi</u> , <u>Hg</u> , <u>Se</u> , <u>Tl</u> , <u>Cd</u> , <u>Te</u> , <u>Pr</u>
IX	10^{-7} – 10^{-8}	<u>Ga</u> , <u>In</u> , <u>Pt</u> , <u>He</u> , <u>Pd</u> , <u>Sc</u> , <u>Au</u>
X	Меньше	10^{-7} <u>Gd</u> , <u>Ge</u> , <u>Yb</u> , <u>Ir</u> , <u>Kr</u> , <u>Xe</u> , <u>Ne</u> , <u>Os</u> , <u>Rh</u> , <u>Ru</u> , <u>Tb</u> , <u>Tm</u> , <u>Er</u> , <u>Eu</u> , <u>Sm</u> , <u>Ra</u> , <u>Dy</u> , <u>Ho</u> , <u>Po</u> , <u>Pa</u> , <u>Ac</u> , <u>Rn</u>

родные газы, причем аргон найден в азоте, который выходит при дыхании из растений и животных; но он проходит тело организма инертно вместе с воздухом; химическими процессами не связывается.

Итак, и те 31 химических элемента, которые не входят в состав живого вещества, не представляют из себя чего-нибудь определенного и однородного. Наше представление о нахождении химических элементов в земной коре указывает на наше незнание, но не дает картины реального явления природы. Надо ждать ее изменения в ближайшее же будущее.

Попробуем оценить, что сейчас известно. Прежде всего необходимо выяснить значение в биосфере химических элементов, связанных с живым веществом. Для этого остановимся на распространенности, т.е. значении в земной коре различных простых тел химии.

Отдельные химические элементы имеют различного рода значение с точки зрения массы Земли. Одни из них очень распространены, другие встречаются редко. Немногие – какой-нибудь десяток – составляют по весу 99% массы земной коры. Следовательно, можно сказать, что если мы захотим иметь общее понятие о химическом составе Земли, то нам не стоит обращать внимание на огромное количество «редких» элементов, если бы мы не знали, что именно эти «следы», в данном случае «следы» процентного количества вещества, есть именно те зацепки, которые обычно захватывает человеческая мысль, чтобы разбираться в сложных процессах природы. Нельзя к тому же забывать, что один процент массы земной коры, в которой скопляется большинство элементов – а оно даже скопляется в 0,5% – есть огромная масса вещества, исчисляемая миллионами, многими миллионами тонн.

Распространенность элементов в земной коре представлена в табл. XII.

В этой таблице химические элементы распределены по их распространенности на декады.

Все элементы по распространенности распределяются здесь на десять групп (декад). Каждая декада отличается от следующей приблизительно в порядке 10 по распространенности входящих в ее состав элементов.

Первая декада включает наиболее распространенные элементы, количество которых, выраженное в % всей массы земной коры, превышает 10%, т.е. превышает $10^1\%$.

Вторая декада захватывает элементы, количества которых попадает от 1 до 10%, т.е. от 10^0 до 10^1 . Третья – от 0,1 до 1%, т.е. от 10^{-1} до 10^0 и т.д.

В табл. XII подчеркнуты все те химические элементы, которые всегда находятся в организмах (26), двумя черточками и одной чертой подчеркнуты, элементы, встреченные в живом веществе.

Для того, чтобы учесть значение этой таблицы, отметим, что элементы I–III декад составляют по весу 99,55%, а IV декады не дает и 0,3% (около 0,27%) земной коры.

Один взгляд на эту таблицу показывает, что *все наиболее распространенные и важные в живом веществе элементы принадлежат к наиболее распространенным элементам земной коры, к I–III декадам*. Нет ни одного элемента в этих декадах, который бы не находился во всяком живом веществе, во всяком организме. Если мы, таким образом, видим, что организм, живое вещество захватывает в себя все наиболее распространенные химические элементы, то неизбежно является вопрос – насколько это может сказываться на химических реакциях Земли? Что, это происхождение через живое вещество, которое распространяется по всей земной коре, неуклонно создает как бы вихрь химическое перемещение этих элементов, проводит их миллионы лет через себя, что – это есть процесс, имеющий значение в химии земной коры, процесс, которым мы не можем пренебрегать в геохимии? Из всего того, что я говорил, совершенно ясно становится, что он представляет из себя один из грандиознейших процессов земной коры, и это можно видеть на двух-трех примерах, к рассмотрению которых я сейчас перейду.

Химическая история элементов первых декад в их отношениях к живому веществу сейчас во многом выяснена. Для их органогенных элементов мы имеем довольно ясную картину и точное значение; многие факты этой истории сделались общеизвестными, благодаря тому значению, которое имеет правильный учет этих явлений для практики в земледелии и отчасти в зоотехнике. Исходя из этого до известной степени можно иметь представление и о том значении, какое живое вещество имеет в общей истории этих химических элементов в земной коре. Здесь я в немногих словах, не повторяя того, что более общеизвестно, остановлюсь на одном примере, на истории кислорода. Она дает нам яркое понимание значения живого вещества в истории химических процессов земной коры.

Кислород, как известно, находится в земной коре в количествах, которые составляют для литосферы около 47% по весу, 47,2%. В гидросфере, т.е. в Мировом океане, количество его гораздо больше и достигает 85,8% по весу. Для всей земной коры – для гидросферы и литосферы, вместе взятых – его количество равно 50,02%. Эти цифры довольно точны, более точны, чем часто это считают. Правда, при исчислении состава земной коры по декадам, мы для лучше изученных элементов ручаемся только за пределы этих декад, а для многих возможны даже при большей точности наших знаний их перемещения из одной декады в одну–две соседние. Но в первой декаде, в которую входит два химических элемента – кислород и кремний – числа более точны, ошибка едва ли доходит до 5–10%. Количество кислорода в живом веществе

велико. Для зеленых растений процент кислорода колеблется от 70 до 84%. Для этих подсчетов мы находимся еще в гораздо худших условиях, чем для средних подсчетов земной коры. Годных анализов немного. Обычно в химических анализах организмов, которые сейчас делаются, отсутствуют данные, для этого самые необходимые – очень часто анализ золы дается точный, но эта зола относится не к живому растению, а в лучшем случае относится к свежему растению, которое потеряло уже от 20 до 25% – неизвестно точно сколько – своего веса, при этом как раз ушел кислород в виде воды. Еще чаще анализ золы относится к сухому растению или животному, высушенному при неизвестных или точно неопределенных условиях. И это в лучших анализах. В сущности, сейчас нет почти ни одного точного анализа, удовлетворяющего геохимика. С величайшим трудом приходится выискивать данные из огромного количества неудовлетворительных анализов. Анализ золы тоже недостаточен, так как исследуются немногие «органогенные элементы». Эти анализы трудно сравнить с современными анализами петрографа или минералога. Прямого определения летучих частей нет, кажется, ни для одного организма; они всецело относятся к воде, что явно неправильно. Наконец, самый метод выделения золы связан с большими потерями, разными для разных элементов – но иного типа анализы очень редки. Таким образом, наш исходный материал для живого вещества очень недостаточен.

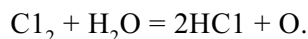
Возвратимся к содержанию кислорода в живом организме. Переходя к животному организму, мы имеем для него количество кислорода, гораздо меньшее, чем для зеленого растения. Так, для быка, взятого в целом, мы имеем около 53,9%, а кислорода свиньи, опять-таки взятой в целом, еще меньше – 44,9%. Следовательно, мы видим резкую разницу между животным и зеленым растением; она бросилась в глаза уже первым исследователям, различавшим растительный зеленый мир, богатый кислородом, и животный, в котором кислорода значительно меньше и где меньше богатой им воды. Однако для животных мы подходим в общем к среднему весу земной литосферы. Зеленый растительный мир представляет такую оболочку – покрывку литосферы, которая обогащена по сравнению с ней кислородом, которая до известной степени переносит на нее те условия его нахождения, которые существуют в гидросфере.

Таким образом, в общем, живое вещество есть область обогащения кислородом земной поверхности – область окисления элементов. Такое его значение увеличивается еще больше потому, что единственные – помимо влияния радиации – случаи, которые мы знаем в истории Земли, где образуются перекиси или легко подвижные состояния кислорода (активный кислород), мы имеем как раз только в живом веществе, или они связаны с живым веществом, так например, при испарении терпенных масел, или их окислов, например, в каком-нибудь хвойном лесу, образуется озон. На каждом шагу в биосфере, в целом ряде химических реакций можно уловить огромное значение окислительной способности озона. В то же самое время в биохимических процессах часто образуются перекиси, тела, которые образуются при обычных минеральных процессах Земли в исключительных случаях. Можно отметить ряд других процессов обогащения кислородом, например, благодаря гемоглобину, т.е. красящему веществу кровяных шариков; количество кислорода, которое заключается в крови организма, будет гораздо больше того

количества, которое растворилось бы в нем, как в жидкости. Если ли бы не было таких легко связывающих и отделяющих кислород соединений активного кислорода, способного входить в соединение, все процессы шли бы иначе. Но окислительное значение живой материи еще значительно больше связано с другим явлением, которое наблюдается для живого вещества, на которое я много раз указывал и которое представляет собой характерную черту всех химических реакций Земли, это то, что кислород в свободном состоянии образуется в земной коре исключительно только в зеленых растениях. Можно утверждать, что свободный кислород и его проявление в истории земной коры являются проявлением жизни живого вещества. Следовательно, всякая химическая реакция в земной коре, в которой участвует свободный кислород, в каком бы виде он ни был, в виде ли газообразного свободного кислорода, или свободного кислорода, растворенного в воде, в конце концов связана с жизнью земных организмов. При растворении в воде воздух дает обогащение кислородом, ибо кислород больше растворим в воде, чем азот, получается более окисляющая среда, играющая огромную роль в биосфере. Если бы не было зеленого живого вещества, то не было бы на Земле таких окисленных водных растворов кислорода. В конце концов все процессы выветривания этим путем являются так или иначе связанными с историей живого вещества, в частности зеленых растений.

Но такая роль зеленых растений сказывается еще дальше. Только благодаря им в природе встречаются выделения чистого или почти чистого кислорода; это те выделения, которые собираются в воде, в водяных зеленых растениях, например пузыри подо льдом, или внутри растений, состоят почти из чистого кислорода, содержание которого в этих газах доходит до 95% и больше. До появления человека на земном шаре не было бы иных выделений свободного кислорода, как в этих растениях.

Это выделение свободного кислорода на земной поверхности исключительно живым веществом, зеленым растительным миром не является общепризнанным. За неимением реально наблюдаемых процессов иного его выделения обращаются к реакциям гипотетическим, к косвенным доказательствам иного способа выделения свободного кислорода. Я оставляю в стороне гипотетические реакции и останавливаясь на фактах наблюдения, но на одной группе распространенных воззрений для примера останавлиюсь. Есть такие гипотетические реакции, связанные с объяснениями вулканических процессов. Так, один из крупных минералогов и геохимиков, профессор Линк нередко приводит одну из таких реакций, которая указывает на выделение свободного кислорода. В газообразных извержениях и фумарольных процессах мы нередко видим выделение хлористоводородного газа. Для объяснения его происхождения предполагают, что он образуется из хлора, по следующей формуле:



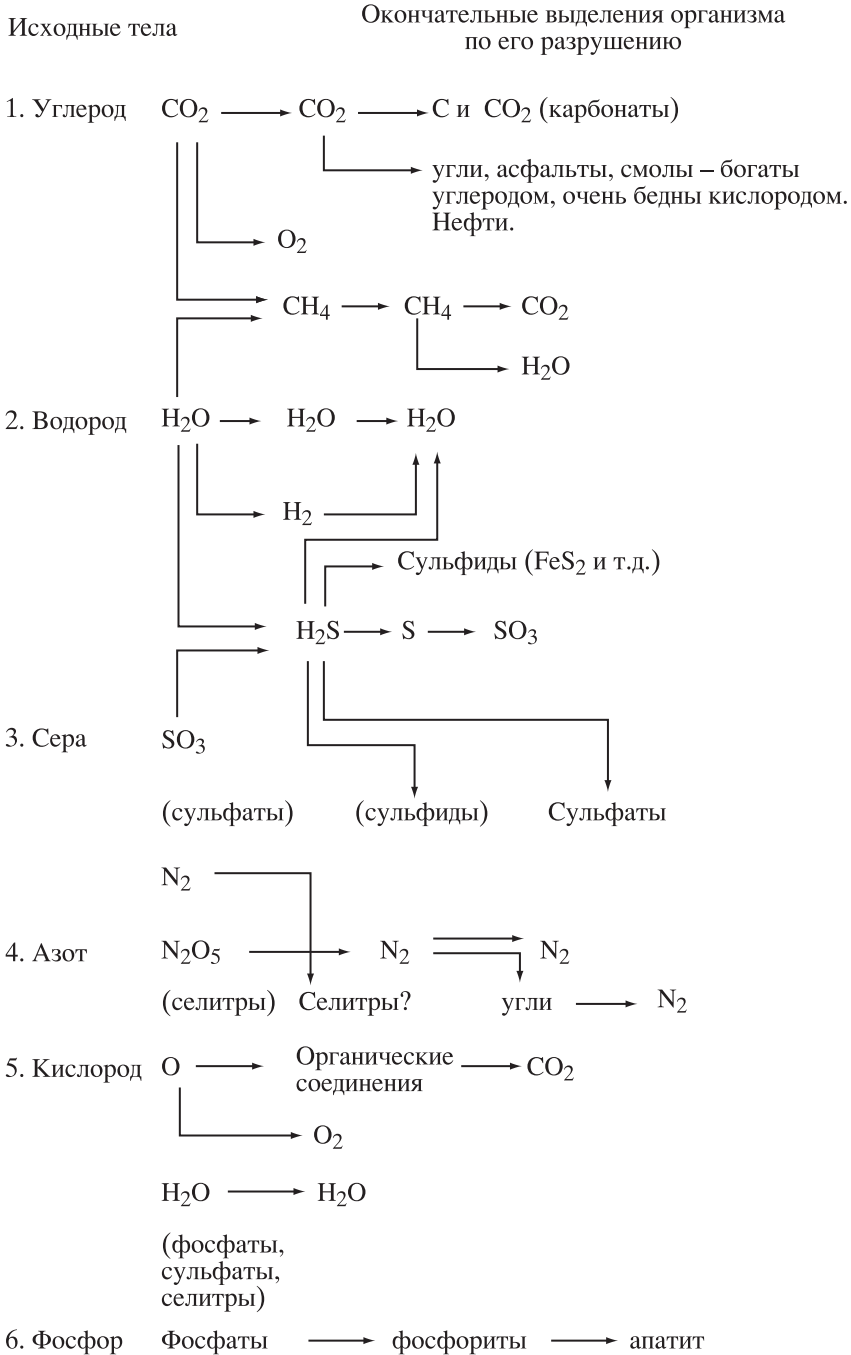
Действительно, эта реакция может идти при таких условиях, но гипотеза, лежащая в ее основе, о том, что в вулканах выделяется свободный хлор в количестве, достаточном для того, чтобы объяснить всю соляную кислоту, является не доказанной. История свободного хлора в земной коре является довольно темной и неясной, но все же наиболее вероятно принять хлор вул-

канов вторичным, а не первичным продуктом [возникающим] при действии кислорода воздуха на HCl .

До сих пор первичный кислород в газах вулкана и вообще в магматических газах не наблюдается, а наблюдения наиболее точные Дэй (A. Day, [1869 – после 1921 г.]) на Сандвичевых островах не дали в них ни хлора, ни кислорода.

Надо заметить, что есть ряд фактов, указывающих на вероятность процессов раскисления, связанных с возможным выделением кислорода в глубоких слоях литосферы. Но этот кислород на земную поверхность не выходит. Немедленно же он входит в новые соединения или самый процесс образования в глубинах обедненных кислородом соединений идет более сложно – данных у нас нет, – но факт отсутствия в газовых выделениях глубин остается несомненным. Исходя из точных фактов наблюдения мы должны считать, что весь свободный кислород на земной поверхности представляет кислород, который образовался из деятельности живого вещества. Его количество легко может быть измерено и представляет очень верную константу нашей планеты, определяющую огромное количество геохимических реакций и, в частности, химическую роль живого вещества.

Выделение свободного кислорода выясняет нам одну из очень важных геохимических особенностей живого вещества. Я уже указывал, что если мы посмотрим на циркуляцию химических элементов в живом веществе, то заметим, что в некоторых случаях элементы выходят из живого вещества после того, как они, вероятно, миллионы лет циркулируют и находятся в живом веществе. Постоянно из входящего в него количества элементов некоторая часть их выходит из живого вещества при его отмирании. Так образуется нефть, каменный уголь, фосфориты, железные руды, марганцевая руда, целый ряд таких тех, которые заключают химические элементы, вошедшие в живое вещество, но в конце концов выскочившие из того вихря, который в живом веществе происходит. И если мы всмотримся в процесс образования свободного кислорода, то для нас станет ясным, что он неизбежно требует, чтобы часть углерода и других элементов выходила из живого вещества в новых формах, не связанных с кислородом. Есть два тела, которые в организме могут дать нам кислород. Это угольная кислота и вода. Из воздуха поглощается угольная кислота и вода, из них кислород, углерод и водород идут на постройку углеродистых соединений, более бедных кислородом, а избыток кислорода выделяется. Это выделение кислорода тесно связано с теми синтезами, которые идут под влиянием солнечной энергии в клетках, заключающих пластиды с хлорофильным содержанием. Сейчас как будто опытные работы показывают, что весь кислород выделяется за счет разложения свободной углекислоты, так что как будто бы вода при этих условиях не является источником свободного кислорода. Но это не может считаться вполне доказанным; с точки зрения геохимической, т.е. процессов земной коры, появляется некоторое сомнение в этом выводе. Так, несомненно, что во время жизненных процессов, связанных с этим синтезом, часть воды тоже разлагается, так как организмы вводят в земную кору значительное количество бескислородных водородных тел, водород которых мог прийти только из воды (табл. XIII). Но даже основываясь только на углекислоте, ясно, что количество кислорода в получаемых из нее соединениях значительно меньше количества кислорода в



углекислоте и избыток его должен куда-то уходить, так как входящая в синтезы вода тоже чрезвычайно богата кислородом:

Вода	% кислорода
Углекислота	88,88
Животные белки	72,72
Крахмалы (углеводы)	49,34.

Из данных табл. XIII совершенно ясно, что исходные продукты богаче кислородом; пройдя через организм в земную кору выделяются более бедные кислородом соединения, которые сопровождаются выделением свободного кислорода. Из нее ясно резко нарушающая обычные условия существования элементов в земной коре роль живой материи.

Остановимся на главном круговороте – вихре – живого вещества, рассмотрим исходные и конечные соединения главных органогенных химических элементов, тех шести элементов – С, Н, О, S, N, Р – которые входят в состав жиров, углеводов, белков и нуклеиновых тел, которые являются самыми необходимыми телами для жизни клеток. Нуклеиновые тела, т.е. содержащие фосфор белковые производные, приурочены к ядрам клеток. Это явление представляет глубочайший интерес с точки зрения изучения земной истории фосфора, потому что в конце концов происходит концентрация фосфора в ядрах клеток, следовательно, в природе идет чрезвычайное распыление этого элемента в организмах. В них он собирается в костях и в скелетных частях – в соединении с кальцием – и в виде ничтожных по весу массах, в виде нуклеиновых тел; отсюда он попадает в дальнейшую историю его распада, в тончайшем раздробленном состоянии.

Исходным продуктом углерода животного вещества является *углекислота* главным образом углекислота воздуха и растворенная в водных растворах. Очень характерно, что она меняется только биохимически – единственная нам известная реакция ее распределения на земной поверхности есть тот хлорофилльный аппарат зеленых растений, который характерен для создания свободного кислорода. Из продуктов, получающихся благодаря разложению живого вещества, имеют особое значение три тела, которые во всем дальнейшем цикле химических реакций не меняются на земной поверхности и достигают состояния устойчивого равновесия при тех термодинамических условиях, которые существуют в биосфере. Это – углекислота, самородный углерод и метан, ибо если каменный уголь, смолы, нефть останутся на земной поверхности, они постепенно перейдут в те же соединения; но ни метан, ни угольная кислота, ни графит не разложатся; ясно, что в результате изменений углеродистых соединений организма должен получаться свободный кислород. То же самое мы видим и для водорода; уже нахождение метана показывает, что нельзя предположить, чтобы вода целиком переходила через организм или в нем нацело вновь создавалась, ибо образуются три тела – водород, вода и метан. При этом водород при обычных условиях биосферы не меняется, кроме как биохимическим путем, но биохимические процессы надо оставить в стороне, потому что они вновь возвращают элемент в циркуляцию жизни. Самородный водород или улетает в верхние слои атмосферы, или опять окисляется в воду водородистыми бактериями. Несомненно, таким образом, и здесь должен быть некоторый свободный остаток свободного кислорода, потому что исходные соединения более богаты кислородом, чем конечные

его соединения. Для азота – то же самое конечное и исходное тело – причем переход в конечный свободный азот может продолжаться довольно долгое время. Например азот, который попадает в каменный уголь (содержащий иногда несколько процентов азота), держится в нем долго, может быть миллионы лет, но в конце концов реакция все же дойдет до конца, и он выделится в свободном состоянии. Затем, для серы исходным соединением является серный ангидрид в виде сульфатов – имеется небольшая группа бактерий, использующая сероводород, которая может быть оставлена в стороне как не меняющая общего характера процесса. Но в продуктах выделения серы сульфаты играют второстепенную роль – сера, сульфиды, сероводород являются господствующими, и лишь в окончательном итоге, нередко после того как эти вещества попали в совершенно новые условия, долго спустя после их выделения биохимическими процессами, они переходят в сульфаты. И здесь за счет разложения соединений серы, несомненно, должно иметь место выделение кислорода в свободном состоянии, так как сера долго находится в соединениях, его не содержащих.

История фосфора проще. Исходные и конечные продукты для него одинаковы. В организмах значительная его часть не связана с фосфорной кислотой. Но после гибели организма она быстро возвращается в эту форму его нахождения.

Итак, свободный кислород постоянно выделяется живым веществом. Что же делается с остальными химическими элементами и их соединениями в его присутствии? Химически активная роль свободного кислорода является основной в истории поверхности земной коры, и все остальные химические процессы так или иначе с этим связаны. Существование свободного кислорода и процессы окисления характеризуют, в сущности, биосферу. Если где-нибудь в ней идут реакции восстановительного характера, как те, которые характеризуют проявление химических жизненных процессов, как мы это только что видели, они в биосфере в подавляющем количестве случаев связаны с живым или отмершим «органическим веществом», т.е. не выходят за пределы живой материи. Эти восстановительные процессы не могут уменьшить количество свободного кислорода, выделяемого живым веществом в итоге всего его существования.

Кислород накладывает отпечаток жизни на все химические реакции поверхности Земли, и это сказывается в истории многих химических элементов. Попробуем получить общую картину этого явления. Для этого рассмотрим отношение всех элементов к свободному кислороду в термодинамических реакциях биосферы. Все элементы с этой точки зрения распадаются на несколько групп (табл. XIV). Я выделяю шесть таких групп. Во-первых, шесть элементов не дают соединений, следовательно, для них существование свободного кислорода, выделенного жизнью, безразлично. Эти благородные газы как будто не участвуют в реакциях. Значит, они уходят от нас. По довольно распространенным современным представлениям это системы атомов, у которых на наружных орбитах электронов электроны расположены в очень устойчивых сочетаниях, связанных между собою в 8 колец, которые не открываются ни при каких химических изменениях. Вторую группу представляют химические элементы, которые совсем не дают никогда в земной коре минералов. Они находятся в земной коре или в рассеянии, или в живом веществе.

Отношение химических элементов к кислороду в биосфере

-
I.	Элементы (6), которые вообще не дают соединений в земной коре: He, Ne, Ar, Xe, Rn, Kr
II.	Элементы (6), которые не дают вообще минералов, наблюдаются в рассеянии: In, Pa, Po, Ac, Ra, Ga
III.	Элементы (30), которые не дают вадозных минералов: Ge, Li, Be, Rb, Zr, Nb, Ta, Rh, Cs, Os, Ir, Ru, Th, Tl, (Y), (Ce)
IV.	Элементы (4), которые не дают вадозных кислородных минералов: Br, Ag, Au, Pt
V.	Элементы, которые дают вадозные минералы под влиянием свободного кислорода, т.е. связаны в своей истории этим путем с живым веществом: B, C, N, F, <u>Na</u> , <u>Mg</u> , <u>Al</u> , <u>Si</u> , <u>P</u> , <u>S</u> , <u>K</u> , <u>Ca</u> , <u>Ti</u> , V, Cr, <i>Mn</i> , Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Pd, Cd, Sn, Sb, Te, I, Ba, W, Hg, Pb, Bi, U, <u>H</u> , <u>S</u>
VI.	Образование кислородных вадозных минералов идет не только в среде, богатой свободным кислородом, но и биохимическим путем: <u>C</u> , <u>N</u> , F, Al, Si, <u>P</u> , <u>S</u> , Ga, <u>Mn</u> , <u>Fe</u> , <u>Cu</u> , <u>Se</u> , Mg, Co? K, <u>H</u>
-

Примечание. В V ряду подчеркнуты элементы I–II декад, курсивом – III декады. В VI ряду подчеркнуты элементы, связанные с автотрофным живым веществом II порядка.

В третьей группе отмечены элементы, которые не дают вадозных минералов. На этом придется несколько минут остановиться. Это группа элементов, представляющая с геохимической точки зрения чрезвычайный интерес. Соединения этих элементов – минералы – в коре выветривания, биосфере изменяются, так или иначе эти элементы уходят из прежних форм своего нахождения, но не скопляются в вадозные минералы, т.е. такие минералы, которые образовались и устойчивы в коре выветривания, в биосфере. Между тем, эти элементы легко дают кислородные соединения, но не при условиях биосферы. Очевидно, их история здесь не связана с образованием минералов. Она какая-то иная. Все минералы, им отвечающие, а для некоторых из них таких минералов очень много, целые десятки, будут фреатическими минералами, т.е. образовавшимися метаморфическими процессами, или ювенильные минералы, т.е. связанные с магматическими процессами. Но среди них нет ни одного, который образовался бы на земной поверхности.

Нельзя думать, чтобы это являлось связанным с преобладанием в коре выветривания свободного кислорода, ибо в этой группе элементов только Ru, Rh, Os, Pt, Ir не наблюдаются в земной коре в кислородных соединениях. Для остальных вся их история проходит в форме кислородных соединений. Очень многие из минералов этих простых тел, например группы редких земель, сильно на земной поверхности меняются. Минералы, содержащие рубидий, или некоторые циркониевые минералы в ней разлагаются, а между тем вновь эти тела не собираются в соединения. Значит, что-то с ними происходит, куда-то они при разложении минералов должны уйти. Раз нет для них минеральной формы нахождения, они дают нам явления рассеяния, законы

которых нам сейчас так мало известны, или они проходят через живое вещество. Это нужно иметь в виду, когда мы изучаем связь элементов с живым веществом, как, например, это выражено в табл. XI.

Среди этих элементов сейчас во всех отношениях обращает на себя внимание группа редких земель, о которой я говорил в одной из прошлых лекций (лекция 11). Явление, как я указывал, необъяснимое с точки зрения наших современных взглядов – разделение церовой группы, с выделением лантана ...тических минералов, не говоря уже о распадении минералов на церовые и иттровые. Для всех этих элементов мы, несомненно, имеем широко выраженные, мало изученные явления рассеяния. Но эти рассеяния наблюдаются не только в области вадозных минералов, они, по-видимому, гораздо больше выражены для фреатических и ювенильных тел. Поэтому надо искать эти элементы в живом веществе. К сожалению, существующие указания ничтожны. Косса (A. Cossa, 1893) и Крукс несколько десятков лет тому назад доказали их нахождение в костях млекопитающих, табаке, рисе, Крукс – в кораллах. Вот и все. Видно одно – широкая область нахождения в разных по своим жизненным условиям формах живого вещества. Надо направить сюда научную работу и выяснить загадку, которая стоит перед геохимиком.

Надо ждать, что дальнейшее исследование живого вещества укажет нам на то значение, которое имеет эта группа, и позволит дать нам ее историю. То же самое надо ждать и для других элементов (например, Br), как я говорил раньше.

В небольшой четвертой группе (Au, Ag, Pt) вадозные минералы не связаны с кислородом.

Прежде чем перейти к V группе, всецело охваченной свободным кислородом в своей истории в биосфере, т.е. охваченной живым веществом, заметим, что элементы I–IV групп по весу составляют небольшую долю земной коры. При... попадающие сюда 46 элементов, большинство известных 85 элементов, составляют не более 0,5% по весу.

Главная масса элементов земной коры в своей истории охвачена жизнью, свободным кислородом, находится в естественной генетической связи с той химической энергией, которая поглощена зелеными растениями, с энергией Солнца. Нет никакого сомнения, что эти же элементы при том же химическом составе и тех же термодинамических условиях давали бы другие соединения, если бы этого живого вещества, в виде зеленых растений, не было. Причем, если бы мы здесь опять, как раньше, подчеркнули, как это легко сделать, все наиболее обычные химические элементы I–II декад, т.е. главную массу биосферы, 99,5% ее по весу, то оказалось бы, что они здесь все целиком в этой группе. Но еще важнее обратить внимание не на них, а на те 9 элементов, которые хотя дают вадозные минералы, но дают их в количествах, явно совершенно недостаточных для того, чтобы объяснить их дальнейшую историю. Очевидно, и для них есть другие формы нахождения. Ни формы рассеяния, ни состояние в живом веществе для них не изучены. Мы встречаемся с явлениями, аналогичными для только что разобранных примера редких земель. Нет достаточно ясных указаний. Необходимы исследования на них живого вещества, выяснение в нем их истории. Особенно это нужно для Bi, Se, Mo, Cd, I, Hg. Если окажется, что их количество в живом веществе мало по сравнению с их массой в биосфере, надо обратиться к изучению их рассеяний.

Мне остается сказать несколько слов о последней VI группе выделенных здесь элементов. Это те элементы, в образовании вадозных соединений которых непосредственно участвует живое вещество.

Едва ли можно сомневаться, что для них значение в геохимических процессах живого вещества максимальное. Эти элементы, как мы увидим, дают иногда чрезвычайно богатые ими организмы, где количество их достигает многих процентов состава. Их история, и особенно их история в живом веществе, недостаточна изучена – но все указывает [на то], что при разъяснении этой истории многое выяснится в химии земной коры.

По-видимому, здесь элементы разного рода. Большинство из них (они подчеркнуты в табл. XIV) не только связаны с явлениями окисления, но окисляясь, являются новым источником энергии, которой пользуются автотрофные организмы второго порядка, группа организмов, открытая Виноградским, о значении которой я говорил. Кислород их соединений дает энергию для создания вновь живого вещества. При этом окислении определенными специфическими организмами создаются их вадозные минералы, создаются биохимическим путем, т.е. при участии организма. Так как энергия получается при окислении свободным кислородом (т.е. продуктом живого вещества), то едва ли мы видим в этих автотрофных организмах второго порядка первичную его форму, как это не раз указывается в литературе. По-видимому, это специальные усложнения в структуре живого вещества, своеобразные формы химического механизма поверхностных слоев нашей планеты.

Но в истории указанных элементов роль этих организмов, как указывает наблюдение, огромна.

Сюда же должны быть отнесены и такие элементы, как например F, Ca, Al, Si и многие из перечисленных, как C, N, Cu – как мы это увидим в следующей лекции, участие организмов в образовании соединений которых не связано с окислением их бедных кислородом соединений.

ЛЕКЦИЯ VIII

(7 июля 1921 г.)

Судьба элементов в живом веществе.

Йод. Литий. Калий. Натрий и хлор.

История кальция в земной коре.

Средний состав живого вещества.

История меди в земной коре.

Явления рассеяния элементов

В прошлой лекции я указал на то огромное значение, которое во всей истории земной коры имеет выделение зелеными растениями, содержащими хлорофильные пластиды, свободного кислорода. Трудно сейчас вполне охватить все значение этого процесса. В связи с ним образуются на земной поверхности сотни соединений, и история всех химических элементов так или иначе им охвачена. Особенно сильно им охвачена история наиболее распространенных химических элементов, трех первых декад (табл. XII и XIV),

которые строят 99,5% массы нашей земной коры. Они же все входят и в состав живой материи.

Для огромного большинства этих химических элементов, проходящих через организм, именно эта их составная часть, которая проходит через организм, играет огромную роль в геохимической истории данного химического элемента в земной коре. И эта история оказывается нам уже теперь более или менее ясной для целого ряда химических элементов, но я на ней останавливаться не буду. Мы видим только, что значение живого вещества для кислорода и для главных старых органогенных элементов – для углерода, водорода, азота, серы и фосфора – вошло в наши обычные представления, в наше научное мировоззрение. Мы знаем, что круговорот азота, серы, фосфора, углерода играет огромную роль в истории земной коры, причем этот круговорот совершается благодаря влиянию микроорганизмов и вообще живой материи. Но мы не сознаем того же самого по отношению к другим химическим элементам, связанным так или иначе с живым веществом. Однако и это можно сейчас утверждать с уверенностью в целом ряде случаев, в частности для очень многих, всех с этой точки зрения изученных, металлов.

Я останавливаюсь сегодня на двух химических элементах, на двух металлах. Я останавливаюсь на этих двух металлах, чтобы показать на их истории, какого рода масштаб создается в геохимической истории их металлических соединений теми реакциями, которые связаны с их нахождением в живом веществе. Я остановлюсь на кальции и на меди, из которых один – кальций – является распространенным химическим элементом, II декады, пятым по распространенности (см. табл. XII), а медь принадлежит по распространению к IV декаде, ее приблизительно раз в 100 меньше по весу в земной коре, чем кальция.

Прежде чем перейти к их изучению, необходимо получить понятие, насколько это возможно, о масштабе наблюдаемых явлений. Когда мы изучаем геохимическую историю какого-нибудь химического элемента, который входит в состав живого вещества, мы должны обращать внимание на три явления, которые совершенно достаточны для того, чтобы дать общее представление об этих процессах. Во-первых, мы учитываем количество данного химического элемента в живом веществе (*A*); оно дается нам его химическим анализом. Во-вторых, мы должны учитывать его количество, которое оборачивается в данном живом веществе (*B*), т.е. проходит через данное живое вещество во время его жизни, в определенную единицу времени. Как я указывал в одной из прошлых лекций, это связано с размножением живого вещества в земной коре, с его распространением, с быстротой его роста. Этим количеством будет определяться быстрота жизненного вихря, или быстрота обмена, прохождения элементов через живое вещество. И, наконец, мы имеем третье количество элементов (*C*), которое мы должны принимать для того, чтобы выяснить химический характер процесса. Это то количество химических элементов, которое выходит из живого вещества при его жизни и после смерти и которое затем собирается в определенных минеральных формах, например для углерода – угольная кислота, каменный уголь, нефть, в конце концов графит – чистый углерод. Эта часть определяется в своей величине тем, сколько вещества после умирания какого-нибудь организма вновь не-

медленно захватывается другими организмами и входит вновь в жизненный цикл живого вещества.

Напомню, что я уже указывал, что количество элемента в живом веществе (A), т.е. вес живого вещества, число, которое представляет в геохимии огромный интерес, в настоящее время точно дано быть не может. Но по отношению к весу биосферы это количество составляет, вероятно, проценты, может быть один, может быть два, а может быть и больше. Это трудно учесть, многое зависит от учета почвы, которая в значительной степени состоит из живого вещества, и исчисления процента живого вещества в массе воды океанов. Если прибавить к этому для биосферы и величину C , т.е. количество в биосфере вещества, прошедшего через организм, мы получим величину, которая превышает для нее даже десятки процентов, ибо много есть распространенных органогенных минералов и горных пород, которые образуются исключительно жизнедеятельностью живого вещества. Таковы все известняки, многие мергели, слои каменного угля и целый ряд других соединений. Значение живого вещества чрезвычайно увеличивается, если мы примем во внимание величину B , потому что мы знаем, как быстро совершается рост целого ряда организмов, что выражается в возможности для организмов, особенно микроорганизмов, чрезвычайно быстро заполнить любое пространство, быстро создавая при благоприятных условиях новые соединения. Благодаря этому реальное значение небольшой массы таких организмов чрезвычайно увеличивается. Но, к сожалению, как я говорил в прошлый раз, эта величина совершенно выходит из нашего рассмотрения. Можно только указать, что она сильно увеличивает участие живого вещества в создании массы земной коры, но никаких количественных представлений мы сейчас дать не в состоянии. Несомненно, наше внимание должно быть усиленно направлено на их получение.

Более точно мы можем учесть те элементы, которые связаны с живым веществом, но уходят из него после его смерти, возвращаясь в земную кору и образуя органогенные минералы и горные породы (C).

Элементы, где процесс образования таких минералов выражен резко, указаны в 6-м ряду табл. XIV.

Любопытно, что далеко не все элементы, в истории которых играет большую роль живое вещество, дают органогенные минералы. Так их, по-видимому, почти не дает *бром* и редко дает *йод*. Как я уже указывал, для них нахождения в форме минералов не является характерным (лекция I). Для йода и брома на первое место выступают организмы. Они извлекают их из тех рассеяний, в которых они наблюдаются в земной коре. В них заключается количество йода, которое в некоторых губках или морских водорослях может достигать $n \cdot 10^{-10}\%$. если мы вспомним, что в земной коре находится $n \cdot 10^{-4}\%$ йода. После смерти организма йод вновь рассеивается, если он выйдет из органического цикла, т.е. если он вновь не поглотится каким-нибудь организмом. Он сохраняется в форме органогенных минералов в совершенно исключительных случаях, например, нахождения лаутарита (CaI_2O_6) в чилийской селитре.

История брома для нас совсем неясна, но, по-видимому, с ним схож другой присутствующий в живом веществе элемент (табл. XI) – *литий*. Существование лития может быть обнаружено во всякой плазме, причем, судя по тем

приемам его констатирования, которые даются исследователями в этой области, это не есть обычное для него явление рассеяния. Литий, мы знаем, является элементом рассеяния, на нем впервые вместе с натрием при открытии спектроскопа было доказано его нахождение всюду на земной поверхности, в том числе и в живом веществе. Тут его как будто больше, но с другой стороны, ни в одном организме не найдено его концентраций, что известно для йода. Между тем можно убедиться, что всегда образование органогенного минерала подготавливается еще в живом организме, в нем образуются концентрации; это мы видим, например, для кальция, для фосфора, при образовании костей или раковин, для кремния при образовании, например, скелетов губок, или для каменного угля, при образовании клетчатки, или при образовании сапропелитов, хитина и т.п. Эта концентрация элемента в живом организме, сказывается в нем в образовании особой структуры, которая после его смерти приводит к образованию органогенного минерала. Но для лития мы не видим никаких концентраций в организме и не знаем для него ни одного вадозного минерала. По-видимому, в минеральных процессах литий быстро рассеивается по земной поверхности и собирается только в магмах, ибо для него неизвестны и фреатические минералы. Нам известны только ювенильные минералы и рассеяния лития. Его постоянное нахождение в организме, не безразличное для жизни, было принято последние годы и Абдергальденом, и Мазе в их таблицах. Но нет ни одного анализа, и неясно, происходит ли какая-нибудь концентрация его в живом веществе по сравнению с его количеством в земной коре.

Органогенные минералы отсутствуют или очень незаметны для очень многих других из числа всегда находящихся в организме химических элементов, кроме I, Br, Li, причем это такие элементы, которые не дают ярких явлений рассеяния, например, калий, алюминий, цинк, никель, кобальт, мышьяк, титан.

Что же делается с их веществом, с их массой, когда после смерти организма эти элементы выходят из жизненного кругообмена? По отношению к ним никак нельзя ожидать явлений рассеяния. Возможны два предположения. Или органогенные минералы есть, но мы их еще не знаем. Это возможно для очень многих из них. Или же мы имеем здесь совсем новое явление, и надо искать какое-нибудь другое – помимо рассеяния, органогенных минералов, живого вещества – объяснения происходящего процесса. Надо сказать, что тут мы действительно находимся в трудном положении, благодаря тому, что судьбу этих химических элементов мы чрезвычайно мало знаем в живом организме.

Сейчас наблюдается привлечение научного внимания на историю этих химических элементов в живом веществе, но все же для очень многих мы не знаем, в каких формах они находятся и какую роль играют в организме. Вследствие этого трудно проследить, какова их судьба при гибели организма и что с ними делается, если они вновь не захватываются в круговорот живого вещества.

Попытаемся все же проследить судьбу этих элементов в живом веществе, поскольку она нам известна. Мы видели, что организмы создают огромное количество соединений, которые образуются только в них. Такие тела, как белки, крахмалы, сахара, алкалоиды и т.д., хотя они и участвуют в химичес-

Судьба химических элементов в живом веществе

-
1. Химические элементы, дающие в живом веществе особые соединения, не существующие в минеральном царстве:
C, H, O, N, S, P, I, Zn, Mn, Fe, Cu, Mg, Y, Br, F
 2. Химические элементы, дающие в организме соединения, образуемые ими в минеральном царстве:
H, C, O, S, P, Na, Cl, Si?, Ca, Mg?, K?
 3. Химические элементы, форма соединений которых в живом веществе в основах нам неизвестна Li, B, As, Pb, Ni, Co, Al, K, Si
-

ких реакциях Земли и сказываются в органогенных минералах, мы обычно не считаем минералами. Бросается резко в глаза, что из 26 химических элементов, которые постоянно наблюдаются в организмах, далеко не для всех мы имеем указание на образование в организмах соединений. Мы можем разделить эти элементы на три следующие группы, которые, с одной стороны, дают понятие о нашем знании этого вопроса (табл. XV), а с другой – указывают на действительно существующее различие в судьбе этих элементов в химии живого вещества.

Эта табл. XV, при ближайшем ее рассмотрении, выяснила бы еще более наше незнание в этой области, чем это видно при беглом на нее взгляде.

Я остановлюсь здесь на трех обычных элементах – калии, натрии и хлоре – безусловно необходимых для организма, и в то же время таких, в истории которых играет большую роль форма их нахождения в живом веществе.

Значение *калия* в организме является чрезвычайным. Это ясно уже из того, что это единственный из всей группы химических элементов, которые найдены без исключения во всяком живом веществе, который обладает радиоактивностью. В последние годы опубликованы важные работы, которые делались над ним с двух сторон – с одной стороны голландцем Цвердемакерсом и его учениками в животных организмах, а с другой стороны чешским ученым Стокласом и целым рядом его учеников в растительных организмах. Эти работы (с 1919 г.) в них одинаково выясняют особое положение калия среди других органогенных элементов в связи с его радиоактивностью. Значение калия для жизни организма было выяснено давно, отразилось на всем строе земледельческой культуры (калийные удобрения), но причина его влияния осталась и остается для нас скрытой. Его никак не могли связать ни с одним телом, которые найдены и участвуют в составе организмов. Существует целый ряд теорий, но, насколько я знаю, ни одна из них конкретно доказана не была. Новые работы указывают нам на то, что, по-видимому, значение калия в физиологических процессах связано с его радиоактивностью, т.е. не с ним самим, а с выделяемыми излучениями. И если заменить в опытах, как для животного, так и для растительного организма, калий эквивалентным ему количеством радиевой эманации, то калий может совершенно отсутствовать и никаких вредных последствий от этого не будет.

Эти опыты только что начаты, результаты еще впереди, но ожидания они возбуждают большие.

Не менее своеобразна история в живом веществе *натрия* и *хлора*. Оказывается, что натрий и хлор проходят организм так, как будто бы они были не в живой, а в мертвой материи. Они не дают нам никаких особых органических соединений, не входят в состав своеобразных органических тел живого вещества, не существующих и не образующихся на земной поверхности. Есть, правда, указание, что хлор находится в некоторых органических соединениях организмов и, может быть, это так, но такой связанный хлор не играет большой роли в общей массе хлора, совершенно необходимой для жизни организма, в них находящейся. То же самое наблюдается и для натрия, который выделяется в значительных количествах в целом ряде процессов, например, связанных с выделением мочи и экскрементов животных; селитра, сода и хлористый натрий выделяются иногда в выцветах листьев растений. В виде хлористого натра или тех же селитр и карбонатов натрия и хлор поступают в организмы. Конечные и исходные продукты для них одни и те же. Получается впечатление, как будто бы натрий и хлор проходили организм, не касаясь его химических изменений и не входя в нем в новые химические соединения. Так что очень может быть, наше теперешнее представление о том, что они не дают в общем органогенных минералов, правильно. Органогенные минералы, которые они образуют, будут те же их соли, которые мы наблюдаем среди вадозных минералов. Также их минералы могут иметь и больше значение – и в природе, и в технике – и собираться в больших количествах. Мы сейчас наблюдаем такое нахождение натрия в чилийской селитре, происхождение которой тесно связано с биохимическими процессами.

Я остановлюсь еще на двух элементах – на *кальции* и на *меди*. История кальция давно обратила на себя внимание, значение в ней живого вещества и существование для него органогенных минералов давно было ясно. Для меди же ни значение в ее истории живого вещества, ни ее органогенные минералы не были известны, по-видимому то, что открывается сейчас для меди, существует и для многих других элементов.

Количество кальция в земной коре (16 км.) – это пятый по распространенности химический элемент – по исчислению Кларка равно 3,22%. Это число есть арифметическое среднее, а возможная ошибка в ту или другую сторону выражается пределами от 2,3 до 4,3%. Следовательно, точность нашего знания не очень велика. Однако мы можем доказать, что предельные цифры являются очень мало вероятными.

В земной коре кальций постоянно в своей истории связывается с магнием, с которым у него есть и химическое сходство. Магния в земной коре меньше кальция. Среднее число для земной коры по Кларку (1920) значительно меньше кальция. Оно равно 2,08%.

В живом веществе история кальция и магния обычно различны. Для кальция наблюдается чрезвычайно резко выраженная способность давать органогенные минералы, между тем как для магния их образование не является характерным. Когда в организме образуются и из него выделяются углекислые соединения магния, они обычно растворены в карбонатах или в фосфатах кальция, обыкновенно в малой степени в костях или в раковинах моллюсков, а в несколько большем количестве в скелетах бриозой, кораллов, криноидей. Но тут количество $MgCO_3$ редко когда достигает предельной величины 18% $MgCO_3$ на 82% $CaCO_3$. Лишь недавно (1918) Жинь нашел первый организм

из фораминифер (*Tricnosphaerium*), скелет которого состоит почти нацело из MgCO_3 .

Но такие скелетные образования для магния не обрисовывают главных условий его нахождения в живом веществе. Его значение в организме чрезвычайно, благодаря его способности входить в состав сложных белковых и близким к ним тел.

Значение, которое имеет магний, уже ясно потому, что 2% магния входит в состав хлорофилла, т.е. как раз того вещества, значение которого, когда оно находится в пластидах, является столь важным для всех геохимических процессов, так как с ним связано изготовление свободного кислорода нашей планеты. И все же в конце концов магний не выделяется из организма в виде органогенного минерала, он выходит из организма отдельно от кальция, и история его в биосфере – и в косной ее части – в значительной мере иная. Главная масса магния, по-видимому, не связана с кальцием и, хотя история магния на земной поверхности нам не очень хорошо известна, все же ясно, что она в ней идет совершенно иным путем; так, например, магний здесь связан с кремнием и алюминием.

Таким образом, в коре выветривания и в живой, и в мертвой материи история кальция и магния в общем идут различно. Но есть область земной коры – метаморфическая оболочка – в которой связь кальция и магния более резкая. Здесь мы наблюдаем ряд алюмосиликатов (хлориты, хлоритоиды, гранаты, роговые обманки и авгиты), богатых и Са, и Mg. В более низких слоях земной коры – в области магматических минералов – мы видим резкое разделение Са и Mg (для Са – полевые шпаты, для Mg – слюды, шпинели, перидоты и т.д.).

История кальция в живом веществе как будто указывает, что кальций в организме подготавливается к целому ряду органогенных минералов. Эта подготовка выражена необыкновенно резко, она бросается в глаза, и для многих организмов наблюдается чрезвычайная концентрация кальция. В теле организма образуются части – скелетные части – в которых содержание кальция достигает очень большой величины – многих десятков процентов. Благодаря этому и общее содержание кальция в организме повышается. Очень часто на это не обращают особого внимания» выделяя из состава организма скелетные части. Но с геохимической точки зрения очевидно, что для живого организма нельзя не принимать во внимание его скелет, потому что с точки зрения химических реакций Земли этот скелет является самым могущественным фактором проявления химического элемента.

К сожалению, благодаря господству таких взглядов на значение скелетных частей, мы имеем чрезвычайно мало анализов живого организма, в котором были бы учтены эти скелетные части. Для таких, богатых Са (и Р) организмов дело с их химическим познанием обстоит еще хуже, чем для обычного живого вещества, для которого, как я уже не раз указывал, тоже хороших анализов почти нет.

Все же я попытаюсь дать некоторые числа, относясь с большой осторожностью к имеющемуся аналитическому материалу.

Для кальция, как и для целого ряда других элементов (Si, Fe, Sr, S и т.п.), можно различить организмы, чрезвычайно ими богатые – > 10%, и обычные организмы, среди которых я буду выделять группу богатых кальцием.

Для кальциевых организмов (т.е. содержащих более 10% Ca) мы имеем, например

Madrepora cervicorni	39,2% Ca
Eschara sp.	37,4% Ca
Lithothamnium sp.	34,4% Ca

Для богатых кальцием организмов количество кальция очень часто превышает 1%, например, для быка 1,5%, для некоторых растений (например, *Elodea canadensis*) оно близко к 1%; то же самое наблюдается и для других наземных и водных растений (для некоторых *Laminaria*), фокусов и т.п. лишайников (*Cladophora Jussufii* – до 2%) и т.д.

Но даже для обычных растительных организмов количество кальция, отнесенное к живому организму, в значительной части анализов дает обычно числа порядка $n \cdot 10^{-1}\%$ и редко когда выходит за пределы $n \cdot 10^{-2}$.

Поэтому можно думать, что количество кальция для всего живого вещества, взятого в целом, для среднего его состава, будет приближаться к 1%, может быть, немного больше или немного меньше.

Отсюда ясно, что кальций стоит необыкновенно высоко в общей массе живого вещества, если мы выразим порядок распределения элементов в живом веществе так же, как мы это делаем для земной коры. Сейчас этот порядок распределения можно дать для очень немногих простых тел, и таблицу состава среднего живого вещества можно давать лишь с величайшей осторожностью. Я все-таки дам эту таблицу, поскольку ее можно дать на основании современных данных, очень несовершенных, дам потому, что мы сами знаем по опыту, до какой степени оказалось плодотворным, что Кларк и особенно Фохт (J. Vogt, [1858–1932]), не побоялись это сделать, как это обстоятельство заставило внимательно отнестись к этим явлениям, вызвало ряд работ и позволив сгруппировать целый ряд фактов, привело к новым точкам зрения в химии Земли.

Я даю эту таблицу (табл. XVI) для пяти декад, со всеми оговорками, и рассматриваю ее как первое приближение к далекому еще для нас точному учету своеобразной формы вещества, каким является в земной коре живое вещество с точки зрения строения его атомов.

Я даю эту таблицу как рабочую схему и имею здесь целью только подчеркнуть то огромное значение, какое кальций получает в живом веществе, что, может быть, до известной степени объясняет и исключительное значение живого вещества в его геохимической истории.

Дальше я не буду на ней останавливаться. В дальнейшем будущем, очевидно, мы получим возможность более точных данных и выясним химические различия отдельных групп организмов. Сейчас приходится довольствоваться этой таблицей как первым приближением к полной схеме.

Обратимся к истории кальция. Исходными соединениями его для коры выветривания – для биосферы – являются минералы

Таблица XVI

Примерный средний состав живого вещества

Декады	
I.	10^1 – 10^2 O, H
II.	10^0 – 10^1 C, N, Ca
III.	10^1 – 10^0 S, P, Si?, K
IV.	10^2 – 10^1 Mg?, Fe?, Na, Cl, Al?, Zn
V.	10^3 – 10^2 Cu?, Br, I?, Mn

фреатические и ювенильные. Они резко отличны от вадозных тел, заключающих кальций.

Они состоят из силикатов, алюмо- и ферросиликатов, апатитов, т.е. сложных фосфатов, заключающих галоиды или окислы фтористого кальция (флюорита CaF_2), более редких кальциевых вольфраматов, ниобатов и т.п., которые не играют, благодаря своим малым количествам, заметной роли в истории кальция, карбонатов. Карбонаты почти исключительно встречаются в виде фреатических соединений, и очень возможно, что таково же происхождение большей части флюоритов.

Я не буду отделять ювенильных от фреатических минералов – отмечу только, что все эти тела являются неустойчивыми в биосфере, как бы они туда ни попали. Под влиянием новых, несвойственных им условий среды – низкой температуры и давления, газовой оболочки, богатой CO_2 , свободным кислородом и водой, биохимическим реакциям живого вещества они разлагаются и дают новые соединения. Кальций из них уходит в водные растворы, в вадозные минералы, в живое вещество. В ювенильных и фреатических минералах наибольшая часть кальция находится в виде кремневых и алюмокремневых солей – а эти соли на земной поверхности всегда неустойчивы – выделяются их свободные гидраты и ангидриды – кварц, опалы и глины. Кальций куда-то должен уйти и, по-видимому, неизбежно проходит через живое вещество, так как в него попадает большая часть – если не вся – кальция водных растворов и вадозных минералов.

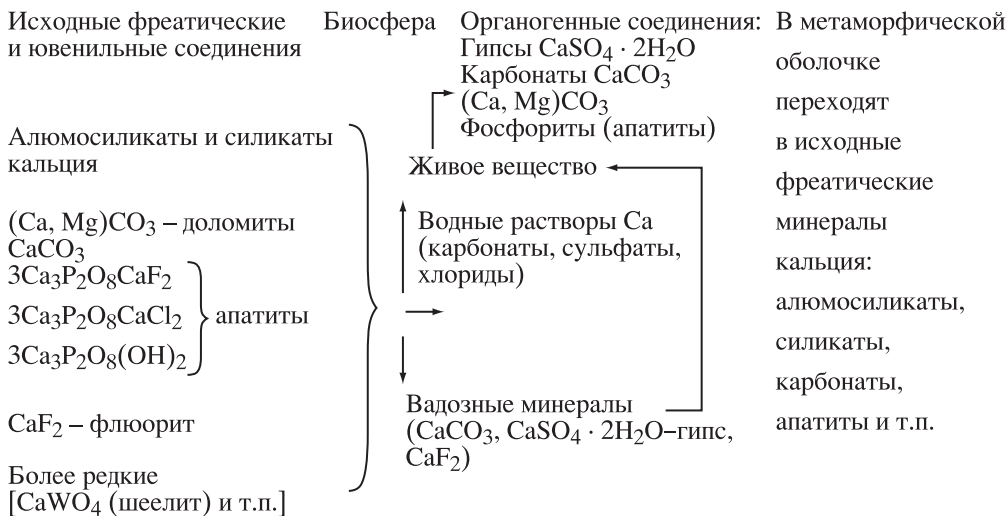
История кальция может быть представлена в виде схемы (табл. XVII).

Остановимся на процессах, связанных с историей кальция в живом веществе, занимающих, как видно из этой таблицы, центральное место в его истории в биосфере. Будем помнить, что живое вещество совершает всю свою химическую работу с помощью энергии Солнца, которую оно поглощает.

Остановимся на кальциевых соединениях, которые накапливаются в земной коре после смерти организмов и образуются в организмах при их жизни. Эти тела всегда будут пропитаны органическим веществом, следовательно, это не будут

Таблица XVII

Схема кальция в земной коре



чистые соединения, вполне отвечающие минералам. Для живых организмов это будут фосфаты костей, карбонаты и оксалаты. Затем получаются органогенные минералы, после смерти организма. Этими органогенными минералами будут фосфориты, селитры, карбонаты, оксалаты и гипсы. Часть их уже раньше существовала в организме, часть образовалась из кальция, выделившегося при распаде органических соединений тканей организма. Оставаясь в биосфере, они медленно меняются, переходят в устойчивые формы. Так, в конце концов, фосфориты переходят медленными процессами в течение тысяч и десятков тысяч лет в апатиты. Апатиты и фосфориты представляют соединения, в общем, одной формулы, но отличаются кристаллической формой и отчасти частностями состава.

Кости и раковины

Фосфаты кальция:

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ + Органич. вещество → Фосфориты: $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$

Фосфаты из тканей →

↑
Кислые
фосфаты
кальция

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaC}(\text{OH})_2$
 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$

Фосфаты из экскрементов

CaHPO_4 и т.д.

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$
 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}$

→ Апатиты:
 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$
 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$

Из этого примера и из табл. XVII ясно, что все органогенные типы минералов кальция были уже подготовлены в самих организмах: они так или иначе представляют из себя отражение процессов, совершавшихся в организмах; любопытно, что с ними аналогичны вадозные минералы кальция, выделившиеся вне непосредственного участия организмов.

Как только эти соединения выходят из поверхностных оболочек Земли в более глубокие оболочки, для этих тел неизбежно начинаются новые изменения, которые сводятся к тому, что, в конце концов, эти продукты переходят в исходные силикатные кальциевые тела. Переход же их в глубокие оболочки Земли рано или поздно неизбежен благодаря целому ряду тех разнообразных геологических изменений, которым с течением времени рано или поздно они должны будут подвергнуться. В конце концов, можно сказать, что вся история кальция, которая наблюдается на земной поверхности, представляет совершенно своеобразный механизм, который связан с освобождением его на земной поверхности от кремнезема, алюмокремневых кислот и тех или иных более редких кислот и переходом в новые тела, среди которых, кроме фосфатов, главную, еще большую чем они, роль, играют сульфаты (гипс) и карбонаты. Этот переход идет через живое вещество. Образовавшиеся соли кальция серной и угольной кислоты не сохраняются в метаморфической, а тем более в магматической оболочке. При их разложении идет выделение CO_2 , H_2O , H_2S , поступающих в конце концов более или менее быстро на земную поверхность. Выделение этих газов играет огромную роль в минералогических процессах коры выветривания и метаморфической оболочки.

Среди всех этих полученных через живое вещество органогенных минералов наибольшее значение имеют карбонаты кальция. Их значение можно выразить в цифрах. Углекислый кальций выделяется в форме известняков и доломитов, главным образом в виде остатков отложения организмов, частью же в виде продуктов биохимических процессов, улавливающих кальций, рас-

творенный в воде (водоросли, бактерии, водные высшие растения). Главная масса карбонатов кальция выделяется и выделялась в океанах – здесь и сейчас идет образование известняков неуклонной деятельностью кораллов, моллюсков, фораминифер и других Protozoa, растений – коккосферитов, других водорослей разного рода и т.п. Реки суши постоянно вносят кальций (в виде карбонатов и реже сульфатов) в море, здесь он, пройдя через организмы, отлагается в форме карбонатов.

Можно определить количество известняков, которые отлагаются в океанах в течение года. Эти вычисления, скорее преуменьшенные, дают, что ежегодно органомным путем, частью благодаря организмам, которые при этом получают, частью благодаря жизнедеятельности некоторых бактерий, получают количества тонн углекислого кальция, которые выражаются, по Кларку, в $14 \cdot 10^8$, т.е. 1400 миллионов тонн. Чтобы показать, с одной стороны, масштаб этого процесса, и, с другой стороны, показать, какую в сущности химическую, роль играет человек, я приведу цифры, данные, например, К.И. Богдановичем [1864–1947], для количества железной руды, добытой в то же время человеком. Это количество в 1909 году было $13 \cdot 10^9$ [тонн], т.е. в десять раз меньше. Следовательно, вот приблизительно тот процесс, который, если верны числа Кларка – а они мне кажутся преуменьшенными –, будет представлять ежегодное количество отложения органомного углекислого кальция в земной коре. Если мы возьмем все известняки, которые находятся на земной поверхности, и распределим их на всю поверхность земли, то мы получим слой, мощность которого приблизительно равняется 120 метрам; это остаток от древних таких же биохимических процессов, связанных с историей кальция, еще не растворившийся и не метаморфизовавшийся в течение истекшего с их образования времени.

В истории кальция ясна огромная роль живого вещества. Она еще стала бы яснее, если бы я остановился на более частных ее проявлениях. Благодаря тому, что один из продуктов этой деятельности – мел, известняки – мы всюду видим вокруг себя и что мы ясно сознаем их происхождение из организмов, значение живого вещества в истории кальция давно вошло в наше научное мировоззрение. Еще Линней учил – *Omne calx e vermibus*.

Для кальция мы, может быть, только недостаточно учитываем величину этой роли живого вещества. Для других же металлов – особенно тяжелых – мы ее совсем не учитываем.

Я попытаюсь показать значение живого вещества в истории обычных для нас металлов – *меди*. Здесь сейчас накопилось много фактов, которые позволяют это сделать.

Количество меди в земной коре впервые попытался учесть в 1898 г. норвежский ученый Фохт. Фохт дал для меди небольшие дроби процента в пределах $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-5}\%$. Представления Фохта о количестве меди в земной коре, хотя он исходил из многих данных и подвергал точной критике много фактов, не отвечали, как я укажу позже, состоянию знаний его времени. Многие формы нахождения меди были Фохтом совершенно упущены. В 1913 году эти числа Фохта были совершенно правильно изменены Линдгреном (W. Lindgren) на основании наблюдений американских геологов и минералогов. Линдгреном исчисляет количество меди от 10^{-2} до $10^{-3}\%$. Но эти числа, особенно нижняя граница, явно преуменьшены; $n \cdot 10^{-3}$, мне кажется,

должно для нас несомненно отпасть. Может быть, вопрос только о количестве $n \cdot 10^{-20}\%$, т.е. о количестве двести и даже более чем в двести большем того, которое давал Фохт. Но, вероятно, и это число слишком мало; коэффициент n достигает довольно большой величины; вероятно, он много более 5. Сейчас ясно, что на этой цифре мы не остановимся и, может быть, подойдем к 0,1% (т.е. $n \cdot 10^{-1}$), потому что все время открываются данные, заставляющие предполагать, что количество меди значительно больше, чем мы это сейчас думаем.

История наших знаний о распространении меди представляет любопытное проявление беспочвенного скепсиса; все время подвергались сомнению данные исследований без достаточного основания, просто потому, что они казались невозможными и необычайными, факты замалчивались или отбрасывались. Так повторялось в течение долгих десятилетий. Формы скепсиса были все одни и те же. Обыкновенно указывалось – и это повторялось неизменно для ряда исследователей, – что для анализа взято нечистое вещество или что присутствие меди зависит от реактива, хотя исследователи принимали это во внимание и указывали, что они работали совершенно осторожно и точно. Уже в 1830-х годах биохимики – итальянец Бицио (B. Bizio, [1791–1862]) и француз Сарзо имели ясное представление о распространении меди в той части биосферы, откуда организмы берут свои элементы. В 1850-х годах были для этого даны совершенно исчерпывающие данные оригинальным датским исследователем Форхгаммсом, одним из предшественников современной геохимии, выяснившим нам химический состав моря и чрезвычайное значение живого вещества в химической истории земной коры. Этот датский академик впервые доказал, что медь находится во всех им изучавшихся массивных и осадочных горных породах. Хотя эти работы были напечатаны и на немецком, и на датском языках и хотя он пользовался большой известностью, но они не убедили современников. Через 20 лет, в конце 1870-х годов, французский исследователь Дьеляфе, продолжая работы Форхгаммера, произвел систематическое исследование на содержание меди горных пород в области Альп и других мест Франции. Он изучил на содержание меди 300 с лишком горных пород и во всех них несомненно доказал присутствие меди. К сожалению, конечных результатов он не опубликовал, но он нашел медь всюду, во всех массивных и метаморфических породах, причем количество ее колебалось в пределах от 1 до 50 в разных породах. После его работ, казалось, не могло быть сомнений, что медь входит во все массивные породы. Между тем через двадцать лет Фохт в своих вычислениях не принял в достаточной мере во внимание данных Дьеляфе и в основу своих исчислений положил явления, связанные с рудными месторождениями меди и их отношением к таким же месторождениям никеля, серебра и т.п. Сейчас, после работ главным образом американских исследователей, когда под влиянием развития рудного дела в Америке в ней началось то оживление геологической и минералогической мысли, которое наблюдается сейчас на новом континенте, мы можем сказать, что вывод Дьеляфе верен. Неуклонно анализы указывают содержание меди в размерах $(2-3) \cdot 10^{-30}\%$ во всех горных породах – и массивных, и метаморфических, и осадочных. Это и есть ее минимальное количество, в котором, однако, не учтены медные руды – огромные обогащения ее в земной коре – а также и ее нахождение в живом веществе.

Необыкновенно медленно проникала в науку уверенность и в ее постоянном нахождении в живом веществе несмотря на огромную работу, на это затраченную. В первый раз медь в организмах была найдена двумя очень выдающимися химиками своего времени, более ста лет тому назад, в самом начале XIX столетия, с одной стороны Вокеленом (C.W. Vauquelin, 1763–1829), которому обязаны массой наших знаний о составе минералов, и с другой стороны, Пру – не менее известным французским химиком, который много сделал для установления правильного представления об атомных весах. Но оба они указали нахождение меди с оговорками: Вокелен не решался напечатать своей работы, а Пру указал, что не знает, как медь попала в его анализ, и не настаивал на своем заключении. Только в 1817 году хорошие аналитики того времени, Джон (J. John, 1782–1847) и Менцель (Menzel) указали на присутствие меди в целом ряде организмов, главным образом растений, в препаратах, употребляемых в аптекарской практике. Определение в них подмеси меди, очевидно, имеет значение, и важно было убедиться, что она заключается как постоянная, обычная составная часть исходного тела. Эти указания были подтверждены в целом ряде дальнейших исследований. В конце концов накопился огромный материал, причем медь нашлась в сотнях видов растений. И все же этим фактам не доверяли. Можно сказать, что только в последнее время в 1918 году Макен и Демусси в работах, проделанных в Институте Пастера в Париже, окончательно убедили всех в постоянном нахождении меди в растительных организмах. После их работ медь как постоянная составная часть растительных организмов была признана; старое скептическое отношение к ее нахождению исчезло. Количество меди в растительном царстве не велико (я потом дам цифры) и, в сущности, еще вопрос, происходит ли в них ее концентрация или нет, ибо, как я указывал (лекция VII), очень может быть, что в общем валовом составе живого вещества она находится в той же декаде, как и в валовом составе земной коры, может быть, даже ее в растениях несколько меньше.

Концентрация меди, однако, происходит в животном царстве, по крайней мере по сравнению с растительными организмами. И здесь представление о ее значении проникало в науку медленно. Еще в 1830 г. Сарзо, французский химик-фармацевт, доказал существование меди в целом ряде животных организмов, в крови быка, в крови овцы и т.д. Несколько позже, но в тех же 1830-х годах, были опубликованы блестящие работы венецианского ученого В. Бицио, который исследовал морские организмы и впервые количественно определил в них медь. Он установил ее нахождение во всех морских организмах, и, между прочим, указал на постоянное нахождение меди в съедобных устрицах. Эти последние указания Бицио обратили на себя внимание, вызвали спор, появились возражения. Они заставили тогдашнее Ломбардско-Венецианское научное общество, из которого вырос позже Ломбардско-Венецианский институт наук, собрать для решения вопроса специальную комиссию. Бицио обвиняли в том, что он ошибся, что в устрицах нет никакой меди, что она попадала в его пробы извне, но в конце концов ученая комиссия должна была признать правильность его указаний и добыла медь из устриц. Бицио добыл ее в виде сплавленного королька, существование ее было доказано, выплавленный корольек меди помещен в музей общества, но тем не менее работы Бицио были совершенно забыты. И только через 50 лет после выхода в

свет этих работ его сын (G. Vizio, 1823–1881), который был тоже профессором химии в Венеции, защищая приоритет открытий своего отца, доказывавшего распространение меди в животных организмах раньше других, повторил его исследования, распространил их на растительные организмы, и пришел к совершенно верному заключению, которое и мы теперь имеем, что медь является постоянной составной частью организмов и, по-видимому, входит в состав всех без исключения организмов, в том числе всех животных. Однако для животных сомнения до сих пор не исчезли. Так, для животных она не попала в список постоянных химических элементов профессора Абдергальдена 1921 г. Несомненно, Бицио был прав. Мы имеем сейчас очень много химических анализов, которые доказывают ее несомненное распространение в животном царстве. Факты заставляют нас признать, что как в растительном, так и в животном царстве – во всем живом веществе – всегда находится медь. Ее нахождение в жизненном вихре есть постоянное явление, и прохождение ее через живое вещество не есть случайность ее геохимической истории.

Но зависимость ее от живого вещества может быть еще глубже. Я уже указывал (лекция VI), что медь, может быть, играет роль в истории некоторых автотрофных организмов второго порядка. К сожалению, это не может считаться доказанным. Мы имеем здесь указания и данные, которые остались не обработанными, не доведенными до конца. Прежде всего имеют значение наблюдения Р. Дюбуа. Он заметил, что процесс образования окислов меди на металле, например на монетах, является процессом биохимическим. Так, в среде, в которой находятся ядовитые для организмов вещества, не идет окисление и образование карбонатов меди на медных предметах; оно происходит под влиянием каких-то грибов, в этой среде погибающих. В их отсутствие прекращается действие кислорода и угольной кислоты во влажной среде, в которой находится металлическая медь. Участие организмов в этом процессе доказано, но механизм его нам совершенно неясен.

К необходимости участия биологических процессов в реакциях, связанных с выветриванием природных медных соединений или с изменением погребенных в почве медных продуктов человеческой культуры, мы приходим, если сравним их с обычными и изученными в лаборатории химическими реакциями меди. Но это область мало изученная, ждущая исследователя, где еще нет прочной научной почвы.

Итак, медь находится всюду кругом нас – во всех горных породах. Из них она попадает во все организмы. В каких же формах она находится в этих телах? В этом отношении ее история очень любопытна. Для меди мы встречаемся с очень своеобразным положением в общей истории химических элементов, так как для нее известно огромное количество природных соединений. Одно это указывает на чрезвычайное разнообразие химических реакций данного химического элемента и на его распространение. До настоящего года известно 265 медных минералов, число огромное, имея в виду, что всех минералов не наберется и 2500. Каждый год открываются все новые соединения. Из этих 265 минералов мы имеем 69 ювенильных минералов, так или иначе связанных с магматическими процессами, не зависящих в своей форме нахождения от верхних оболочек земной коры. Конечно, определение ювенильного происхождения довольно условно, требует осторожности, но едва ли ошибка, здесь делаемая, может быть очень велика. Эти 69 ювенильных

минерала сводятся к очень простым и немногим типам соединений. Из них 52 принадлежат к группе сернистых и отчасти селенистых соединений, (т.е. производных H_2S и H_2Se), а 15 принадлежит к группе арсинов и стибиров, т.е. производных мышьяковистого и сурьмянистого водорода¹. Отдельно стоит самородная медь, которая иногда является, несомненно, в виде ювенильного минерала. В конце концов, мы получим три группы: производные сероводорода, производные мышьяковистого и сурьмянистого водорода и самородные металлы. Если из них оставить в стороне те, которые редки, то окажется, что главную по весу массу меди, находящейся в минералах, составят очень немного минералов. Это будут, во-первых, сульфосоли, медный колчедан и отчасти борнит, т.е. медные соли сульфожелезных кислот – $CuFeS_2$ и Cu_3FeS_3 и блеклые руды. Это целая группа сложных тел, в составе которых преобладают медные соли сульфо-сурьмянистых отчасти сульфо-мышьяковистых кислот. Кроме них, может быть, имеет еще значение одна из медных солей сульфо-мышьяковой кислоты, так называемый энаргит. Это главные сложные руды меди.

Можно убедиться, что так называемые рудные месторождения меди, т.е. большие ее скопления, которые разрабатывает человек, даже и те типы этих месторождений, где медь выделилась из водных растворов, связаны с массивными породами – теми магмами, в которых, как мы видели, всегда есть медь. При этом оказывается, что сурьмяные и мышьяковые руды меди всегда связаны с кислыми магмами, а сульфожелезные наблюдаются как в связи с основными магмами, так иногда и с кислыми, но в кислых магмах их относительно меньше. Кроме сульфосолей встречаются в значительных массах сернистая медь – Cu_2S – и самородная медь. Все остальные ювенильные ее минералы не играют заметной роли в ее геохимической истории.

Но медь в ювенильных своих нахождении находится не только в виде медных минералов, она встречается еще в форме иногда тончайшей механической (в виде минералов), но главным образом изоморфной примеси к соединениям других элементов. Медь в таких случаях является сторонней примесью минерала, процентное содержание ее в минерале меньше, чем в медных минералах – но очень возможно, что количество меди в этой форме нахождения в земной коре больше, так как минералы, в которых она так находится, наблюдаются в земной коре в гораздо больших массах.

В этих телах медь находится не в форме растворителя, а в виде растворенной части.

Таких минералов, где медь встречается в виде такой изоморфной подмеси, известно нам 188 и из их числа 75 относятся к ювенильным минералам. Бросается в глаза, что в то самое время, как ни один из ювенильных минералов меди не является порообразующим минералом, т.е. строящим земную кору, среди этих 75 минералов такие тела есть.

Поэтому в тех следах меди или небольших долях процента, которые для нее наблюдаются, в действительности может скопиться меди больше, чем в чистых медных минералах. Эти содержащие медь минералы часто выделяются в самой природе, т.е. не уходят из магмы после ее застывания, как уходят часто медные минералы, которые являются вторичным продуктом сконцент-

¹ Очень может быть, что большая часть тел этой группы – фреатические минералы.

рировавшейся меди, источники которой находятся в тех же магмах. Вся медь никогда целиком из магмы не уходит. Среди таких минералов, содержащих медь, мы наблюдаем целый ряд порообразующих силикатов, алюмосиликатов и шпинелей. Медь собирается иногда в них – анализов очень мало – в количествах, превышающих ее нахождения в породе. Так, в роговых обманках и авгитах ее количество достигает 0,2–0,3%. Это уже значительные ее скопления и важная форма нахождения для геохимической ее истории.

Итак, мы имеем следующие главнейшие ее первичные нахождения (ювенильные) в природе: с одной стороны, выделенные в жилах или другого типа месторождениях – иногда непосредственно в магмах, главным образом сернистые соединения, реже самородный металл, а, с другой стороны, силикаты, алюмосиликаты и шпинели.

Любопытно, что по отношению к этой последней форме нахождения первичной меди наблюдается повторение того же ненужного и вредного скепсиса, который мы видели по отношению к организмам. Очень много времени прошло, пока, наконец, установилось мнение, что нельзя без конца отбрасывать факты, указывающие, что медь часто, а, может быть, постоянно, находится в этих телах и не только в виде тонкого распыления в них сернистых соединений, но в виде силикатов, алюмосиликатов или алюминатов меди. Медь здесь входит в состав силикатов, алюмосиликатов или шпинелей так же, как входят в них магний, цинк или закисное железо, которые являются с ней изоморфными; медь в других силикатах или полевых шпатах может находиться в другом изоморфном ряде, в ряде с калием, в виде закиси меди, как находится таллий. Но дольше я не могу останавливаться на этом явлении – важно лишь отметить, что первичными ювенильными ее телами могут быть не только сернистые, лишенные кислорода тела, но кислородные соединения с кремнием и алюминием.

Фреатические соединения меди являются промежуточными между ювенильными и вадозными. Я останавливаюсь только на вадозных соединениях меди, потому что они для нас важны в связи с историей меди в живом веществе. Вадозных минералов меди, образующихся в коре выветривания, известно 131 – гораздо больше, чем ювенильных; это показывает еще большую сложность ее химической истории в этой земной оболочке. Это тела совершенно иного характера, чем те, с которыми мы раньше имели дело. Это будут карбонаты (углекислые соединения), силикаты, свободная медь, сульфаты, производные марганцевых кислот, кобальтовых кислот, хлористые и йодистые тела, соли ортофосфорной, мышьяковой, сурьмяной кислот, окислы меди и т.п. Среди них преобладают иногда карбонаты, окислы, оксигаллоиды, иногда сульфаты и самородная медь. В общем, в эти тела всегда в конце концов перейдут все ювенильные – и фреатические – минералы меди, если они попадут в биосферу, в кору выветривания. В отличие от ювенильных находений меди, вадозные минералы, содержащие примесь меди, не играют в ее истории большой роли. Их известно 47 – они бедны медью и, в общем, не собираются в земной коре большими массами. Они дают нам частности ее геохимической истории, могут быть оставлены в стороне, когда мы хотим получить общую ее картину.

Нахождение в минералах и горных породах, магмах, живом веществе, как мы знаем (лекция 1), не охватывает всех форм нахождения элемента в зем-

ной коре – не охватывают они и историю меди. И в ювенильных, а отчасти и вадозных ее нахождениях – минералах и горных породах – есть еще ее *рассеяния*.

В ювенильных нахождениях меди эта форма ее нахождения, которую я до сих пор не принял во внимание, для меди имеет большое значение; мы можем даже подойти здесь к некоторым количественным представлениям. Среди ювенильных соединений меди я указал на нахождение 75 минералов, содержащих медь в виде изоморфной подмеси – твердого раствора. Количество меди обычно очень невелико, но можно выделить среди такого рода минералов такие, в которых медь находится в очень разреженном состоянии, и твердые растворы меди, в которых количество ее выражается, как говорят, «следами». Такие слабые растворы меди, так же как такие же растворы и всех других химических элементов, удобно выделять в особого рода группу, ибо их свойства во многом своеобразны.

Я думал было иосвятить этому явлению отдельную лекцию, но, к сожалению, у меня для этого нет времени. Эта лекция – последняя, и я остановлюсь на явлениях рассеяния только постольку, поскольку это необходимо для понимания истории меди.

В тонких разведенных растворах – хотя бы и твердых – медь должна находиться в какой-нибудь форме, аналогичной ионам. Ее атомы будут отдельны и не связаны с другими атомами меди.

Очевидно, поэтому, что такие ее нахождения, далекие от свойств молекул, будут получаться во всех тех случаях, когда элемент распыляется на свои атомы. Они будут создаваться не только химическими, но скорее чисто физическими процессами. «Следы» элемента могут оказываться в каком-нибудь чуждом ему теле благодаря чисто физическим процессам, например, благодаря явлениям диффузии, идущей в твердой среде, благодаря свертыванию коллоидов, испарению твердого тела, радиоактивному распаду. Во всех этих процессах образуются тела, в которых некоторые соединения химических элементов распались до атомов и, может быть, и до их осколков. Такие атомы и осколки находятся в общей массе вещества в небольших, ничтожных массах, но рассеянных во всем его объеме.

Итак, есть нахождение элементов, когда мы не можем свести их к определенным соединениям, их удобно соединять в одну группу явлений и называть *рассеянием элементов*. Для них характерно то, что они образуются не благодаря химическим процессам, т.е. тем свойствам элементов, которые сказываются в образовании молекулярных химических соединений, определенных или не определенных, но вызываются различными процессами физического характера, приводящими, однако, к одинаковым формам выделения элементов.

Это явление рассеяния химических элементов встало перед научной мыслью уже давно; оно было ясным уже в первой половине XIX столетия, когда подошли к изучению химического состава океанов. Мы знаем, что сейчас в океане открыто от 30 до 40 химических элементов, причем в каждой капле океанической воды, как будто бы, находятся все эти элементы. В каком состоянии находится там химический элемент, мы не знаем; это превышает наше воображение, но ясно, что он находится в состоянии ином, чем то, какое ему свойственно в более концентрированных растворах.

Но то же наблюдается и для твердых пород литосферы. Таков, например, состав чистого мрамора, например, всем известного каррарского, употребляемого скульпторами, чрезвычайно чистого. Анализ самого чистого его кусочка, в котором даже под лупой и микроскопом нельзя найти подмесей, указывает в нем более 20 химических элементов, причем они находятся в каждом его куске. Но это явление общее. Для любого земного минерала без исключения, особенно если оставить в стороне вадозные минералы и брать минералы ювенильные или фреатические, можно с уверенностью утверждать, что в каждом из них возможно найти хотя бы в следах десятки химических элементов. Большое их количество, как мы видели, находится в организмах. Только там этих следов гораздо больше, чем в минералах. Такое строение материи есть характерное свойство земных тел.

У нас сейчас есть несколько способов для того, чтобы отыскивать эти следы химических элементов, потому что они далеко не всегда открываются обыкновенными химическими методами, так как химические элементы находятся в земных продуктах или в таких ничтожных количествах, или в таком состоянии, которым не отвечают обычные приемы нашего химического анализа. Первые такие случаи были замечены при анализе спектроскопическом главным образом во второй половине XIX столетия. Было, например найдено, что натрий и литий спектроскопически могут быть открыты во всяком природном веществе, всяком без исключения фреатическом или ювенильном минерале, который мы подвергаем исследованию. Для лития это иногда возбуждало сомнения, но легко в этом убедиться. Я помню, что когда я приступил к спектроскопическому исследованию, эти сомнения казались мне на основании некоторых соображений для лития серьезными, но должен был убедиться, что во всяком ювенильном минерале находится литий, даже при относительно небольшой точности спектроскопической работы. Работы Эбергарда (H. Eberhard) в начале XX столетия доказали почти с несомненностью тем же спектроскопическим приемом всюдность рассеяния для группы редких земель и скандия, причем не для всех редкоземельных элементов с одинаковой убедительностью. Очень распространены Eu и Y. Как бы то ни было, спектроскоп обнаруживает в каждом минерале ювенильном или фреатическом, по крайней мере, эти 18 химических элементов.

Второй способ открывать рассеяния дан был радиоактивностью. Мы знаем сейчас, что нет такого земного тела, в котором нельзя было бы найти уран, торий и продукты их распада, опять-таки в особом состоянии, не позволяющем допускать существование для них молекул. При помощи этих новых методов исследования мы находим 7–8 элементов в том же веществе, где мы спектроскопически открываем ранее указанные 18. Они все насквозь проникают земную материю.

Наконец, третий способ, который, к сожалению, мало обратил пока внимание исследователей, но который был выдвинут Бёккерелем (H. Becquerel, [1852–1908]), Ленардом, Клатом, Лекок-де-Буабодраном и целым рядом других лиц, это изучение явления фосфоресценции природных тел, изготовление из них светящихся фосфоров, которые светятся или под влиянием лучей Солнца, или под влиянием катодных лучей. В этом последнем случае явление резче. Явления свечения связаны с образованием очень слабых твердых растворов и зависят от рассеянных в них атомов или их осколков. Ленард и Клат

изучали сернистый кальций, сернистый барий и сернистый стронций, приготовленные из разного рода минералов, причем оказалось, что во всех них, приготовленных из ювенильных минералов, фреатических и даже из органических известняков, всегда находится медь. Они доказали этим путем общее рассеяние по крайней мере четырех химических элементов: меди, свинца, марганца и цинка.

Таковы точные данные, которые мы имеем для всякого тела. Они показывают, что, в сущности, совершенно правы были старые минералоги, которые считали всякий минерал, который образовался в природе, отличным от синтетически полученного в лаборатории тела, хотя бы на первый взгляд того же состава. Всякий минерал содержит следы своей прошлой истории, своего существования в земной коре, которая связана с особыми для него химическими реакциями или физическими процессами, которые он пережил. Они проявляются в нем в виде следов элементов, которые в нем находятся, и не могут быть воспроизведены в лаборатории.

Клат и Ленард занимались чисто физическими вопросами и не опубликовали своих результатов в форме, удобной для нашей работы. Однако из приводимых ими данных ясно, что медь они находили всегда, каково бы ни было происхождение того кальция, с которым она связана. Кальций, выделяемый из природного тела при химическом анализе, всегда содержит медь. Ленард и Клат дают известную предельную цифру для отношения меди и кальция, цифру которая позволяет нам иметь некоторое представление о количестве меди в земной коре в форме рассеяния, вычислить отношение между такой медью и кальцием в литосфере. Очевидно, количество меди, химически от кальция не отделимое и открываемое катодной флуоресценцией, не есть случайное, оно колеблется около некоторой цифры, связанной, очевидно, с физическим состоянием рассеяний. Оно равно $5 \cdot 10^{-4}\%$ по отношению к сернистому кальцию. Нельзя не отметить, что этот способ открытия меди гораздо более чувствителен, чем спектроскопический путь ее нахождения. От сернистого кальция можно перейти к исходному телу, т.е. ко всему тому кальцию, который находится в земной коре. Он всегда содержит следы меди; количество его равно приблизительно 3,25% по весу земной коры. Отсюда следует, что количество меди в земной коре, находящееся в этой форме рассеяния, будет $n \cdot 10^{-5}\%$. Если бы в земной коре другой меди не было, она попала бы в 8 декаду. Это число огромное; чтобы получить представление о том количестве меди, которое на основании работ Клата и Ленарда должно находится в земной коре в форме рассеяний, достаточно указать (см. табл. XII), что оно превышает количество, в каком находится в земной коре ртуть, и ее почти столько же, сколько находится висмута в земной коре по нашим современным знаниям. Следовательно, есть еще одна форма нахождения меди, которая находится в земной коре в тончайшем рассеянии и нами до сих пор не была принята во внимание.

Эти рассеяния элементов до сих пор не обратили на себя внимания и не были отделены от других форм нахождения химических элементов. В 1910 году, когда мне пришлось обратить внимание на это явление, я попробовал дать ему название, может быть, очень неудачное, не вошедшее в употребление. Однако какое-нибудь название ему надо дать, потому что это не изоморфная смесь, а особое сложное физическое явление. Каждый природный

минерал, заключающий элемент в состоянии рассеяния, представляет своеобразную особую смесь, которую надо как-нибудь обозначить. Я ее назвал в 1910 году «микроскоsmической смесью», имея в виду, что здесь мы имеем как бы целый новый мир химических элементов, которые отражают всю прошлую историю этих дел.

Микроскоsmические смеси, содержащие медь, составляют третью форму ювенильного ее нахождения. Из всех этих трех форм непосредственно или через фреатические минералы медь в коре выветривания, в биосфере попадает в вадозные тела, среди которых есть и медные минералы, и минералы, содержащие медь, и рассеяния меди. В течение веков и для медных, ювенильных и вадозных, минеральных тел наблюдается постоянно идущий круговорот: одни переходят в другие и обратно.

Но в коре выветривания медь находится не только в вадозных минералах. Она находится в живом веществе — в организмах. Для нас не вполне ясна общая картина ее истории в живом веществе. Только в последнее время процесс ее истории начинает выясняться. Наблюдения Макена и Демусси, которые были сделаны три года тому назад, показали, что медь первоначально попадает в первую группу автотрофных организмов, в зеленые растения. Уже в форме соединений, в них выработанных, она входит в другие группы структуры живого вещества (табл.) суши. Для морских организмов, по-видимому, наблюдается тот же процесс, хотя он не установлен столь же точно путем наблюдения. Для зеленых растений характерно частое нахождение меди в семенах, в зернах. Нахождение ее в зернах указывает, что медь не является случайным элементом в растении, что она необходима для организма, ибо мы знаем из изучения механизма растений, что в зерне собираются только те элементы, которые безусловно нужны для жизни. В этом отношении природа никаких ошибок не делает. Количество меди в зерне выражается числами порядка $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-30}$ % живого семени, доходит до $n \cdot 10^{-20}$ %.

Зеленые растения выбирают медь из почвы. Макен и Демусси выяснили этот процесс для Франции, Они нашли в почвах в среднем на 1 кг почвы 2 мг меди, т.е. $2 \cdot 10^{-4}$ %. Между тем 1 кг растения, которое выросло на этой почве, содержал около 7 мг меди. Следовательно, медь концентрируется растением из почвы, она ее из нее выбирает. Переход меди из почвы в растение не есть процесс чисто физический, но есть биохимическое явление, растение отыскивает ту медь, которая ему необходима. Количество меди в растениях невелико. К сожалению, имеющиеся у нас данные случайны. В общем для живого зеленого растения оно отвечает $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-40}$ %, причем в редких относительно случаях она собирается в количествах до $n \cdot 10^{-20}$ %. Морские водоросли (ляминарии), по-видимому, ею относительно богаты ($n \cdot 10^{-30}$ %).

В животных организмах она иногда концентрируется. Так, для живых устриц без раковин меди находят до $5 \cdot 10^{-2}$ и даже $2 \cdot 10^{-1}$ %. Даже для богатых водою и скелетом морских организмов количество ее доходит до $n \cdot 10^{-30}$ %. В отдельных частях организмов она концентрируется в значительных количествах, например, в крови морских моллюсков или ракообразных или в «печени» моллюсков (например, для *Sycotypus* до 9,4% Cu в золе). Очень богаты ею обычные садовые улитки — разные виды *Helix*. Джиунти для 350 экземпляров *Helix fisana* нашел в них 156 мг меди и т.п.

Едва ли можно сомневаться, что в морских организмах медь находится во всех без исключения, что она является постоянной составной их частью. Мы имеем данные о ее нахождении, очень многочисленные для моллюсков, для ракообразных разных семейств, в том числе в их яйцах, для Anthozoa, для целентерат, для голотурий, для рыб, например для селедок и сардин, для туникат, морских ежей. Нет данных для морских червей, для которых совершенно нет, к сожалению, вообще никаких аналитических данных. Для земных организмов медь указана для моллюсков, раков, пауков, сколопендр и тысяченожек, дождевых червей, птиц, рыб, млекопитающих, ящериц, насекомых и пр. Ясно, что медь является широко распространенной во всем животном царстве. И в то же время мы не имеем для животных организмов – как и впрочем и для растений – ни одного химического анализа, удовлетворяющего современным научным данным. Количество меди в животных организмах, по-видимому, не меньше $n \cdot 10^{-3}\%$. Животные – единственные организмы, в которых найдены в значительных количествах особые медные соединения. Среди этих медных соединений можно сейчас отличить две группы. С одной стороны, гемоцианины – красящее, связанное с белками, вещество крови моллюсков и ракообразных, бесцветные тела, дающие голубую окраску в присутствии кислорода. В гемоцианинах меди находится 0,3–0,4%.

Этот, заключающий медь, пигмент крови, играющий ту же роль, как и гемоглобин нашей крови, приносящий в организме кислород, встречается у ракообразных, моллюсков, паукообразных. Любопытно, что все до сих пор известные пигменты, являющиеся дериватами белковых тел, заключающие металлы и играющие огромную роль в жизненных процессах, содержат металлы изоморфного ряда магния – Mg (хлорофилл), Fe (гемоглобин и др.), Cu (гемоцианин), Zn, Mn {...}.

Другой тип медных соединений, создаваемых организмом, представляют пигменты другой функции, которые наблюдаются в некоторых окрасках перьев птиц. К сожалению, в этом отношении у нас имеются сейчас почти единичные данные. В перьях птиц медь указана у попугаев и затем очень у характерной группы бананоедов – Turacidae – тропиков, которые питаются бананами. В бананах находятся «следы» меди. Турациды переводят ее в свое оперение, в красный пигмент перьев. В этом красном пигменте туракине собирается до 9% меди. Чрезвычайно характерна дальнейшая история этого пигмента. Он растворим в воде, так что после всякого дождя, попав в воду, эти птицы отдают медный пигмент и затем должны его восстанавливать. Этим путем, или теряя перья, они выделяют в окружающую среду медь. Мы видим здесь то явление, которое обычно наблюдается в организмах; концентрирующееся, собирающееся в них вещество постоянно жизненным вихрем вновь выделяется в окружающую среду.

Итак, мы видим, что из вадозных соединений – почвы – медь попадает в зеленые растения; судьбы ее в них мы не знаем. Из зеленых растений она попадает в животные организмы, частью концентрируясь в животном живом веществе в форме органических медных соединений. В общем, количество этой меди, захваченной жизненным вихрем, исчисляется многими тысячами, вероятно, десятками или сотнями тысяч тонн.

И не безразличен для ее истории вопрос – что делается с этой медью, которая находится в организмах, когда организмы гибнут? Собирается ли она

где-нибудь и в каких формах, или нет? Я не имею, к сожалению, возможности остановиться на этом с достаточной подробностью. Но для того, чтобы дать почувствовать масштаб происходящих процессов, остановлюсь на органических медных рудах или таких, для которых возможно допустить участие живой материи в их образовании.

Давно обратили внимание на своеобразные медные руды, сосредоточенные в мергелях и песчаниках, в осадочных породах. Они резко отличаются от медных руд, связанных с жильными месторождениями или массивными породами по условиям своего нахождения. Они наблюдаются по всему земному шару и сконцентрированы в зависимости, по-видимому, от физико-географических условий палеозойских и мезозойских отложений от каменноугольной эры до юры.

В больших количествах, на площадях в тысячи квадратных километров такие – обычно бедные – медные руды распространены у нас в Екатеринбургской губернии, на значительных пространствах Предуралья – в Уфимской, Пермской, Оренбургской губерниях, в Западной Сибири за Уралом, в степных ее областях, по Сыр-Дарье. Медь собрана в осадках, выделявшихся из мелководных морских бассейнов, заключавших огромные количества органических веществ. Здесь наблюдается очень характерный парагенезис химических элементов; помимо обычных находятся концентрации цинка, свинца, меди, нередко ванадия. Все это элементы, которые очень часто связаны с живым веществом. Происхождение этих образований неясно. Но мы можем утверждать, что связи с массивными породами здесь нет. Нет и никакого отношения к жильным процессам. В некоторых местах, например в Мансфельде около Гарца и в некоторых местностях Америки, в областях этих руд наблюдаются тектонические процессы, выражающиеся в образовании жил, но это позднейшие образования, история которых не связана генетически с медным месторождением этого типа. История этих месторождений начинает разясняться за последние годы. Пользуясь более новыми и точными наблюдениями американских геологов и минералогов и старинными наблюдениями немецких минералогов, которые гораздо более свободны от предвзятых идей, чем большинство новых немецких наблюдений этих явлений, приходится заключить, что мы должны искать для этих руд какой-то особый, новый способ генезиса по сравнению с другими месторождениями меди. На генезис здесь меди существуют два взгляда. Один допускает, что тяжелые металлы – и медь в том числе – проникли в эти породы одновременно с их образованием – сингенетическое образование руд. Другой, что медь принесена в эти бассейны или сконцентрировалась в них позже. И в том, и в другом случае необходимо выяснить источники меди.

Мне кажется, указание на это дает характерные особенности составляющих их минералов: 1) совершенно особенный характер их первичных – невыветрившихся медных соединений и 2) богатство этих отложений измененным органическим веществом, остатками жизни.

Вадозные медные тела этих отложений представляют такую группу тел, которая не вполне подходит к обыкновенным вадозным соединениям меди. Здесь господствуют два тела особого характера, халькозин (β -халькозин) – Cu_2S и закись меди – куприт – Cu_2O . Халькозин в обычной среде вадозных

минералов для меди неустойчив. Он образуется и сохраняется только в присутствии большого количества органических веществ.

Американские ученые (например, Линдгрэн) совершенно правильно указали на характерное нахождение халькозина (медного блеска) в месторождениях этого типа. Любопытно, что для наилучше изученных европейских месторождений – германских – в новых работах указаний на халькозин нет или почти нет. Если же вы обратитесь к старым описаниям или же станете просматривать образцы руд, то легко убедитесь, что халькозин в этих месторождениях есть. Но надо отметить, что это халькозин нередко особый, он находится тут в таком состоянии, в котором его чрезвычайно трудно отличить, он не похож на тот кристаллический халькозин, с которым мы имеем дело в жильных месторождениях. У него нет ясного проявления кристалличности, нет металлического блеска. Он тонко раздроблен, связан и тесно смешан с органическим веществом. Это первичная руда, которая сохраняется только вне доступа воздуха, везде быстро окисляется и переходит в обыкновенные кислородные вадозные соединения меди, карбонаты, закись меди. Возможно и вероятно, что часть закиси меди, по-видимому, первичная. Халькозин этих руд – может быть особая полиморфная разность – β -халькозин – черный порошок, чрезвычайно плотный, так что его очень трудно узнать. Изучая такое месторождение, приходится присматриваться, чтобы убедиться в широком нахождении в нем сернистой меди в совершенно необычной для нее форме.

Такой своеобразный характер этих руд требует особого объяснения, и оно, может быть, найдется в том, что эти руды являются последней стадией разложения содержащих медь морских животных, частью растительных организмов. Этим объясняется и образование сернистых соединений вместо обычных для меди вадозных кислородных тел, и обилие в них органического вещества.

Органогенный характер этих руд указывался не раз раньше, а на значение организмов как источника меди в этих месторождениях еще недавно указывал профессор Я.В. Самойлов [1870–1925], но обычно нахождение меди (и других металлов) в организмах не принимается во внимание. Под этим влиянием выдвинулась вторая гипотеза, которая рассматривает эти месторождения как эпигенетические, т.е. такие, в которых металлические части внесены позже. Допускают, что медь находится в детрите, который в виде более или менее тонкой пыли при разрушении огромных масс континентальных пород, заключавших обычные минералы меди, собирался в эти бассейны. Надо сказать, что судя по тому, что мы знаем в истории медных соединений, чрезвычайно трудно представить себе, чтобы медные соединения долгое время сохранялись в подобного рода детритовых породах без разрушения, чтобы они не перешли в кислородные соединения, очень мягкие, легко переходящие в растворы. Следовательно, едва ли они могли сохраниться при разрушении континентальных масс.

Эта теория не объясняет точно также ни своеобразный парагенезис металлов этого типа месторождений меди, ни особый характер руды (β -халькозин), ни нахождение в них огромного количества органических соединений.

Я оставляю в стороне другие попытки объяснить эти загадочные месторождения, ибо они все предполагают особенные, исключительные явления (вроде проникновения в водные бассейны медных солей). А между тем

широкое распространение этих месторождений, их всегдашняя связь с мелководными морскими или солоноватыми бассейнами, богатыми жизнью, с одинаковыми физико-географическими условиями ясно указывают, что они связаны не с особенными, а с обычными процессами биосферы.

В этих рудах мы имеем дело с органогенными рудами. Халькозин, для них характерный – β -халькозин, – является органогенным минералом, подобно нефти, каменному углю, янтарю, фосфориту, кальциту, опалу, марказиту, пириту и т.д. В виде него собирается медь, захваченная организмами – сперва хлорофилльным автотрофным живым веществом – в тех случаях, когда условия разрушения организмов не дают легко растворимых соединений меди.

Но этот халькозин устойчив только до тех пор, пока он находится в восстановительной среде – в среде, богатой легко изменяющимися органическими веществами. В биосфере он рано ли, поздно ли перейдет в обычные для меди вадозные – кислородные – минералы. А эти последние в течение долгих геологических периодов дадут начало тем ювенильным формам нахождения меди, о которых я говорил в этой лекции.

В долгой смене веков, геологического времени, этот процесс повторялся – в неизменном круговороте – бесчисленное число раз. Будет повторяться и впредь. Но всегда при его повторении закономерно входит в него живое вещество, создавая захваченной им космической энергией Солнца особые соединения меди, неустойчивые, т.е. химически активные, когда они выйдут из живого вещества. Подобно каменному углю и эти соединения меди несут в себе энергию Солнца, переданную им живым веществом.

Эта роль живого вещества в истории меди не случайна, как не случайна она и в истории других химических элементов в земной коре, нами рассмотренных, всех химических элементов. Живое вещество есть часть сложного химического механизма нашей планеты. Его геохимическое значение мы только что начинаем сейчас понимать и его изучение с этой точки зрения должно открыть нам многое новое и неожиданное в картине мироздания.

Я хотел бы, чтобы эти мои лекции вам дали это почувствовать.

О ГЕОХИМИИ ВОДЫ И ГАЗОВ

ОПЫТ ГИДРОХИМИИ И ГЕОХИМИИ ВОД ЗЕМЛИ (незаконченное введение к предполагавшемуся второму изданию “Истории природных вод”)

От автора

По своему возрасту автор должен заканчивать начатые им работы, не может откладывать их на долгие годы.

Он поэтому не может довести до конца начатую им минералогию природных вод – первую попытку этого рода – в задуманном раньше охвате. Она должна была входить как часть, составляя *второй том его* «Истории минералов земной коры».

Первый том «Истории минералов», посвященный самородным элементам, вышел в 1925–1927 гг. Только первая часть второго тома – «История природных вод» – вышла в свет; она печаталась пять лет (1931–1936).

Вторая часть должна была заключать геохимию природных вод и их историю в геологической структуре нашей планеты в течение геологического времени. Но сейчас для автора ясно, что работа не может быть им в таком виде закончена.

Учитывая, однако, что главная часть книги – химическая и геохимическая – им в значительной мере закончена и много сделано для переиздания переработанной первой части истории земных вод, автор решается переработать ее и всю химическую часть второго тома как самостоятельную книгу, потребность в которой ему кажется несомненной.

Автору кажется, что в таком виде, как «Опыт геохимии и гидрохимии природных вод», книга представляет законченное целое и дает основное содержание минералогии природных вод, поскольку это можно сделать в настоящее время.

По существу, минералогия природных вод есть *их химия*, так как минералогия в отличие от геохимии (истории земных атомов) изучает природные *химические соединения* – природные *молекулы и монокристаллы* и связанные с их природным образованием химические земные процессы. Химия природных вод есть основная ведущая часть их минералогии.

Моя книга была задумана как *первая попытка* дать минералогию природных вод. Я не знаю в литературе другого такого начинания. Мне кажется, она

сохраняет это свое значение и в том виде, в каком я в состоянии дать ее в этой новой переработке.

Это связано с особым положением и особым физическим и химическим характером воды на нашей планете.

Прежде всего оно связано с тем особым господствующим значением, какое имеют *жидкие, твердые и газообразные минералы воды* на нашей планете. Ничего подобного нет для других минералов, ее составляющих. Отдаленную – очень отдаленную – аналогию представляют для жидких и газообразных форм воды углеводороды нашей планеты, а для льдов некоторые монокристаллические породы, например, перидотиты.

Одно это резко отличает минералогию вод от минералогии других химических соединений и исторически объясняет то малое внимание, которое уделяли ей минералоги.

Это особенность еще более выступает на первое место благодаря атомному составу воды, преобладанию и роли водородных и кислородных атомов (из которых она состоит) в массе земной коры, а может быть, и в главной массе планеты. Это преобладание не возбуждает сомнений для верхних земных оболочек, т.е. тех частей планеты, которые нам научно в наибольшей мере доступны. О внутренних частях планеты, где – все указывает – воды отсутствуют, мы пока можем в лучшем случае строить только научные гипотезы. Несомненно, внутренние части нашей планеты резко иные от нам точно известных. Методика их научного изучения резко отлична и выходит за пределы минералогии.

Во всем нашем знании планеты мы совершенно неизбежно исходим в описательном естествознании, частью которого является минералогия, от изучения окружающей нас среды – биосферы – области жизни.

Оторваться от нее мы не в силах, и научная работа вне связи с ней не может быть построена. Мы сами, по-видимому, являемся закономерной функцией биосферы. К тому же биосфера есть характерная для нашей планеты *водная оболочка*, и в нас самих, во всем живом – вода играет по составу наибольшую ведущую роль.

Вода, как мы увидим, проникает всю биосферу, в биосфере нет вещества ее лишенного, и ясно, что такое явление характерно, по крайней мере, на два-три десятка километров вниз от земной поверхности.

Благодаря этому область изучения природных вод является общей задачей геологии и минералогии.

Но химическая ее часть прежде всего является объектом минералогии.

Выделенная как отдельная самостоятельная часть минералогии воды – как *опыт гидрохимии и геохимии природных вод* – эта книга охватывает самостоятельную законченную область исследования, область минералогии прежде всего. В настоящий момент наших знаний более геологическая ее часть – *история природных вод в ходе геологического времени* – так мало разработана, так мало собрано еще для нее точных фактов, что введение ее в изложение не изменит основной картины наших современных знаний.

Но это только указывает на недостаточность наших знаний – в действительности процесс изменения во времени водного режима планеты даже в доступных отрывочных данных является основным для понимания этой области геологических наук. Я постараюсь в конце книги дать понятие о состо-

янии наших знаний и о значении этой проблемы. Я коснусь в моей книге этих проблем, сколько возможно, не выдвигая их, однако, на равное с геохимией и гидрохимией место.

Несомненно при этом на всем изложении неблагоприятно отразится то, что книга была задумана в другом, большем масштабе, но коренным образом переделать ее для меня невозможно.

Я предпочел дать что могу и что мне посильно.

Мне кажется, и в таком виде книга нужна и полезна и может обратить внимание не только натуралистов, но и всех мыслящих людей на запущенную область проблем глубокого значения, требующую систематической, организованной, научной работы – в научном идеале *мировой организации*, какой, по существу своему, всегда выявляется научная работа.

Москва. Апрель 1939

1. Вводные замечания

Несколько исторических замечаний о современном состоянии описательного естествознания, минералогии в частности. Научный атомизм. Понятие о воде в логике. Система природы и естественная классификация – химическая – в минералогии. Одни и те же минералы в ходе геологического времени. Монокристалл и молекула. Определенные химические соединения и растворы, рассеянные атомы, ионизированные атомы, молекулы и монокристаллы. Монокристаллы и кристаллические структуры. Рассеянные элементы в природных телах (микроскопические смеси). Физически агрегатные состояния химических соединений химически различны, т.е. жидкая вода, ее пары и льды химически различны.

1. В основе научной работы в минералогии лежит стремление к построению естественной системы природных тел. Это самая глубокая эмпирическая основа всего описательного естествознания, минералогии в том числе.

Прежде чем было обобщено и понято значение так производимой научной работы – и была установлена и логически освоена методика такой работы – работа над указанной проблематикой шла столетиями и тысячелетиями стихийно, подготавливаясь в культурных центрах Средиземноморья сотнями поколений.

По-видимому, огромна была в синтезе и в логическом освоении этой проблематики роль двух мыслителей, современников в кругу древней эллинской культуры – Демокрита (420–370 до н.э.) и Аристотеля (384–321 до н.э.), из которых роль младшего нам более ясна, но едва ли можно сейчас сомневаться в историческом значении Демокрита.

Если мы подойдем сознательно к тем новейшим научным проблемам – в том числе и к основным проблемам этой книги – какие вскрываются перед нами в современном естествознании, к тому великому научному движению, которое характеризует переживаемый XX век, мы неизбежно подойдем к тем основным, нерешенным, полузабытым проблемам, которых коснулась, которые вскрыла творческая мысль эпохи первого выявления... научного знания.

Демокрит и Аристотель выступают перед нами при этом из тьмы веков, с работой их мысли мы неизбежно связываемся.

Их мысль может – к чему не привык натуралист XX в. – представлять для его работы реальный интерес даже для повседневной его научной работы, хотя она отдалена от настоящего дня больше, чем за 2300 лет, и хотя она нам

доступна большей частью только в обрывках. Это характерная черта в том историческом моменте научной мысли, который мы переживаем.

И как раз тот научный сдвиг, который переживает ученый XX в., имеет в прошлом наибольшую аналогию как раз с эпохой создания древнеэллинской научной мысли – 2500–2300 лет тому назад.

Я имею в виду, говоря это, аналогию в быстроте коренного изменения основных, веками сложившихся, господствующих научных представлений об окружающей нас природе – в замене их новыми, тогда и теперь.

Глубина изменений в научном понимании об окружающем – глубина роста и величина успехов научного знания в XX в., не может отрицаться никем, даже теми людьми, которые сейчас говорят, видя бедствия жизни, об упадке культуры нашей эпохи, чуть ли не о возвращении к варварству.

Новый, все растущий «взрыв» научного творчества есть реальный факт нашей жизни, последствия которого мы не достаточно учитываем¹. Этот рост научной творческой мысли больше, чем социальное явление – это есть создание в биосфере новой силы геологического значения, превращающей биосферу в новое состояние – в *ноосферу*². Это стихийное движение не может быть уничтожено, повернуто вспять случайностями человеческой истории.

Оно подготовлялось всей палеонтологической историей человека (и человеческой мысли) – миллионами лет, с остановками, но без движения вспять. Такие процессы не могут быть прерваны или по существу изменены ходом человеческой истории, ее «случайностями».

2. Характернейшей чертой нового научного нашего миропредставления является утверждение *научного атомизма* в научном понимании реальности.

Еще до сих пор не учитывается – в философских рассуждениях в особенности – то новое коренное изменение научных представлений, которое этим путем все глубже вносится в понимание окружающего в XX в.

Для нас атомы – и другие дисперсные тела, их аналоги – являются реальными природными телами, столь же реальными, как любой минерал, живой организм или другое проявление биосферы – окружающей нас природы.

Они вошли как таковые в научную работу с конца XVIII – начала XIX в., но их значение стало ясным с открытием радиоактивности в конце XIX в., и они были изучены и методика их исследования выработана в XX в. С каждым днем, можно сказать, их значение все более и более увеличивается, и новое научное понимание окружающего все глубже связывается с этими проникающими и строящими материальную среду, дисперсными основами мироздания. Это не только инертные материальные тела определенного строения – это центры своеобразных и различных форм действенной, все созидающей энергии.

Бесконечная и бездонная область новых явлений и новых природных тел вскрылась перед нами в XX столетии, и непрерывно вскрывается новое и неожиданное.

Корни этих представлений идут в эпоху эллинской культуры – к тому же Демокриту из Абдеры и его учителю – одним поколением раньше – Левкиппу (от которого остались отрывки фраз и преданий)³.

Они дали нам – очень правда упрощенные – идеи атомистического представления о мире в основной философской концепции, которые характеризуют

ют и всецело все глубже проникают в науку XX в. Мы впервые переживаем век *научного атомизма*.

Реальное значение атомов в картине мира было ими уловлено, правда, кроме основного принципа мы не находим ничего общего между научным атомизмом XX столетия и философским, построенным Демокритом 2200 лет раньше.

Но они генетически связаны.

Реально – исторически – можно точно это проследить и установить – однако через сохранившиеся произведения древних (из которых наиболее глубоко охватывала картину природы поэма Лукреция Кара – 95–55 или 51 до н.э.)⁴, что идеи Демокрита повлияли на философскую и физическую мысль в XVI–XVII столетиях, на построения и научные искания химиков и кристаллографов XVIII–XIX вв. и затем привели к конкретной научной атомистике, охватившей научную мысль XX в.

3. В другой области минералогии нам приходится сейчас считаться с тем же самым мыслителем древности – Демокритом – и *возрождать* намеченные им пути.

Здесь мы далеки от твердой почвы научного атомизма. Я говорю об основных принципах описательного естествознания – о его логике.

Все основные вопросы систематики природных тел и явлений – и минералогии в том числе – с этим связаны. Логика ее не углубила и не проанализировала. Логика описательного естествознания, можно сказать, нет. К сожалению, это еще недостаточно создается.

В логике естествознания нам приходится реально возвращаться к основным обобщениям, не дошедших до нас сочинений того же Демокрита, из них исходить и отходить от обобщений Аристотеля, которые в конце концов вошли во все системы современной логики, лежат в ее основе.

В первом приближении основное отличие логических построений этих двух великих научных мыслителей, самостоятельно расширявших и научно сводивших знание своего времени, различие этих разных точек зрения может быть выражено так, что Демокрит не отделял *понятия* о предмете от самого *предмета*. Он говорил, в сущности, о *понятии* – *предмете*, тогда как Аристотель говорил о *понятии*, *идее*⁵.

Предмет в описательном естествознании есть природный объект – *природное* или *естественное тело*, в данном случае образованный земными процессами минерал.

Крушение в ходе истории мысли логики Демокрита было для описательного естествознания тормозом в его развитии; но это становится нам ясным только теперь, обычно не обращает на себя внимания.

4. Можно просто и ясно понять это различие, если перейти к конкретным случаям.

Понятие – это слово, обозначающее предмет – в данном случае естественное тело или естественное явление.

Выдвинув в логике слово – *понятие* как единственное и основное содержание мышления, упростив и обобщив процессы, Аристотель создал мощное, но одностороннее орудие научной мысли.

Но фактически в естествознании – и в опытном, и в наблюдательном – натуралист никогда не идет только этим путем. Это будет ясно, если мы охва-

тим не данный исторический *момент*, а возьмем научную работу в длительности исторического времени.

Для данного исторического момента различие между этими точками зрения скрывается, так как логические законы понятий неизменны.

Но в ходе времени оно сказывается чрезвычайно ярко, так как успехи научного знания в ходе времени выявляются очень резко, не меняя *слова* – *понятия*, но глубоко меняя его содержание.

Очень ясно это сказывается на понятии *воды*, которая служит предметом нашего изучения в этой книге.

Очевидно, до конца XVIII в., когда выяснился химический состав воды, представление натуралистов о воде было совсем иное, чем теперь; оно с тех пор непрерывно меняется и за ним, конечно, может следить только ученый, больше того, только специалист.

В логике точность определения понятия является основным условием научной работы. Для научного понятия воды она исторически резко менялась и меняется.

Диапазон изменений был огромный и имеет тысячелетнюю историю.

Понятие воды есть понятие динамическое, а не статическое. Оно и сейчас не является точно до конца охватываемым логической мыслью. Еще много впереди будет неожиданного.

Изменение в понятии воды в конце XVIII в. было исключительно коренное. Было установлено, что вода есть определенное химическое соединение и точно выяснен ее состав – в чистом ее виде. Современная ее формула – H_2O^6 .

5. В истории химии и философии мы можем проследить в тысячелетней длительности самые различные ее понимания.

Веками господствовало мнение, что вода является одной из *сущностей всякого* природного тела. Это путем опыта и наблюдения пытались доказать точные экспериментаторы – химики нового времени. Так, опираясь на опыт и на наблюдение, могли это доказывать такие крупнейшие натуралисты – мыслители XVII в., как Ж.В. Гельмонт (1578–1644) и Р. Бойль (1627–1691), на работы которых опирались великие химики XVIII в., резко изменившие позже все наши представления о воде.

Эти представления, долго складывавшиеся, основывались на двух природных явлениях. С одной стороны, это был реальный факт нахождения воды *во всех без исключения природных телах биосферы*. Мы увидим ниже общее значение этого явления и этого правильного, но неправильно объясненного эмпирического обобщения.

Оно резко выражено для живых организмов, содержавших всегда от 5–6 до 99,5 и больше – H_2O , в весовых процентах. Но не менее резко оно для всего вещества биосферы – здесь причина геохимическая и связана с существованием в биосфере *единого биосферного водного равновесия*.

Но наряду с такими представлениями о воде, химический состав которой был тогда неизвестен и когда понятие о *водном растворе*, или *отличном от воды теле* не существовало, в воде видели проявление *флюида* – жидкости.

Это было то время, когда понятие о непрерывной – *протяженной* – *среде* казалось более понятным и вероятным, чем понятие об атомном строении материальной среды. Современник Ван-Гельмонта и Бойля – Гассенди впервые

вновь возродил философское представление древних атомистов Эпикура и Лукреция и ввел его не только в философию, но и в физическую мысль.

Резко и коренным образом изменилось представление о воде, когда в 1781–1783 гг. была получена синтетически из водорода и кислорода химически чистая вода независимо друг от друга в Париже и в Великобритании Лавуазье, Уоттом и Кавендишем. Этому соединению придавали неатомную формулу HO , и только в начале XIX в. она приняла наш обычный атомный вид H_2O . Эта атомная формула – факт, что вода состоит из атомов водорода и кислорода в отношении двух к одному, – окончательно вошла в научную мысль, когда школа М. Бертелло после долгой борьбы в конце прошлого века сдала свои позиции.

Резкое новое изменение произошло в 1932 г., когда Уошборн и Юрэй⁷ получили тяжелый водород и приготовили тяжелую воду. Хотя изотопы были открыты в 1911 г., научная мысль не считалась с возможностью их приложения к воде и новое представление о воде, эмпирически достигнутое 150 лет после ее синтеза, явилось совершенно неожиданным и непредвиденным. Мы можем ждать здесь еще дальнейших больших изменений.

Вода натуралиста конца XVII – начала XVIII в., например Бойля (или Ньютона), резко отлична от представления передового натуралиста конца века (напр., Лавуазье), а это последнее, в свою очередь, от того представления, которое мы сейчас имеем.

Представление о природной воде химика Д.И. Менделеева резко изменилось в 30-х годах XIX столетия в связи с открытием изотопных, колеблющихся по составу, ее компонентов, о которых подозревали еще немного лет тому назад.

Естествоиспытатель немедленно учитывает и делает нужные выводы из такого изменения понятия воды, за ним не может следовать современный философ и логик, так как объекты их исследования разные: относительно быстро меняющиеся *понятия – предметы*, с одной стороны, и веками неподвижные *понятия – слова*, с другой.

6. Конечно, натуралист должен считаться с таким состоянием логики и близких к ней философских построений.

Это не проходит бесследно и не является безразличным для его выводов, если он при этом не вводит коренных поправок.

К сожалению, логическая и философская переработка методологии и системы описательного естествознания, которая должна была бы это учитывать, не проделана. Пока это положение не учтено философами, с которыми сейчас неразрывно (и по существу правильно) связана логика, натуралист должен критически и осторожно относиться к вхождению в его работу при таком состоянии философии, философских указаний.

Натуралист должен учитывать и помнить, что он не в состоянии при таком положении дела знать, насколько эти указания отвечают действительности.

Философские построения основываются на *понятии – слове*, а не на *понятии – предмете*. При современном быстром углублении знания они являются недостаточно точными и в большинстве случаев могут быть оставлены натуралистом без внимания без вреда для его работы.

7. Система природы, реальным выражением которой является в естествознании (в данном случае в минералогии) классификация естественных тел (в данном случае *минералов*), создавалась и создается эмпирически – стихийно.

Она стремится выразиться в форме *естественной классификации*.

Теоретически естественная классификация, когда она прочно входит в жизнь (например, в системе животных и растений), представляет из себя, в сущности, *эмпирическое обобщение*⁸ и ее основой являются – без всяких гипотез – эмпирические факты, методологически точно установленные и выбранные на основании некоторых больших основных принципов, не противоречащих точно установленным научным фактам и настолько широких, что они охватывают *все без исключения тела*, научная классификация которых нами строится.

Для живых естественных тел – для живых организмов – такими принципами являются морфологически-физиологические признаки, освещенные принципами единства однородного строения для всех организмов и принципом эволюции и пластичности организмов – генетического единства всего живого.

Для минералов нет явления, аналогичного эволюционному процессу, – пластичности минералов в ходе времени.

Начиная с древнейшего архея вплоть до нынешнего дня, мы наблюдаем *одни и те же* минералы, ничем почти не отличимые от архейских.

Впрочем, мы должны внести две поправки, не меняющие сути дела.

Во-первых, в биосфере создаются многие сотни минералов процессами жизни – *биогенные минералы*, и они отражают в себе, в своем составе и в своем морфологическом строении, эволюционный процесс – старые и новые формы организмов.

В ходе геологического времени можно, очевидно, далеко в глубь прошлого, может быть всегда, проследить проявление такого их происхождения.

Этим путем можно установить в метаморфических породах древнейшего катархея несомненные указания, к сожалению недостаточно изученные с этой точки зрения и недостаточно учтенные, об их биогенном происхождении. Можно ясно видеть при этом, что эта древнейшая жизнь была отличной от современной⁹.

Эволюционный процесс изменения живых организмов уже проявлялся в это время.

Мы должны говорить, упоминая об архее, – не об *азойных* слоях земной коры, а об *археозойных*: не о безжизненных слоях земной коры, а о слоях с древней жизнью.

В геологии¹⁰ живое вещество является столь же «вечным», как и минерал.

Прав Д. Гёттон, говоря¹¹, что «в геологии мы не видим ни начала, ни конца».

Во-вторых, мы увидим в дальнейшем, что природные воды биосферы, т.е. подавляющее количество нам известных вод, являются телами *биокосными*^{11а}, т.е. состоят из *живого вещества* и воды или водных растворов. Эволюционный процесс живых существ должен на них отражаться. Воды, наполненные современной жизнью, отличны от палеозойских и других древних

вод, но при современном состоянии науки мы можем только учитывать этот факт, но не исследовать его с достаточной точностью. Общие процессы воздействия жизни при этом явно не нарушаются.

8. В минералогии, в системах минералов, в их *классификации*, мы должны идти глубже эволюционного процесса, который для них слабо и своеобразно проявляется. Основной классификации для нее должен являться материальный субстрат – вещество планеты, – которое неизбежно, по существу, должно проявляться и в телах организмов, пластичность которых выражается в эволюционном процессе.

Этой пластичности во времени нет для минералов в масштабе, сравнимом с живыми существами.

Минералы архея и минералы современные, в подавляющей части связанных с ними свойств и явлений, идентичны.

Мы имеем здесь дело с резко иными, резко принципиально отличными основными положениями по сравнению с теми, которые мы кладем в основу естественной классификации живых организмов.

Мы неизбежно должны для их классификации обратиться к самым основным элементам материального субстрата, который мы в минералогии изучаем – к *атомам* – к их изотопным смесям, т.е. к *химическим элементам*.

Естественная классификация будет, следовательно, *классификацией химической*.

Неизбежность *химической классификации* до сих пор не понята в минералогии даже в такой степени, как это понята для *эволюции живых организмов* в естественной классификации животных и растений – зоологии и ботанике.

Это понимание не вошло окончательно в сознание минералогов, хотя уже более 100 лет тому назад И. Берцелиус (1779–1848) доказал возможность распространить его на самую большую группу минералов – на силикаты, – доказав, что кремнезем является кислотным ангидридом.

Сейчас едва ли можно принципиально возражать против химической классификации минералов. Но фактически необходимая критическая работа не проделана, и значение этой работы не сознается.

Научная работа в этой области замерла и частично совсем не была сделана. Современное состояние неорганической химии не отражается в нужной мере в классификации минералов, большинство которых принадлежат к неорганическим соединениям.

Отчасти это связано с тем, что стереохимическая структура неорганических соединений за исключением некоторых частных случаев (например, комплексов Co, Ni, Pt, Pd; Rh и др.) менее обращает на себя внимание химиков, чем также выраженное строение органических соединений. Лишь за последние годы в нашем столетии пространственные кристаллохимические формулы, благодаря рентгенометрии доставили большой материал. К сожалению, он до сих пор не охвачен и не проверен в достаточной степени критической химической мыслью [наукой] и не согласован с данными неорганической химии и химической минералогии.

Работа физика и химика, с одной стороны, и минералога – с другой, идет здесь независимо.

Немало этому способствует и то, что теоретическая химическая мысль в течение последнего столетия отстала от того колоссального фактиче-

го материала, который благодаря практическим заданиям жизни и структуры нашей высшей школы неуклонно бурно растет и не успевает научно обрабатываться. Он только распределяется – каталогизируется в той или иной форме – с единственной целью помочь исследователю разобраться в массе новых фактов и удобно найти нужную справку.

9. Теоретически обоснованная научная классификация искусственных химических соединений отсутствует.

При огромных успехах химии эта проблема сейчас – с конца XIX столетия – не захватывает химическую мысль и отошла на второй план.

Надо ждать новых крупных открытий, а пока каталогизировать бесчисленные новые синтезы в ожидании нового, научного, обобщающего творчества. Химик может это делать без вреда для текущей работы. Минералог находится сейчас в другом положении. Он ждать не может.

Дело в том, что число химических соединений, подлежащих изучению для химика, безгранично, для минералога оно *резко ограничено*.

Из бесчисленных количеств возможных соединений *минералами* являются относительно немногие.

Эти немногие должны быть поставлены в определенную *естественную систему*. Ибо эта система отвечает *реальному факту* – природному явлению – образованию в доступных нам пределах *земной коры* (т.е. в так называемых термодинамических геологических оболочках) и *геосферах определенных немногих* из бесчисленного количества *множества возможных* химических соединений.

Соединения эти определяются термодинамическими оболочками земной коры – их параметрами, с одной стороны, и атомным составом нашей планеты – количественными между ними (по массе или по атомам) соотношениями.

Совершенно ясно, что и состав и характер планетных термодинамических оболочек, и число и характер образующихся в них минералов – не случаен, а закономерен.

Точная классификация минералов является, таким образом, основной научной проблемой всей научной работы в минералогии.

В химии вопрос о классификации играет второстепенную роль, ибо количество возможных химических соединений практически бесконечно. Для химии важно распределить их так, чтобы можно их найти при справках, легко в них ориентироваться. Естественная классификация в химии сводится к таблице Менделеева, к ее анализу и к учению о химических функциях.

Периодическая система элементов в своем быстро растущем анализе дает нам глубокое представление о возможных химических соединениях – монокристаллах и молекулах – в связи со свойством не только «ядра» атомов, но и их «оболочек». При этом вскрывается огромное значение термодинамических оболочек среды, в которой идут реакции. Здесь мы находимся еще в начале нашей работы, но путь ясен.

Гораздо хуже обстоит вопрос о химических функциях. Периодическая система построена Менделеевым в связи с понятием *окислов* (кислородных соединений) и соответственно им отвечающих соединений галоидов, но *недокиси* и *перекиси* им были сознательно оставлены в стороне. Точно так же оставлены в стороне соединения и некоторых других химических функций.

Для недоокисей (мало научно до сих пор изученных) и перекисей вопрос об их охвате менделеевской таблицей как будто ясен. Вероятно к ней приведут и все другие химические функции, если, исходя из них, мы будем ее строить.

10. Периодическая таблица элементов, по-видимому, сохранит свое значение для будущей естественной классификации всех молекул и монокристаллов химии.

Но она не может играть такой роли в естественной классификации *минералов*, – земных молекул и монокристаллов. Здесь в классификации на первое место выступает вопрос: отчего из биллионов и больше возможных молекул и монокристаллов на нашей планете могут существовать только немногие тысячи?

Очень возможно, что здесь мы наблюдаем явления более глубокие, чем мы это сейчас думаем. Ибо удивительным образом значительное число соединений и молекул метеоритов (главным образом, галактического происхождения) совпадает с телами нашей планеты, а космохимия указывает на существование молекул, которые начинают вскрываться в газообразных массах стратосферы и ионосферы Земли.

Вероятно, причина этого космического и теллурического явления лежит в устойчивости атомных структур, что недавно подчеркнул В. Брэгг¹² и в относительной немногочисленности таких их комбинаций в термодинамических оболочках планеты и Космоса.

Как бы то ни было, сейчас не может быть споров, что в основе своей *минералогическая классификация* может быть *химической*.

11. Мне кажется, сейчас едва ли можно против этого спорить, как нельзя спорить против эволюционной систематики живых организмов, ибо сейчас никто не сомневается, что в минералогии минералами являются химические соединения в отличие от геохимии, которая изучает земные химические элементы (атомы и изотопные смеси, из которых химическими земными процессами создаются земные минералы).

Никто сейчас не возражает и против того, что чистыми химическими соединениями являются только *кристаллы* и *молекулы*. Между монокристаллами и молекулами нет никакого основного различия в их структуре.

Представление о тождественности молекул и монокристаллов логически явно вытекает из теоретических представлений, геометрически разработанных Е.С. Федоровым (1853–1919) и Шёнфлисом (1853–1928) в конце XIX столетия. Оно было почти одновременно введено в науку в XX столетии П. Гротом (1843–1927) и Л. Зонке (1842–1897), из которых второй раньше всех вступил на этот путь научного искания.

Как важно сейчас то, что при *тождественности химических и кристалло-химических формул* отпадает коренное, казалось, различие между *морфологическими классификациями минералогов* и *химическими классификациями их же и химиков*. Они сливаются, когда мы доходим до атомов.

Можно оставить поэтому сейчас в стороне все попытки построить минералогическую классификацию на ином – не химическом – базисе.

Мы можем сейчас рассматривать вывод о тождественности монокристалла и молекул как охваченное научной теорией *одно из величайших эмпиричес-*

ких обобщений последнего времени, на которое мы можем спокойно опираться и следствия из которого до сих пор не все выведены и осознаны.

Теоретические основы этого обобщения так глубоки и бесспорны, что можно спокойно на них опираться, хотя они еще не вошли в общее в науке сознание и не охватили целиком текущую научную работу.

Я буду, не боясь ошибиться, во всем дальнейшем из них исходить.

Отсюда, между прочим, следует (это имеет огромное значение в минералогии и в системе ее тел), что химические и кристаллические силы идентичны, что рентгенометрические формулы, выведенные кристаллохимией из изучения кристаллов, должны совпадать с пространственными формулами, выведенными стереохимией из изучения химических процессов.

Различия между монокристаллами и молекулами эмпирически резко являются в размерах, какие могут иметь молекулы и монокристаллы.

На эти явления очень мало обращают внимания, но, в действительности, всякий натуралист знает, что размеры природных тел являются основным их признаком¹³.

Они характеризуют тела более ярко, чем какие-нибудь другие их свойства. Градация размеров природных объектов закономерна и просто делает «понятным» нам Космос от Галактических островов до электрона...

Мельчайший однородный монокристалл, который наблюдался, не превышает порядка длины 10^{-5} см. Самая большая молекула не превышает порядка 10^{-7} см. Самая меньшая может быть порядка 10^{-7} см (возможны 10^{-9} см, например для H_2 ?).

Между мельчайшими монокристаллами и величайшей молекулой есть ясный, не заполненный материальным естественным телом, *перерыв*.

Есть предел мельчайшей молекуле. Ею может быть единичный атом, порядок которого не выходит за 10^{-8} см, даже для самого тяжелого атома. Размеры расстояний между центрами атомов в молекуле и монокристалле, будем ли мы их выражать в ионных радиусах или, что правильнее, как установил И.И. Заславский¹⁴, в размерах молекулярных (resp. атомных) объемов, не выходят за ту же величину. Это справедливо для самых легких атомов водорода и для самых тяжелых урана первого.

В связи с размерами молекул и монокристаллов меняется их химическая активность. Она увеличивается с уменьшением размеров.

На разнородной границе между молекулой и монокристаллом и ее окружением выступают на первый план мощные атомные «поверхностные» силы.

13. Минералы определяются химическими формулами, которые отвечают *определенным химическим соединениям* или же *растворам*, т.е. таким химическим соединениям, которые мы можем выразить стехиометрически, только представив их как смесь – системы определенных стехиометрических разных соединений.

Огромное большинство минералов – твердых и жидких – являются твердыми растворами, которые для *кристаллов* называются изоморфными смесями.

В однородной *жидкости* – например в химически чистой воде – свободные молекулы и их комплексы выступают на первое место. Дозволительно их рассматривать как «обломки монокристаллов».

В химически чистой твердой воде – во льде – мы можем различить два разных химических состояния: во-первых, обычно *зернистую смесь из монокристаллов*, величина которых в пределе не доходит до величины молекулы данного соединения, но может к ее величине приближаться (другого порядка); во-вторых, лед может состоять из одного кристалла – *монокристалла*.

Монокристалл может рассматриваться как однородное *кристаллическое пространство*¹⁵.

14. Минералы воды встречаются в жидком и в *газообразном* состоянии – воды и пары, в форме подвижных комплексов молекул; в *твердом состоянии* – льды, в форме зернистых структур и монокристаллов (снежинки, снег и зернистые структуры льда).

Но в природе есть еще форма их нахождения, значение которой не должно упускать из вида – рассеянные отдельные ее молекулы, свободные ионы, атомы, несущие электрический заряд, – например, *рассеянные ионы вод* атмосферы, проявление которых более мощно, чем всех других ее форм, согласно указанному основному признаку – минимальным размерам, может быть, достигающим до 10^7 см.

Эти ионы играют большую роль в стратосфере и в ионосфере. Здесь они определяют в значительной мере *электрическое поле планеты*.

Но есть обстоятельства, которые заставляют думать, что аналогичного состояния пары, *горячие газы* воды играют важную роль в вулканических извержениях, и особенно в газовых пневматолитических процессах глубин земной коры. Едва ли можно сомневаться в том, что они являются *ионизированными*, т.е. несут – по нашим современным представлениям – электрические заряды.

Ионизированными могут быть и жидкие капли, газовые частицы воды и ее монокристаллы.

15. В растворах – жидких, газообразных (т.е. газовых смесях) и твердых (изоморфных смесях) я буду, согласно общим принципам систематики минералов, считать минералом, принадлежащим к *классу земных вод*, только те, в которых вода H_2O преобладает по весу.

В систематике минералов вообще для их характеристики указывают только это преобладающее соединение – *растворитель*.

Растворитель для *льда*, твердого состояния земных вод, по-видимому, практически химически – чистый монокристалл (кристаллическое пространство, отвечающее формуле H_2O).

Но здесь мы встречаемся с тем осложнением, что мы в минералогии должны учитывать не только физически и химически однородные продукты химических реакций, но и закономерные неоднородные смеси – *физические смеси*, так как природные химические реакции очень сложны и в их результате получают неоднородные продукты, закономерные структуры, которые, как естественные тела, не могут быть отделяемы от минералов.

Так как для природной воды эти явления не играют основной роли, в массе минералов отходят на второй план, я не буду здесь на них останавливаться и коснусь этого вопроса, когда подойду к рассмотрению земных льдов.

16. Нельзя забывать, что химически чистых продуктов природных реакций мы не знаем.

Все вещество земной коры и все формы природных тел проникнуты всеми или почти всеми химическими элементами – являются *микrokосмической смесью*¹⁶. Для подвижных паров и жидкостей это особенно ярко проявляется.

Капля морской воды есть типичный яркий пример такой структуры. Она содержит десятки химических элементов.

Способность проникновения химических элементов – атомов различного строения и образования микrokосмических смесей, связано с явлением огромного размаха, причина которого не вполне ясна, но явление все более вырисовывается в своем значении, и мы подходим к пониманию его генезиса.

Я обратил внимание на это явление в 1909 г. в речи на заседании съезда русских естествоиспытателей и врачей в Москве и позже возвращался к его рассмотрению не раз. Тогда никакой причины этого явления нельзя было выдвинуть. По-видимому, здесь смешиваются разные по происхождению и по форме процессы, что затрудняет изучение явления. Оно было названо мною *рассеянием химических элементов земной коры*. Сейчас можно утверждать, что это не только земное, но и космическое явление, так как оно резко выявлено в метеоритах, для которых установлено их галактическое происхождение.

В чистом виде оно выражается наиболее резко, может быть, в твердом кристаллическом состоянии химических соединений. Для таких соединений – для твердых растворов – изоморфно примешанные химические элементы распределяются, как это вытекает из опыта и наблюдения, в узлах пространственных решеток.

В тех же пространственных кристаллических решетках есть ряд атомов, химически совсем не связанных с теми соединениями, в которых они находятся. Наиболее логически правильным представлением о них, эмпирическим их логическим выражением является представление о свободных, ни с чем не связанных атомах – может быть, несущих заряды (?) – *находящихся вне узлов пространственной решетки*, внутри ее ячеек.

Мы знаем, однако, из многочисленных точных наблюдений над рассеянными элементами – часто называемыми *микrokлассами* – что нахождение в субстрате, живом или косном, их следов отнюдь не является безразличным для тела, в котором они находятся, и резко сказывается, когда они попадают в другую среду, в другую термодинамическую оболочку, в другое состояние материального пространства. Внутри ячеек кристаллического пространства они кажутся инертными.

По мере изучения роль этих форм рассеяния оказывается все более и более важной в биогеохимии и внутри живого вещества, биосферы в частности.

17. Сейчас перед нами открылись явления, которые, по-видимому, дают возможность, может быть, даже научно точно, установить их генезис. В 1937 г. на заседании Международного геологического конгресса я указал на такое происхождение рассеяния химических элементов, как на возможное¹⁷.

В 1939 г. можно говорить об этом более определенно, так как сейчас выяснены новые процессы, которые могли вызвать рассеяние химических элементов. Я не могу, конечно, здесь этого касаться сколько-нибудь подробно^{17a}.

В 1937 г. можно было говорить о космических лучах, вызывающих «искусственную радиоактивность» – создание под их влиянием более или менее кратковременно существующих рассеянных атомов, находящихся в неустойчивом состоянии перехода из одного химического элемента в другой. Но так как это явление столь же непрерывно возобновляется, сколь быстро оно исчезает – устанавливается равновесие, проявляющееся в микроэлементах. Они нам кажутся вечными.

Открываются новые *земные* условия их образования. Сейчас мы должны учитывать столь же динамически непрерывно идущее распадение ядер атомов и создание временно существующих элементов под влиянием потоков нейтронов, проникающих все земное вещество не только под влиянием глубоко проникающих космических излучений, но и под влиянием распада самого планетного вещества.

Ясно, что мы подходим к выяснению нового большого радиоактивного процесса, который может открыть негаданные земные процессы.

18. Очень большую роль играют в минералогии воды разные ее так называемые *физические «агрегатные» состояния* – газообразные, твердые, жидкие.

Наш научный взгляд на эти исконно известные проявления вещества ясно изменяется в нашем столетии, но далеко не достиг ясности и нет последовательности в выводах, вытекающих из происшедшего изменения наших взглядов.

Во второй половине XIX столетия, когда создалась термодинамика и когда были выработаны основные ее правильности, представление об особых физических состояниях ее вещества играло в ней основную роль и было основано на огромном, хорошо изученном эмпирическом материале. Оно выразилось в представлении о существовании *трех физических состояний – фаз – для каждого вещества, т.е. для каждого химического определенного соединения (в форме кристаллических пространств¹⁸ или агрегата молекул).*

Была дана глубокая теория физических агрегатных состояний о связи их с определенными термодинамическими областями (или на нашей планете термодинамическими оболочками), в которых существование физической фазы того или другого физического состояния определялось температурой и давлением. Работы Гиббса, Дюгема, Ле Шателье и других – Гиббса особенно – дали этой отрасли знаний прочную теоретическую базу и ввели в нее математический анализ, быстро превратив ее в одну из наиболее глубоко научно охваченных областей знания.

Исходя из этого, в XIX в. выяснились два эмпирических обобщения, которые и сейчас лежат в основе наших воззрений в этой огромной области физической химии. Во-первых, отсюда следовало, что каждое химическое соединение (химическая молекула) при изменении температуры и давления может существовать в нескольких, думали было, во всех трех фазах в зависимости от изменения температуры или давления, или обоих их одновременно. И во-вторых, переход из одного физического состояния в другое связан с неизменным тепловым эффектом, характерным для каждого соединения.

Этот тепловой эффект связан генетически с атомной группировкой, характерен для нее.

Произведенное экспериментально в XIX в. сгущение главнейших газов в жидкое и потом в твердое состояние (O_2 , CO_2 , He и т.п.) и, с другой стороны, получение при высокой температуре и при низком давлении газовых форм твердых и жидких, им отвечающих состояний, явилось следствием этого убеждения. Казалось, опыт подтвердил сделанный логический вывод.

19. Однако сейчас же выяснилось, что это явление не так просто, как думали. Ясно стало при первых применениях эксперимента, что ряд твердых соединений – особенно сложных – разлагается и не существует в газообразном или жидком состоянии, а существует только в твердом.

При этом термодинамическое изучение твердых фаз показало, что твердых состояний мы наблюдаем не одно, а несколько для каждого химического соединения резко различных и химически ясно отличных друг от друга.

Как общее правило, можно и сейчас считать, что *полиморфизм есть общее свойство материи*¹⁹ и что каждое химическое соединение – в зависимости от термодинамических параметров – может дать несколько разных кристаллических пространств, разных распределений атомов в твердом своем состоянии.

Остается неясным, может ли существовать два или несколько таких распределений атомов для одного и того же кристаллического класса, т.е. может ли быть больше 32 полиморфных разностей для одного и того же химического соединения.

Для некоторых химически чистых тел мы имеем возможность отличить до 15 *полиморфных разностей* (несколько и для воды)²⁰, которые дают разные пространственные решетки и переход которых одних в другие вполне определяется законами и формулами, выведенными для разных фаз – твердой, жидкой и газообразной.

Несколько в другой форме тот же полиморфизм наблюдается и в жидкой и в газообразной фазе, но здесь он проявляется в разной *величине молекулы* (очевидно, однако, и в других явлениях, на что не обращают внимания).

Для полиморфных разностей в ряде случаев можно было убедиться, что они рентгенометрически приводятся к разным пространственным стехиометрическим формулам, т.е. химически *различны*. Для нас сейчас, исходя из тождественности монокристалла и молекулы, тот же вывод неизбежно вытекает из лежащего в основе этого положения вывода, что силы кристаллизации (определяемые векторами пространственных решеток) и химические силы «родства», выражаемые в химических плоскостных и стереохимических формулах, идентичны.

Уже в конце прошлого века оригинальный кристаллограф-эмпирик О. Леманн ясно и определенно отрицал существование особых «физических агрегатных состояний», а рассматривал их как химически разные тела одного и того же соединения, сводимого к одной и той же наиболее простой формуле. Леманн эти воззрения прилагал к жидкой воде, льду и пару. В разных термодинамических оболочках химические свойства одного и того же химического соединения различны. В действительности это разные определенные химические соединения, состоящие из тех же атомов, в значительной части своих свойств между собой близкие и переходящие в новые атомные химические перегруппировки в зависимости от внешних условий среды своего нахождения.

20. Можно рассматривать *агрегатные физические состояния как химически различные полиморфные разности одного и того же соединения*, причем между газообразным и жидким состоянием есть все переходы, которые могут наблюдаться в определенных термодинамических условиях. Точно так же для пластичных – текучих форм – проявления твердых тел мы имеем все переходы между твердыми и жидкими фазами одного и того же соединения.

Для нашей планеты при неизбежном увеличении, сперва идущем неравномерно, давления при движении к центру Земли быстро достигается такая термодинамическая обстановка, когда создаются несуществующие и не могущие существовать в биосфере столь обычные для нас твердые, жидкие и газообразные физические агрегатные состояния; вместо них получается новое «пластическое» состояние материи.

Обычные для нас физические агрегатные состояния (твердое, жидкое и газообразное) не отличимы за пределами земной коры в земных глубинах, где давление превышает 20 000 атм. (2000 мегабар). Их там нет. Переход к пластическому состоянию, по-видимому, постепенен. Мы можем судить о свойствах химических соединений в этих условиях по нашим экспериментам в лаборатории. К сожалению, физика высоких давлений все еще не получила внимания, соответствующего важности вопроса.

Теоретически можно предполагать, что при дальнейшем повышении давления могут разрушаться молекулы, но в пределах наших опытов при равномерном со всех сторон давлении этого не происходит.

Однако химические реакции в неоднородной химической среде нарушаются, причем давление действует аналогично температуре. Повышение давления действует аналогично повышению температуры.

Важно не забывать, что в этой области явлений мы должны считаться с пережитками прошлого, со своего рода научными предрассудками. Мы увидим в дальнейшем, что таким предрассудком, исторически понятным, является распространенное представление о непрерывном увеличении температуры с углублением внутрь планеты.

В действительности, никаких реальных указаний на это нет. Напротив, распределение радиоактивных элементов указывает на вероятное их уменьшение с глубиной, т.е. на уменьшение нагревания земного вещества.

Исходя из того, что теплота земной коры создается, прежде всего, радиоактивным распадом, допустимо представление, что при дальнейшем углублении, благодаря уменьшению их содержания в планетном веществе температура планеты будет не повышаться, а *понижаться*.

21. В верхних частях планеты, в которых мы живем, резко проявляются на каждом шагу из века известные агрегатные физические состояния – жидкое, твердое, газообразное. Почему какое-нибудь химическое соединение в определенных одних и тех же условиях температуры и давления будет газом, как O_2 , жидкостью, как H_2O , или твердым телом, как SiO_2 , – мы сейчас в эпоху научного атомизма объясняем их химической структурой, сводимой к проявлениям *химических свойств* их атомов O, H и Si.

Еще в конце XIX в. мы не могли это так определено утверждать, как мы это можем делать сейчас.

Как раз к тому времени, когда выяснилась реальность атомов и мы научились их изучать как реальные природные тела – первое десятилетие XX в. – в

теоретических областях физических наук сказалось чрезвычайное влияние научных представлений, связанных с убеждениями в непрерывности (сплошности) материи. Это представление связано с философскими построениями – с тысячелетним спором между философским атомизмом и философской материальной непрерывностью (протяженностью) природной среды (философским динамизмом).

Многим казалось тогда – в конце XIX столетия – что научная теория углубляется, опираясь на непрерывность материи и энергии (Вильгельм Оствальд и др.). Философские построения непрерывности опирались, главным образом, на неполный и недостаточно глубокий философский анализ твердой, но, главным образом, жидкой среды, давший начало понятию *флюидов*, одним из которых явился мировой эфир, теоретический субстрат всех энергетических процессов.

Понятие «физическое состояние» химических соединений получило здесь свое место. Термодинамика, учение о физических полях, учение о фазах, энергетика мощно охватили научную мысль, открыли широкие горизонты. Впервые даже в химии делались попытки перейти от атомов, получивших реальное выражение в непререкаемых стереохимических формулах химических определенных соединений, к представлениям непрерывности материальной среды определенных энергетических состояний (В. Оствальд и др.).

Все эти представления быстро отошли назад, они сейчас исчезают с научного горизонта под влиянием реальных фактов опыта и наблюдения. Учение о радиоактивности, кристаллохимия – эти яркие проявления научной атомистики – охватили научную мысль и отодвинули, в корне изменили понимание явлений философской мыслью и связанной с ней научной теорией, еще недавно сводившихся к существованию в окружающей нас реальности непрерывных «флюидов».

Наш век – век научного атомизма.

Все наши представления в химии и минералогии воды, как и представления о строении нашей планеты, на этом основаны.

¹ См.: В. Вернадский. Мысли о современном значении истории знаний: Докл., прочит. на 1-м заседании Комис. по истории знаний, 14 окт. 1926. Л.: АН СССР, 1927. 17 с.

² О ионосфере см.: E. Le Roy. L'exigence idéaliste et le fait d'évolution. P., 1927. P. 196.

³ Едва ли можно реально считаться с высказанными сомнениями о существовании Левкиппа. Мне кажется, в исторической гиперкритике не учитывают того ничтожного процента древнеэллинской литературы, реально бывшей, которая дошла до нас. Логические выводы – без этого основного учета – всегда приводят к ложным положениям. Эту поправку в достаточной мере не делают.

⁴ Реально для нашего времени роль книги Лукреция Кара была решающей. Ее открытие явилось поворотным фактом. Наш атом, как он ни сложен, преемственно связан с атомом Лукреция.

⁵ Интересны соображения американских ученых Пирса (Pearce) и Дьюи (Dewey).

⁶ История воды, см.: H. Kopp. Geschichte des Chemie. Bd. II. Braunschweig, 1843. П. Вальден. Теория растворов. Пг., 1921. Э. Фрицман. Природа воды. Л., 1935 (сводка литературы).

⁷ E. Washborn, W. Urey. Proc. Nation. Acad. Sci., 18, 1932. W., p. 496. Историю, см.: Э. Фрицман, 1935. 1 с.

⁸ Эмпирическое обобщение обычно не отличается от научных теорий и научных гипотез. Оно было выражено мной в 1926 г. и, в действительности, характеризует современную работу натуралиста. Менделеевская таблица может считаться характерным примером эмпирических обобщений. Ими же являются научные классификации описательного естествознания.

См.: *В. Вернадский*. Биосфера. Л.: НХТИ, 1926. С. 19 (по франц. La Biosphère. P.: Alcon, 1929. 232 p.).

⁹ Химический состав организмов так же характерен для них, как и морфологические и физиологические их признаки. Это положение было мной выделено в 1922 г. См.: *В. Вернадский*. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры. Пг.: Время, 1922. 48 с.; *В. Вернадский*. Труды Биогеохимической лаборатории. I, Л., 1930; *В. Вернадский*. Биогеохимические очерки. М.; Л., 1940. *А. Виноградов*. Геохимия живого вещества. Л., 1935. Очевидно отсюда – логически ясно, – что вымершие формы живых организмов были химически отличны от современных. Отличия, однако, были больше в частностях. Это вытекает, например, из того, что основные химические тела организмов очень древни, например хлорофилл, гемоцианин, хитин – не говоря, конечно, о белках, сахарах, липоидах, – известных с древнего палеозоя.

¹⁰ *Живым веществом* здесь и всюду в этой книге я называю совокупность живых организмов. О жизни вне живого организма мы мыслить научно не можем и знать научно ничего не знаем. Ср.: *В. Вернадский*. Химический состав живого вещества. Л., 1922; *В. Вернадский*. Изв. АН СССР, 1926; *В. Вернадский*. Биосфера. Л., 1926; *В. Вернадский*. Очерки геохимии. Изд. 4 (2-е рус.). М., 1934. (Первое изд. La Géochimie. P., 1924). Проблемы биогеохимии. Вып. 1. Л., 1934. Биогеохимические очерки. М.; Л., 1940. [Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. 1. Очерки геохимии. 6-е (3-е рус.) изд. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. 696 с.]

¹¹ См.: *В. И. Вернадский*. О значении радиогеологии. Вып. 2. М.; Л., 1939. Тр. 17-й сессии Международного геологического конгресса. СССР, 1937. М., 1939. Т. 1. С. 215–239.

^{11a} Понятие биокосного естественного тела разъяснено в работе «О коренном материально-энергетическом отличии живых и косных тел биосферы». Проблемы биогеохимии. Вып. 2. М.; Л., 1939. С. 11.

¹² *W. Bragg*. Journ. phys. (7), J. K., 1936. P. 321.

¹³ См.: *В. Вернадский*. Биогеохимические очерки, 1922–1932 гг. М.; Л., 1940. С. 75.

¹⁴ *И. Заславский*. Усп. хим., 8, 1938 (сводка литературы).

¹⁵ Понятие это введено русскими геометрами; см.: *Н. Паууров, Б. Делонэ и А. Александров*. Математические основы структурного анализа кристаллов. Л., 1934.

¹⁶ Это явление недостаточно учитывается. Я обратил на него внимание в речи на съезде русских естествоиспытателей и врачей 28 декабря 1909 г. См.: Дневник XII съезда русских естествоиспытателей и врачей. М., 1910. С. 73–91. Перепечатка речи в сборнике моих статей: «Очерки и речи». Т. I. Пг., 1922. С. 78. О рассеянии химических элементов. Л., 1927 // «Отчет о деятельности Академии наук за 1926 г.» Приложение к общему отчету. С. 1–15. Очерки геохимии. Изд. 4. М.; Л., 1934. [Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. 1. Очерки геохимии. 6-е (3-е рус.) изд. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. 696 с.]

¹⁷ См. сн. 11.

^{17a} *J. Noetzelin*. C. R. Acad. Sci. P., 1939. P. 1100, 1664.

¹⁸ Микроэлементы явно представляют сложное явление. Мы не можем пока отличить среди них ту основную, думаю, группу, о которой идет речь, – временно проходящие элементы, которые должны отвечать чистым изотопам, образующимся благодаря действию на элементы космических, радиоактивных излучений, нейтронов, электронов и т.д. Задача эта, однако, экспериментально доступна и, очевидно, будет выяснена.

¹⁹ К сожалению, это явление до сих пор не охвачено в достаточной мере опытом, и огромный известный материал не переработан критической научной мыслью. Я считаю возможным оставаться в общем на тех же идеях, которые были высказаны мной в 1891 г. (47 лет назад) в моей пробной лекции в Московском университете: Полиморфизм как общее свойство материи. Учен. Зап. Моск. ун-та по физ.-матем. фак-ту. М., 1891. Несколько лет я проработал экспериментально в этой области, но почти ничего не напечатал, хотя получил очень интересные результаты.

²⁰ Ср. упомянутую сводку Фрицмана. Природа воды (1935).

2. Положение природных вод в системе минералов

Водород и строение атомов. Положение водорода в системе химических элементов. Формы нахождения водородных атомов. Атомы кислорода и их характер. Водород в космосе и на нашей планете. Разные способы расчета нахождения элементов химии Земли. Группа водородистых минералов.

22. Исходя из этих представлений, вода резко выделяется среди других минералов и получает особый интерес по характеру ее атомов и по значению в химической структуре планеты ее молекул и монокристаллов.

В минералогической классификации вода должна быть отнесена к группе *водородистых минералов*, впервые мною выделенной в минералогии в 1924 г.¹ В настоящее время и химики указывают на преобладающее значение свойств *водорода* в ее составе, рассматривают ее как водородистое, а не как кислородное соединение².

Мы знаем совершенно исключительное значение *водорода*, с одной стороны, в строении атомного ядра всех элементов и всех их изотопов и, с другой стороны, в системе химических элементов.

Едва ли, однако, и до сих пор мы можем точно и определенно это значение научно выразить.

В начале XIX в. в эпоху проникновения атомистики в химию, Пргут, английский химик (Prout, 1786–1850), высказал в 1815 г. научную гипотезу, что все химические элементы состоят из одного и того же вещества, и таким веществом является водород.

Учитывая упрощенность такого представления, мы и сейчас, в сущности через 124 года, близко подходим к гипотезе Пргута, сразу обратившей на себя внимание и не сходившей поколениями с поля зрения натуралистов.

Особенно в последние годы, когда открытие изотопов и искусственной радиоактивности охватили научную мысль, эти представления получили реальную опору, хотя многое здесь неясно и, вероятно, переменится в ближайшие годы. Но едва ли произойдут коренные изменения современных научных представлений.

Под влиянием новых открытий наше представление об атомном ядре резко сейчас изменилось – мы можем его себе представлять состоящим только из протонов и нейтронов*.

Протон и нейтрон по массе близки к массе атома водорода (вес. $1,67 \cdot 10^{-24}$ г)³. Протон и нейтрон не являются, однако, водородом, так как мы их наблюдаем только в виде *быстро движущихся* с колоссальными скоростями корпускул, получающихся распадением ядер атомов – их взрывом. Скорости их движения того же порядка, как скорости (β -частиц (электронов) и α -частиц (состоящих из двух протонов и двух нейтронов) радиоактивного распада и космических излучений, столь характерных для окружающей нас среды. Мы можем их вызывать, раскалывая ядра атомов в сильных электромагнитных полях протонами, дейтонами, нейтронами.

* И позитронов, не отделимых от протонов. Нельзя забывать, что эти «модели» являются эмпирическими представлениями в пределах ныне известных явлений, хорошо отвечающих фактам, но из имеющихся в нашем распоряжении фактов уже и сейчас ясно, что эти представления преходящие.

Можно думать, что все наблюдаемые в природе их проявления такого происхождения представляют результат самопроизвольного (нам таким представляющегося) радиоактивного распада, или вторичного распада ядер атомов под влиянием протонов, нейтронов, электронов и т.п., так или иначе обходящихся в окружающей среде или в нее проникающих.

Мы знаем, что в таком свободном состоянии протоны, электроны, α - или β -излучения, производя работу, разрушив ядра других атомов или при взрыве их образуя, более или менее быстро приходят в нормальное состояние среды и теряют необычную для нее скорость движений.

α -частицы, состоящие из двух протонов и двух нейтронов, теряют два заряда и превращаются в атомы гелия (изотоп атомного веса 4), β -частицы захватываются электронной атмосферой какого-нибудь встречного атома. Процессы эти идут быстро, α -частицы, по массе отвечающие атомам гелия, обладают огромной кинетической энергией – до 10^{-5} эрг. Она превышает в 10^{11} раз термическую – кинетическую энергию атома гелия при обычной температуре⁴.

Нейтроны не могут долго существовать в атмосфере, ибо сейчас же проникают в ядро азота и кислорода, превращая их в новые атомы⁵.

23. Таким образом, мы видим, что в последнее время совершенно неожиданно для научных исследователей, как прямой вывод их из фактов – как огромного значения эмпирическое обобщение – незаметно и без спора, идея Проута, по сути дела, вошла как факт в научные представления.

Это стало возможным, когда Астон (1919) пришел не сразу к представлению, что в отличие от химических элементов, отнесенных к весу водорода условно, – *изотопы* определяются *целыми числами*, принимая за единицу сравнения вес атома водорода.

В ядре всех химических элементов отвечающие ему протоны и нейтроны не проявляются химических свойств водорода. Приходится допустить, что они там имеют определенные группировки, одной из которых является масса α -частицы (2 протона и 2 нейтрона), дающая в конце концов атом гелия и, по-видимому, другой является в некоторых случаях ион водорода – его молекулы или атомы. Не исключена возможность и других комбинаций. Силы, которыми вызывается структура ядра, нам совершенно неизвестны⁶.

В таком аспекте проявляется совершенно исключительная в мировом веществе роль водорода, выделяющая его от всех атомов.

24. Водород является самым легким химическим элементом, наиболее легким атомом с особой химической индивидуальностью. Он в периодической системе стоит на первом месте, ее начинает. Это стали сознавать только в последнее время. Раньше и Менделеев – научно правильно – это допускал, но искал более легких элементов. Открытие протона Резерфордом (1919)⁷ и нейтрона (Чадвик, 1932) отодвинуло эти искания в прошлое. По-видимому, новейшие работы (1939) над распадением ядра урана и тория позволят выяснить и последний член периодической системы. Вопрос о трансурановых атомах (химических элементах) стал на очередь.

Мы подходим, устанавливая пределы – начало и конец – могущих существовать химических элементов – к новому пониманию периодической системы элементов.

Особый характер водорода по сравнению со всеми элементами проявляется и в чрезвычайном *разнообразии отвечающих водороду естественных тел – разных реальных водородов*.

Таких индивидуальных химически различных разностей водорода известно больше 20. Но ничто не указывает, что их число не увеличится.

Нечто аналогичное мы видим для других – *тяжелых* – элементов благодаря большому числу их изотопов (для свинца 9, для ртути 10 и т.д.). Но преобладание твердых разностей при современном состоянии научной методики не позволяет нам точно разбираться в их различии.

Но разнообразие водорода другого характера, в нем изотопы отходят на второе место – их всего три: водород или протий (H_1^1), дейтерий (H_1^2) и тритий (H_1^3). Все это газы в биосфере; они могут давать бесчисленное число химических соединений с другими атомами, и с атомами водорода в том числе. Но сверх того газа дают легко выявляющиеся нашей методикой разные энергетические состояния – возможно связанные с кинетическим им свойственным движением.

Молекулы водорода (протия) известны нам в виде трех разностей одноатомного, двухатомного и трехатомного водорода. Из них на первое место в земных процессах выступают H_1^2 , в космических процессах, возможно, H_1^1 . Помимо молекул, резко проявляющихся в жидком и газообразном состоянии, стоят *монокристаллы*, характерные для твердых состояний природного водорода. По-видимому, мы имеем, учитывая изотопы, проявления полиморфизма: кубическая система для протия, гексагональная – для трития.

Для водорода и его изотопов индивидуальность (физико-химическая) меняется в аспекте *правизны–левизны* (магнитного поля) в двух их разных состояниях – *орто- и параводородов*⁸ и в аспекте их *электрического поля – ионов* водородов, несущих положительные и отрицательные заряды.

По мере углубления наших теоретических представлений и уточнения методики научной работы перед нами здесь открывается большое малоизученное поле научной работы. Изотопы водорода открыты впервые в 1933–1934 гг. (Lewis, Washburn и Urey), орто- и параводороды в 1929 г. (Bonhoeffer, Harteck). Область явлений еще далеко не охвачена научным исканием в нужной – и возможной – мере.

25. Значительно менее ярко выражены разности атомов у кислорода. Но они, в общем, и менее изучены. По-видимому, однако, здесь вопрос не только в изученности, но и в реальности меньшего разнообразия.

Для кислорода известно три *изотопа* – O^{16} , O^{17} , O^{18} , и чрезвычайно ярко проявляются *ионы* и область явлений, с ними связанная. Роль ионов кислорода – их значение – в *земных* процессах, по-видимому, значительно превышает то значение, какое в них имеют ионы водорода.

Точно так же выясняется в этих процессах роль озона – O_3 в аспекте химии кислорода, совершенно не имеющая аналогии в химии водорода. Отвечающее озону – O_3 – соединение – H_3 – очень лабильное (и малоизученное) едва ли может быть сравниваемо по значению с озоном. Озон связан и с историей воды на нашей планете. Следа влияния его предполагаемого водородного аналога нигде не видно.

Озон резко отличается от обычных молекул кислорода. До сих пор его структура вызывает несмотря на больше чем столетнюю его изученность ряд недоумений.

26. Оба элемента – и водород, и кислород – в общей химии Космоса играют огромную роль. Роль водорода более значительна. Свободные атомы и молекулы водорода, часто ионизированные, играют огромную роль в химии звезд и туманностей.

Я не буду здесь останавливаться на этом явлении, так как нет никакой аналогии между этими космическими процессами, только что сейчас перед нами вскрывающимися, и историей водородных атомов, на нашей планете.

Но на одном явлении в истории атомов водорода надо остановиться, т.к. оно выясняет структуру солнечной тепловой радиации, создающей главным образом все основные проявления *земной коры – биосферы*. Со значением солнечного лучеиспускания мы сталкиваемся на каждом шагу в истории природных вод.

Водород – атомный, ионизированный, господствует в наружной оболочке газового тела – нашего Солнца. По Рёсселю⁹, поверхностный слой Солнца состоит, главным образом, из водорода с небольшой примесью гелия и кислорода и ионизированных металлов – Ca, Fe и т.д. На каждый атом металла приходится около тысячи атомов водорода. Все физические условия этого слоя определяются прежде всего свойствами водорода.

Создающиеся здесь конвекционные токи ионизированных атомов – прежде всего водорода – проникают в глубь накалинной массы газов Солнца и переносят на его поверхность огромный более интенсивный объем энергии.

Энергия Солнца, распространяемая излучением, создающая на нашей планете тропосферу и биосферу, а в конце концов, следовательно, и всю земную кору – этим путем многократно усиливается и этот ее привесок создается водородными атомами.

Здесь открывается перед нами в этом частном случае структура, связывающая нашу планету с строением Солнца¹⁰.

27. Свободные атомы и молекулы водорода в планетной химии Земли, поскольку она нам известна, резко отходят на второй план. В ней на первое место выдвигается гидрид кислорода – вода, – которая нам в точности не известна среди космических соединений. Гидриды, по-видимому, широко распространены среди космических тел, но эти гидриды металлов, углерода, азота играют ничтожную роль в нашей планетной химии. Возможно, но не доказано существование воды на некоторых планетах (Марс, Венера), в атмосферах больших планет (Юпитер, Сатурн, Уран) углеводороды и аммиаки играют роль, в нашей химии чуждую.

Любопытно, что все эти гидриды на нашей планете в главной своей части являются продуктами биосферы и в ней живого вещества¹¹.

Область космической химии пока может дать нам сейчас очень мало. Но ясно, что это преходящее состояние нашей науки, и все усилия должны быть употреблены для того, чтобы оно скорее прошло.

28. Значение различных химических элементов может учитываться количественно в окружающей среде, в веществе нашей планеты, в *процентах их содержания* в общем составе планеты или отдельных ее частей.

Можно выразить процентный состав земных тел различным образом: 1) в *весовых процентах*, т.е. в процентах *массы* (веса) Земли или ее геологических оболочек и т.п., 2) в *объемных процентах*, т.е. в том объеме, который отвечает данному химическому элементу в общем объеме планеты, земных тел или оболочек; обычно принимают во внимание так называемый ионный радиус химических элементов в пространственной решетке, но можно исходить и из атомных или молекулярных объемов, связанных с химическим составом и с удельным весом химических тел (соединений) и в 3) в *атомных процентах*, исходя из количества атомов данного химического элемента в общем количестве атомов в данном теле, в планете или в ее геологических оболочках.

Понятие весовых или атомных процентов ясно. Они получаются, исходя из атомного веса химического элемента – основной величины химии – и данных химического анализа. Никаких гипотез и допущений, кроме лежащих во всякой химической работе, здесь нет.

Но для *объемных процентов* необходимы некоторые разъяснения, а между тем этот способ выражения явлений химического состава дает нам важные указания о значении на нашей планете химических элементов, строящих воду.

Мы знаем, что атомы – тела протяженные, занимающие или своим телом, или радиусом своего действия определенное *пространство* (объем), свой для каждого атома, когда он находится один или «в соединении с другими», в каком-нибудь химическом соединении.

Об этом пространстве мы можем судить двояким путем. Для таких химических соединений, где атомы заряжены электрически (т.е. представляют из себя ионы), можно, согласно реально наблюдаемому их проявлению в ряде физических явлений в пространственной решетке кристаллов или молекулы, принять его объем за *шаровой*. К числу таких атомов принадлежат атомы силикатов, алюмосиликатов и их аналогов, строящих, по существу, всю твердую земную кору – все главные и преобладающие по весу *горные породы* Земли. Зная ионный радиус, исходя из пространственной решетки силикатов и алюмосиликатов, можно вычислить объем их атомов. Но то же самое можно вычислить из удельных весов, как атомный (resp. – молекулярный объем), зная удельные веса элементов и их химических соединений.

Мы получаем этим путем вывод, имеющий для нас значение, т.к. он явно выясняет значение *кислорода* на нашей планете. Как показал В. Гольдшмидт, для гранитных пород (для литосферы), объем атомов кислорода превышает 90%¹². Кислород есть главная по весу составная часть воды, а по объему главная часть литосферы, т.е. в первом приближении всей земной коры.

29. На значение исчисления в процентах атомов впервые обратил внимание Аттвуд и позже независимо А.Е. Ферсман в 1912 г.¹³ Наиболее распространенными в атомных процентах являются в земной коре атомы четырех химических элементов, а именно:

Кислород	53,81	земной коры	
Водород	17,18	”	”
Кремний	15,85	”	”
Алюминий	4,76	”	”

Из этих элементов кислород и кремний издавна определяют главные черты минералогических классификаций, значение алюминия вытекает из той классификации, которая дана мной для алюмосиликатов^{13a} (1891), но водород совершенно исчезает во всех мне известных минералогических классификациях.

Причиной этого является жидкий и газообразный характер отвечающих ему минералов – твердые кристаллические тела встречаются среди них относительно редко, и к тому же они являются неустойчивыми, переходят на глазах исследователя в той среде – в тропосфере, в которой он ведет свое исследование, – в жидкости или в газ. Между тем внимание минералогов, главным образом, давно уже обращено на тела твердые, и особенно на тела кристаллические.

Принимая во внимание тела жидкие и газообразные, легко убедиться, что отдел водородных минералов не только существует в земной коре в виде нескольких подгрупп, но тела эти играют видную, исключительную роль в ее химии.

Этого и надо было ожидать ввиду того значения, какого имеет водород в Космосе и в среде химических элементов.

Обычно их соединяют с разными группами минералов: сероводород относят к сернистым минералам, воду и лед к окислам, аммиак к нитридам, углеводороды выделяют в особую группу и т.п. С химической точки зрения это вполне допустимо и при изучении химии имеет иногда некоторые удобства.

Однако и в химии в последнее время гидриды – бинарные водородистые соединения – объединяются в отдельную естественную группу тел (Панет – Paneth, 1920–1928). Это еще более необходимо при изучении их минералогии, их истории в земной коре. Их разнесение в разные группы не дает ничего и затемняет представление об их роли в земных химических процессах.

Морфологически вода, водяной пар и лед резко отличны от всех окислов – как окислов металлов, так и металлоидов; газообразный сероводород еще менее сходен с теми металлическими телами, к группе которых он присоединяется; точно так же не сходны аммиак и углеводороды с металлическими нитридами и карбидами, с которыми их приходилось бы соединять в одну группу.

Различия химические не меньшие. Вода стоит совершенно особняком среди всех окислов и по своим удивительным и исключительным химическим свойствам. Уже старые химики правильно чувствовали особенности явлений, связанных с водой, аммиаком или сероводородами: оставили отдельно и сравнивали с ними, как с разными особыми *типами* соединений, все другие аналогичные продукты химических реакций. Углеводороды всегда выделяются в минералогии как особая группа¹⁴.

Еще более резко отличаются все эти тела в своей земной истории и в условиях своего образования в земной коре от тех тел, с которыми их соединяли и минералоги, и химики.

30. Их подвижность, легкий переход в термодинамических условиях земной коры из одного физического состояния в другое, их чрезвычайная и исключительная химическая активность резко отделяет их здесь от окислов, сернистых соединений, нитридов, карбидов, галоидных солей и т.п.

И в то же время выделенные отдельно они имеют между собой общие химические черты. Все они являются *водородными соединениями*, значение которых недостаточно оценивается обычно в химии, но которые должны иметь особое значение в химии планет и небесных светил вообще, так как водород среди всех элементов занимает в химическом строении мироздания совершенно особое, несравнимое с другими элементами господствующее положение.

По тем обрывкам знаний, какие мы имеем о химии мироздания, это значение имеют атомы и молекулы свободного водорода, однако есть указания, все увеличивающиеся, на такое же значение и его соединений. В спектрах звезд имеются указания на существование водородистых соединений, – по-видимому гидридов, – тел устойчивых при высоких температурах и характерных для этих термодинамических областей, как это начинает выясняться и в наших лабораториях. В космической пыли, в метеоритах и в кометах несомненно присутствие углеводородов*. Химия планет указывает на распространение и наличие воды. Возможность присутствия водородистых металлов в метеоритах не проверялась.

31. В полном согласии с этим является и значение водородистых бинарных соединений в химии нашей планеты.

По-видимому, изучая явления верхней ее оболочки, мы не имеем еще полного о нем представления. Мы не знаем среди минералов *водородистых металлов*, но логически признаки их существования указывались не раз при толковании генезиса ювенильных минералов и объяснения природных химических процессов. Наши представления о термодинамических и химических условиях глубин нашей планеты заставляют нас видеть в них среды, благоприятные для устойчивости, для существования водородистых тел. Здесь активность химических реакций уменьшается, кислород быстро сходит на нет, начинают все более и более преобладать металлы типа железа и, по-видимому, растет количество водорода. В то же самое время температура и давление повышаются. Все это может приводить к образованию и сохранению в этих глубинах водородистых соединений**.

Надо думать, что то проявление гидридов, которое мы наблюдаем в земной коре, является лишь слабым отголоском их значения в строении нашей планеты.

Указания, часто делаемые на признаки нахождения тех или иных водородных минералов, ближе нам неизвестных, получают поэтому значение и требуют внимательного отношения.

32. Из трех классов гидридов, которые отличает Ф. Панет (1928), – *летучих гидридов, солеобразных гидридов и металлических гидридов*, в земной коре известны с точностью только *летучие гидриды*. Они отвечают элементам, определенно расположенным в периодической системе, – первым четырем элементам, находящимся в длинных рядах перед благородными газами, и в своей структуре имеют явные аналогии с этими последними.

* Условия проникновения этих тел в биосферу не дают возможности сохранения многих водородных соединений, например металлов, если бы они в них и существовали.

** В том числе растворов водорода в металлах.

Обычно количество таких бинарных соединений для отдельного элемента незначительно – часто в природе встречается только одно (например, для азота – аммиак). Для углерода известны десятки таких соединений, для кислорода – два (вода и перекись водорода).

Отдельные минералы группы определяются, однако, не только различием химического состава бинарных соединений. То же значение имеет и физическое их состояние – так, например, для воды необходимо рассматривать как отдельные минералы разные фазы – агрегатные состояния – льды, водяные пары и жидкие воды. То же самое мы наблюдаем и в других группах.

Другим признаком выделения минералов группы водорода является способность входящих в нее тел давать *растворы*. Очевидно, с минералогической точки зрения разные растворы – воды и углеводов – должны быть рассматриваемы как отдельные минералы.

Поэтому количество отдельных минералов группы – например для гидрида кислорода – может быть очень велико, доходя до 1500, и при малом разнообразии входящих в группу бинарных водородных соединений.

В растворах могут наблюдаться тела самого различного строения. Очень многие из них в земной коре только и существуют в форме водных и углеводородных растворов и не будут нами рассматриваться в отвечающих им – по принципам принятой классификации – химических группах, как не существующие в земной коре в свободном состоянии или являющиеся растворителем.

Так, в тесной смеси с углеводородными телами находятся всегда в природе азотистые и сернистые углеродные производные, которые должны вместе с ними быть отмечаемы. Может быть, сюда же должны быть отнесены примеси кислородных и фосфористых производных углеводов в чистом виде или в виде растворителя неизвестные.

33. Но значение этой группы тел определяется не большим или малым числом минералов, к ней относящихся, а теми огромными массами вещества, в которой они собираются, или их химической активностью.

Вода, образующая сплошь одну из земных геосфер – гидросферу, определяет всю химию земной коры в доступной нашему непосредственному изучению ее области. Химические реакции идут, главным образом, в водных растворах – жидких или парообразных, и свойства растворов обуславливают, в главной мере, генезис биосферных минералов. Они же определяют среду жизни. Количество воды в земной коре исчисляется многими процентами – порядка 12–15% веса последней в пределах 16 км.

Значение в химии земной коры некоторых других водородных минералов, не дающих таких скоплений вещества, не менее значительно. Углеводороды, аммиак, сероводород, перекись водорода – последние три быстро разрушающиеся и столь же быстро постоянно возобновляющиеся – дают начало огромному числу минералов биосферы и стратосферы и определяют химию всех металлов, соединений серы, азота, углерода и т.п.

Углеводороды, вода и сероводород имеют не меньшее значение в химии глубинных минералов земной коры. Но здесь, по-видимому, выступают новые водородные тела, из которых для нас пока ясно лишь значение HCl и HF. Их значение уже ясно в химии всех металлов и, по-видимому, (HF) в химии кремния.

34. В группе водородистых минералов можно выделить подгруппы на основании химического состава. Это будут:

- I. *Соединения водорода с кислородом*
 1. Подгруппа природной воды.
 2. Перекись водорода.
 3. Перекиси органических соединений (?).
- II. *Соединения водорода с азотом*
 4. Аммиак.
 5. Органические аналоги аммиака.
- III. *Соединения водорода с серой*
 6. Подгруппа сероводорода.
- IV. *Соединения водорода с углеродом*
 7. Подгруппа природных углеводородов.
- V. *Соединения водорода с галоидами*
 8. Хлористый водород.
 9. Фтористый водород.
 10. Йодистый водород.
- VI. *Соединения водорода с фосфором*
 11. Фосфористый водород.

Возможно, что кроме этих 11 подгрупп водородистых природных тел находятся в земной коре изредка, как быстроисчезающие, редкие тела, наблюдающиеся в ничтожных количествах, иногда в немногих местах Земли, другие соединения, например водородистые соединения мышьяка или селена.

Характерно, что в природных водородистых минералах, нам известных, преобладают легкие элементы.

¹ В. Вернадский. Докл. АН. А. Пг., 1924. С. 74; *его же*. История природных вод. Ч. 1, вып. 1. Л., 1933. Ч. 1, вып. 2. Л., 1934. Ч. 1, вып. 3. Л., 1936. Настоящее издание.

² Работы Ф. Панета (1928 и сл.) и др.

³ Масса протона $1,673 \cdot 10^{-24}$ г, масса нейтрона $1,675 \cdot 10^{-24}$ г. Допускают, что нейтрон, теряя электрон, переходит в протон. «Объяснение разницы масс между этими двумя частицами представляет некоторые затруднения» (E. Rutherford. The newer alchemy. L., 1937. P. 15–16).

⁴ G. Hevesy, F. Paneth. A manual of radioactivity. 2 ed. L., 1938. P. 27.

⁵ E. Rutherford. The newer alchemy. L., 1937. P. 64.

⁶ E. Rutherford, 1. P. 67.

⁷ E. Rutherford, 1. P. 33.

⁸ Возможно, что есть третья разность (левая), с движением только противусолонь?

⁹ H. Russel. On the composition of the Sun's Atmosphere. Astrophys. Journ. 70. 1929. P. 11.

¹⁰ См.: В. Фесенков. Астроном. журн. 16, № 2. М.; Л., 1939. С. 2.

¹¹ См.: В. Вернадский. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. I, вып. 1. Л., 1933. С. 5. Настоящее издание.

¹² V. Goldschmidt. Neues Jahrb. Miner., 1928, Beil. Bd., Abt. A. S. 1128.

¹³ А. Ферсман. Изд-во АН СССР, 1912. Attwood. Chem. News. См. также А.Е. Ферсман. Геохимия. Т. III. 1937. С. 378. [Избр. тр. Т. IV. 1958. С. 444.] [К этим ссылкам В.И. Вернадского и указанию А.Е. Ферсмана в его геохимии надо добавить, что прием изображения состава горных пород атомными процентами годом раньше А.Е. Ферсмана применил П.Н. Чирвинский. Количественный минералогический и химический состав гранитов и грейзенов. 1911. См. также: П.Н. Чирвинский. Ионные и атомные константы псевдоэлементов. Труды Пермского ун-та. 1947(7). С. 171. – Ред.]

^{13a} В.И. Вернадский. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. БМОИП, 5, № 1. М., 1891. С. 100.

¹⁴ К. Харичков. Минералогия углерода. Тифлис, 1912; М. Усов. Каустобиолиты. Томск, 1920.

3. Область водных минералов Земли

Узкий предел научно доступных человеку частей планеты. Планетные свойства Земли. Строение Земли из концентрических геологических оболочек. Это – общее свойство планет, не охваченное научной теорией, т.е. нам непонятное. Геологические оболочки и геосферы. Земная кора.

35. С XVII столетия, с эпохи создания новой науки, непрерывно – в XX в. с исключительной и небывалой мощностью и быстротой – область научно доступного человеку быстро растет.

Она пока ничтожна, но может считаться безграничной, т.к. 400 лет в миллионах или десятках миллионов лет жизни человечества лишь ничтожная дробь.

Ибо мы живем в самом начале новой геологической эры – *ноосферы*. Мы смотрим в будущее, в эпоху, в начале взрыва – по интенсивности небывалого – научного творчества¹.

То, что мы знаем теперь, изменится в чрезвычайной степени в течение одного поколения до неузнаваемости.

Это мы должны учитывать.

36. Наши знания – физико-химические – о строении нашей планеты неизбежно неполны и область минералогии ограничивается поверхностными ее частями, *не идет глубже немногих километров* от уровня геоида вглубь.

В сущности, сейчас человек знает пока Землю вниз и вверх от области своего обитания только на десятки километров, и точность знания быстро уменьшается с глубиной и с высотой. Он может точно знать только тогда, когда может иметь из глубин или высот вещество для всестороннего научного исследования этого вещества и количественно научно измерять инструментами происходящие на высотах или глубинах (по отношению к нему) явления и математически связывать их с научными фактами или с эмпирическими обобщениями², или в некоторых случаях с научными теориями³.

Он может добывать вещество в среде своей жизни, во-первых, своей работой – из рудников и глубоких разработок, из буровых скважин. Он нигде, однако, при этом не идет глубже 4–5 км от земной поверхности. С ростом техники – исторически очень медленно – глубина, ему так доступная, увеличивается.

С другой стороны, он может добывать вещество для исследования, которое приносится на земную поверхность в непосредственное окружение человека из земных глубин природными процессами – вулканами, землетрясениями, горячими источниками, газовыми струями⁴. Однако и этим путем входит в биосферу глубинное вещество только из немногих километров от уровня земной поверхности.

Если свести все эти природные и бытовые явления к уровню геоида, можно видеть, что они едва его нарушают. Проникновение человека ниже уровня геоида почти не заметно как геологическое явление.

Это все процессы, идущие в историческое время. На фоне геологического времени они теряются.

Но человек в своей работе и в своем биосферном окружении на каждом шагу встречается с горными породами, которые в течение геологического времени, в миллиарды лет – порядка двух, может быть, трех – очутились в

биосфере, стали доступными человеку, благодаря большим планетным процессам, геологическим проявлениям планеты, – с одной стороны, благодаря смыву и сносу – *денудацией* – поверхности биосферы сверху, неуклонно идущей миллиарды лет, а, с другой стороны, благодаря выносу на земную поверхность тектоническими и орогеническими процессами глубинных пород, в их совокупности огромных – в масштабе человеческой жизни – масс.

Здесь в своем распоряжении человек имеет более глубокий материал для исследования.

Однако и здесь с планетной точки зрения человек не выходит за пределы поверхности Земли. *Он едва ли выходит за пределы десятков километров – за пределы уровня земной коры;* он всюду вокруг себя видит – и может изучать – вещество ее *геосфер*: биосферы, стратисферы, метаморфической и гранитной, но уже для *геосферы основных пород* вопрос неясен. По-видимому, тектонические движения и денудации не дают проникнуть нам в своем суммарном эффекте глубже 40–60 км. Эти непосредственно доступные человеку части планеты изменены и перенесенные в чуждые им термодинамические условия биосферы с трудом позволяют разобраться в реальном состоянии и в свойствах этих оболочек в нормальных условиях, в их ненарушенной концентрической планетной области.

Учитывая, что диаметр экватора нашей планеты в среднем равен 12 360 км, становится ясным, насколько мало точное конкретное научное представление о земном веществе может дать нам более или менее точное знание свойств доступных нам десятков километров. Это меньше 1/200 части в разрезе планеты⁵.

Наши знания вещества планеты несколько более ясны в частях планеты, занятой жидкой водой – Океаном. Здесь мы можем получить для исследования в некоторых его частях вещество с глубин больше 11 км. И мы можем ясно утверждать, с другой стороны, что геосфера основных пород конкретно входит в круг нашей работы. Но это по отношению к *terra incognita* нашей планеты мало увеличивает материальную область, непосредственно доступную нашему научному познанию.

37. Гораздо более открыта перед нами научно наблюдаемая и изучаемая через атмосферу небесная высь.

Мы теперь знаем, что больше чем на тысячу километров от уровня геоида вверх простирается область газов, переходящая во все более и более разреженный физический вакуум, еще подчиненный суточному вращению планеты, сливаясь с космическим пространством.

Выше материально-энергетическое поле нашей планеты накладывается на материально-энергетическое поле Солнца, с ним сливается. Поле Солнца целиком охватывает орбиту Земли – за нее заходит.

Человек достигает в нем своими приборами немногих десятков километров, не доходит до 50 км от уровня геоида вверх, медленно, но неуклонно проникая все дальше в «Небесную высь». Планета охвачена вся непрерывно входящими и очевидно уходящими в солнечную систему – материальными и энергетическими излучениями, прежде всего, Солнца, но и всех небесных тел, с его галаксией связанных.

Материальные и энергетические влияния нашей Галаксии – галаксии Млечного пути – по мере уточнения нашей научной работы приобретают все большее значение в нашем понимании истории планеты.

Человек живет в определенной земной оболочке – в биосфере. Здесь он может вполне развернуть все ему свойственные способности разумения. Он своими органами чувств в газообразной (отчасти жидкой) среде биосферы проникает на огромные расстояния по сравнению с своими размерами.

Но своим разумом и своими приборами он проникает *безгранично* в космическую «высь», и, по существу, может углубиться в твердую «внутрь» планеты, до конца: так, мы, измеряя дрожание планеты, знаем, что она проявляется в космическом пространстве, как упругое «стальное», твердое тело.

Человек висит в биосфере, но научным мышлением бесконечно и до конца может ввысь в течение поколений расширить ее пределы.

38. Этим путем наше понимание планеты, на которой мы живем, быстро растет и резко меняется с ходом времени – углубляется с каждым поколением.

XX век в этом отношении является веком перелома. Человек впервые в своем существовании научно охватил всю поверхность планеты – всю ее заселил.

Этот этап его истории имеет первостепенное значение, так как одновременно с этим заканчивалось в первом приближении изучение *поверхности* планеты – *биосферы*.

Опираясь на это, к концу XIX столетия мы подошли к научному представлению о *строении нашей планеты*.

Раньше в этой области – отчасти еще до сих пор – царили чуждые научному подходу к явлениям природы представления, основанные на религиозных, философских исканиях – отголоски старых мифов, крепко вошедших в быт. К концу XVIII в. и в начале XIX они приняли наукообразную форму в виде научных космогоний и геогоний, вошли в философскую эпоху просвещения в школьное преподавание как научные достижения и далеко не изжиты еще сейчас.

Они явились и являются тормозом научному пониманию окружающего, т.к. по исторической случайности они оказались в резком противоречии с реальностью, поскольку она начинает выясняться в ходе научной работы.

Во всем дальнейшем изложении я постараюсь оставить в стороне, вне рассмотрения, все научные представления так или иначе связанные с представлениями о происхождении Земли, о чем мы можем сейчас только рассуждать гипотетически.

39. Еще одно обстоятельство должно быть принято во внимание.

В науках описательного естествознания, к которым принадлежит и минералогия, мы теснейшим образом связаны с землей, которая во всех биологических и гуманитарных науках являются предельно «природой» – ее характер как одной из планет выходит из современного поля научного горизонта.

В меньшей мере это может выпускаться из вида в науках геологических и минералогических. Для воды, в частности, мы к этому вернемся ниже.

Планетный характер Земли здесь должен нами научно учитываться и приниматься во внимание.

И хотя в обычной научной работе мы обычно об этом не упоминаем, мы должны научно сознавать, что мы имеем здесь дело с *повторяющимся* не земным только, а с *планетным явлением*.

Пока это мало сказывается в научной работе. Но мы должны понимать, что такое положение дел – *преходящее*. В действительности, Земля принадлежит к определенной группе своеобразных природных тел, имеющих общие черты строения – к *планетам*, спутникам Солнца, определенной звезды небольшой величины (астрономически 4, 7). По химическому составу Солнце принадлежит к звездному классу G, температура его около 6000 °C, в составе его преобладают газы металлов, но водород и Ca еще играют большую роль. Само Солнце принадлежит к галактике Млечного пути, заключающей до миллиарда звезд, аналогичных Солнцу.

Эта галактика представляет из себя линзу, диаметр которой в экваторе равен по разным исчислениям 2820–4500 парсеков, а диаметр, проходящий через полюсы, 900–1260 парсеков⁶.

Несомненно и другие солнца – солнца класса G особенно, – обращают на себя внимание с данной точки зрения: есть ли у их планеты? Малость размеров планет и отдаленность от Солнца других ближайших звезд не позволяют нам изучать звезды с этой точки зрения. Мы должны ждать, искать уточнения методики. Ближайшие к нам звезды-солнца находятся на расстоянии 4,2 световых лет (Проксима Центавра); 8,6 световых лет (А Сириуса)*.

Благодаря этому мы и *для планетной системы* ограничены пока только данными, которые дает нам солнечная система.

Мы ее тоже – как планету – изучаем как единичную, не повторяющуюся систему.

Это состояние знаний, конечно, *преходящее* – но неизменное для нашего времени.

40. Мы можем, однако, и сейчас выделить – с большой долей вероятности – некоторые общие *планетные черты строения нашей Земли*, не ей только индивидуально принадлежащие.

Я оставляю, конечно, в стороне все многочисленные гипотетические построения, которыми переполнены – и, к сожалению, не отделяются от точно установленных фактов – наши представления о нашей планете, *взятой в целом*.

Это тесно связано с только что указанной, резко ограниченной возможностью реально расширить область нашего знания, получить и расширить фактический научный материал знаний в этой области.

Среди фактических знаний о планете совершенно независимо от гипотетических и фантастических построений выделяется выяснившееся в конце XIX в. представление о *планетных концентрических оболочках*, из которых состоит наша Земля. Наиболее ярко и глубоко это представление было научно геологически обосновано в последней четверти XIX в. широкими обобщениями Э. Зюсса⁷, давшего впервые синтез огромной геологической работы, разрозненно и не связано шедшей десятилетиями раньше него в разных странах.

* Световой год равен $9,463 \cdot 10^{12}$ км = 0,307 парсеков.

Э. Зюсс ясно сознавал планетный характер строения Земли из концентрических обособленных областей – *геологических планетных оболочек*.

Можно это проверить до известной степени *астрономически*. Во-первых, все планеты (кроме астероидов, которые и по другим соображениям не могут быть прямо объединяемы в одну группу естественных тел с планетами без особых для этого доказательств) имеют шарообразную форму и для всех можно установить наличие газовой наружной оболочки – атмосферы, – имеющей для Земли столь своеобразное и сложное строение⁸.

Концентрические оболочки – газовые – установлены и для звезд – для нашего Солнца.

Объяснить эти явления мы сейчас точно не можем, но едва ли можно искать их вне проявления всемирного тяготения в движущихся материальных телах шаровой формы. В них максимальное проявление силы тяжести должно наблюдаться в центре шарообразного тела.

Оставляя в стороне всякие дальнейшие теоретические представления, мы можем для нашей цели ограничиться сказанным и рассматривать существование планетных (и звездных) концентрических оболочек как точно установленный факт наблюдения, хотя полной удовлетворяющей нас теории этого явления еще нет.

41. В геологическом обобщении Э. Зюсса часть его представлений является житейским издревле наблюдением, всем ясным и понятным. Таково представление об *атмосфере*, об окружающем нас воздухе. Уже древние эллины более 2000 лет назад, принимавшие шаровую форму нашей планеты и создававшие ее полную аналогию с другими планетами, которые представляются наблюдателю в виде передвигающихся звезд на небосклоне, достигли в этой области мироздания правильных представлений.

Но в научную мысль и в сознание мыслящих людей оно вошло только с XVI столетия, когда учение Коперника было опубликовано печатно (в 1542 г.) и через несколько десятилетий в начале XVII в. получило окончательное признание, а вскоре после того газовая среда, весомая и материальная, ее составляющая, получила в ряде своих свойств реальное физическое понимание.

К тому же перелому в XVI–XVII вв. относится и первое представление об океане как об едином всемирном Океане, о *водной земной оболочке – гидросфере* – в связи с первыми кругосветными путешествиями и открытием Америки. В конце XVIII в. французский ученый и государственный деятель Ш. Кларе де Флерье это понимание выразил ясно как понятие о *едином всемирном Океане*.

Но только в самом конце XIX в. Э. Зюсс⁹ расширил это понятие, ввел понятие о *биосфере*, об особой области жизни на планете, *гидросфере* – области воды и *литосфере* – безжизненной области *камня* (горных пород).

Из него произошли современные представления. Корни идей были выявлены в XVIII в. – тогда д'Азир ясно отметил важность жизни¹⁰ и ее геологическое значение. Бюффон охватывал земной шар как объект геологии и ярко отличал внешние его части от внутренних. Современник Зюсса А. Добрэ и его ученик С. Мёнье внес представление о металлическом ядре планеты, исходя из изучения метеоритов^{10а}.

42. Современные наши представления могут быть сведены к следующему краткому изложению.

Наша планета состоит из резко отграниченных концентрических *областей*, иногда ярко отличающихся друг от друга по своему физико-химическому составу и свойствам. Эти области – я буду называть их *геологическими оболочками* – распадаются на области меньшего отличия, которые, согласно предложению Меррея (1910)¹¹, можно называть геосферами*.

Эти деления мы можем сейчас с достаточной точностью провести только для областей, ближайших к нашему обитанию. Вверх и вглубь от нее наши знания – и наше понимание характера и свойств геологических оболочек – становятся все более отрывочными и неясными. Конкретно мы быстро теряем – подымаясь и спускаясь мыслью – их понимание. Мы в них – дети Земли в сущности биосферы – попадаем в нам глубоко чуждый и непонятный мир явлений, в тот же самый мир Космоса, в котором, как песчинка теряется наша планета, который открывается нам астрономией и в мир земных явлений, нам кажущихся чуждыми, но которые имеют аналогию только в процессах, выявляемых космофизикой и космохимией. Эти земные явления нам кажутся чуждыми, космическими только потому, что они остаются вне поля нашей обычной научной работы, не проявляются или почти не проявляются в биосфере.

В действительности же они господствуют на нашей планете, но наименее нам доступны по области нашего обитания.

Такое состояние знаний есть явление временное, преходящее.

43. Сейчас мы можем выделить¹² следующие *геологические оболочки* планеты.

1. *Электромагнитное поле Земли – физический вакуум*, сливающийся с *электромагнитным полем Солнца*, вносящим и материальные корпускулы своих радиаций в поле нашей планеты. Это поле высокой атмосферы, несомненно, по-видимому, превышает тысячу – полторы тысячи километров от уровня геоида.

Верхняя граница ионосферы временная и, вероятно, будет более точно определена в ближайшее время.

Надо иметь в виду, что область высокой атмосферы находится сейчас в энергичной научной разработке, и мы далеки еще от ясного понимания происходящих здесь явлений.

Ионосфера сливается и незаметно переходит в физический вакуум, который (в нем сказывается вращение планеты около ее оси) начинается, вероятно, выше 500 км от уровня геоида и заходит вверх за 1000 км.

2. *Ионосфера*¹³, материальная оболочка – разреженный газ, вызывающий своим разрежением и сильным магнитоэлектрическим полем, которое ему отвечает, разнообразные химические и электромагнитные процессы.

Чрезвычайно характерно, что молекулы – все в большем числе – с высотой ионизируются и распадаются на свободные атомы, тоже несущие электрические заряды – атомы азота и кислорода в первую очередь (они и здесь, как в тропосфере, составляют главную массу газовой оболочки). Они обладают свойствами нам в нашей тропосфере неизвестными и с далеким приближением проявляющимися в опытной установке наших физико-оптических

* Надо иметь в виду, что нет, к сожалению, полной договоренности о понимании понятий «геологическая оболочка» и «геосфера».

лабораторий. Фотохимические процессы выступают здесь на первое место, вызываемые энергией Солнца. Это – область, всецело создаваемая Солнцем.

Мы недостаточно сознаем это – но то же самое наблюдается и в биосфере, в совершенно другом проявлении этого влияния. В ионосфере космические процессы, а не планетные процессы господствуют.

В связи с этим тепловые процессы, здесь идущие, играют необычную для нас роль, создавая области низкой и высокой температуры. Эти явления в другой, по-видимому, форме сказываются в стратосфере, где они были открыты Линдеменом и Добсоном (1922). В ионосфере их проявление важно как выявление единства ионосферы в качестве особого самодовлеющего целого, *особой земной оболочки*.

Стюарт в середине XIX в. теоретически предвидел ее существование на нашей планете, но только изучение радиоволн позволило конкретно установить это явление в 30-х годах XX в.

Несколько цифр позволят более конкретно представить себе царящие здесь условия. По-видимому, существуют два повышения температуры на 100 км от уровня геоида (уровень E) и на 300 км (уровень F). Температура в первом случае может отвечать 380 °K для уровня E и 1400 °K для уровня F. На 90 км начинается повышение температуры. Для 100 км количество молекул и атомов в кубическом сантиметре равно 10^{12} , а на высоте 300 км равно 10^{10} . Это отвечает уже вакууму.

Граница между ионосферой и стратосферой подвижная – подобно тому, что наблюдается для тропосферы и стратосферы.

3. *Стратосфера* – в нижних частях переходит в *биосферу*, в ее газовую геосферу – в *тропосферу*. Наверху сливается с *ионосферой*.

Граница между стратосферой и тропосферой определяется открытой Тейсеран де Бором в 1902 г.¹⁴ инверсией температуры. Тейсеран де Бор показал, что на некоторой высоте от уровня геоида наблюдаемое всюду в тропосфере понижение температуры с удалением от поверхности геоида прекращается и температура начинает повышаться.

Можно принять как удобную границу между тропосферой (геосферой биосферы) и стратосферой ту поверхность, которая одновременно охватывает все точки инверсии температуры. Это поверхность не шаровая, разная на разной высоте в зависимости от оси вращения и от рельефа; около полюсов она лежит ближе к земной поверхности – у экватора выше. У полюсов 8–9 км, у экватора – 12–16. Самая низкая температура, наблюдавшаяся на нашей планете, наблюдалась на высоте 16 км над Батавией и равнялась 182 °K (–98 °C?).

Чрезвычайно характерно, что до 20 км отношение между O_2 и N_2 не меняется – выше уменьшается кислород и увеличивается количество гелия (до нескольких объемных процентов). Выше явление резко меняется, и, по-видимому, на 1000 км весь азот и кислород находятся в атомном состоянии.

Озон имеет максимум между 20–25 км и быстро исчезает кверху.

По-видимому, однако, характер стратосферы как *азотно-кислородной* оболочки сохраняется до конца; преобладание азота тоже сохраняется.

Ионизированные атомы кислорода по химическим и физическим свойствам отличны от обычного кислорода тропосферы, от характерной для нее свободной инертной кислородной молекулы O_2 . Точно так же и молекула азо-

та тропосферы N_2 резко отлична от ионизированной молекулы азота стратосферы – N_2 . Это – резко разные естественные тела.

Для нас важно, что в стратосфере и выше нет паров воды.

По-видимому, на Земле вся вода сосредоточена только в одной геологической оболочке – *в земной коре*.

4. *Земная кора* – область жизни человека, наиболее точно научно изученная область планеты.

Это та область, в которой сосредоточены все наши непосредственные впечатления о нашей планете.

Говоря о Земле, человек представляет только земную кору. Больше того, он из нее конкретно представляет только определенную верхнюю ее геосферу – *биосферу* – область своей жизни и смерти. Из биосферы он через стратосферу, ионосферу и электромагнитный вакуум планеты видит Космос и до известной степени может его изучать¹⁵. Он проникает сейчас в стратосферу и стремится выйти в своих аппаратах в космические пространства.

Земная кора представляет область, где только находятся минералы воды, которые сосредоточены, как мы увидим, только в верхних ее геосферах. Конкретно во всем дальнейшем мы только с ними будем иметь дело.

Мощность всей земной коры от тропосферы и до геосферы основных пород включительно не превышает 60–70 км.

Верхняя граница, совпадающая с нижней границей тропосферы, определяется точно открытой Тейсеран де Бором областью температурной инверсии. Газовые разреженные области, где наблюдаются эти явления, перемещаются в пределах нескольких километров (до 10?) в разных местах земного шара около полюса и около экватора разным образом. Это – граница вечно подвижная.

Нижняя граница более условна, так как под влиянием высокого давления мы встречаемся здесь с веществом, агрегатное состояние которого ничего общего не имеет с нашими конкретными представлениями о жидкости, твердом теле и газе. Это особого рода пластические стекла силикатовые и алюмосиликатовые, температура которых в земной коре, вероятно, не превышает в целом 100 °С, – может быть, впрочем, больше.

Уже для 60 км от уровня геоида давление здесь достигает 20 000 атм. (2000 Мбар).

Обычно для земной коры принимают мощность 50–60 км, т.к. на этой глубине есть скачок в механических свойствах вещества планеты, сказывающихся в ходе сейсмических волн.

На этом основании можно считать, что конец коры выветривания лежит где-то в геосфере «основных» пород, причем переход от нее к следующей геологической оболочке постепенен.

Наши знания об этих глубинах – и с химической и с минералогической точки зрения – очень недостаточны.

Ниже метаморфической и гранитной оболочки наши знания теряют эмпирическую основу, а теоретические представления не могут опираться ни на какую научную основу, сколько-нибудь достаточно разработанную и опирающуюся на точные факты.

Мне кажется, даже в наиболее распространенные, можно сказать общепризнанные представления, необходимо внести серьезные поправки, их ограничить и выразить иначе.

44. Обычно представляют себе так, что ниже гранитной оболочки мы встречаемся с оболочкой *основных пород*. Говорят о *дунитовой*, *перидотитовой* оболочках. Зюсс выразил это ярко, геохимически подчеркнув увеличение алюминия (алюмосиликатов) в верхней – гранитной оболочке, назвав ее Si–Al – «сиаль» – для более глубокой, подчеркнув уменьшение алюминия и увеличение магния, – Si–Mg – «сима», – характерного для оливиновых пород, где в твердом растворе преобладают ортосиликаты Mg и Fe.

Это предположение имело для себя реальным основанием гипотезу, впервые высказанную Добэрэ о значении метеоритов для понимания внутреннего строения нашей планеты. Едва ли можно на этом основываться с той же степенью допустимости, какую можно было иметь для этого в XIX и в начале XX в.

Безопасно оставить эти представления в стороне, т.к. галактическое происхождение метеоритов сейчас все более представляется вероятным.

В действительности мы имеем для суждения одно только точно установленное наблюдение – *увеличение удельного веса* глубинных пород, которое вытекает из сейсмографических наблюдений и теоретически неизбежно следует из ньютоновских законов тяготения.

Удельный вес действительно не противоречит основным породам – дуни-там и перидотитам – но не противоречит и глубоким породам, богатым алюминием, на что для эклогитов первый обратил внимание Эскола¹⁶.

Мы должны считаться с тем, что в тех областях больших давлений, которые лежат ниже 60 км от уровня геоида и глубже и – «физические состояния» – твердое, жидкое и газообразное и химические молекулы силикатов и алюмосиликатов, нам в биосфере известные, должны резко коренным образом меняться. Едва ли можно думать, что мы будем иметь на этих глубинах те же силикаты и алюмосиликаты, которые мы наблюдаем в областях, нам известных. *Они должны обладать большим удельным весом*, т.е. атомы их должны давать более плотные структуры.

При этих условиях алюмосиликаты так же легко могут существовать, как и силикаты. Возможно сверх того увеличение в их составе атомов тяжелых металлов (как железо). Ниже гранитной геосферы должна лежать область более тяжелых силикатовых и алюмосиликатовых пород, в том числе, может быть, и основных.

Называть ее геосферой основных пород можно только очень условно¹⁷.

Важно отметить, что в еще больших глубинах в их давлениях создаются благоприятные условия для широкого развития каолинового ядра. Ферросиликаты этого строения должны давать особенно устойчивые формы нахождения. Ибо тетраэдрическая группировка атомов этого ядра отвечает наибольшему числу атомов в кубическом сантиметре, т.е. наиболее удельно тяжелым соединениям.

45. Возвращаясь к геологической оболочке ниже 60 км от уровня геоида, мы встречаемся с мощной областью, очевидно, силикатовых (может быть, алюмо- и ферросиликатовых пород), которая совершенно постепенно, без ярких скачков продолжается до 1200–1500 км и которая, вероятно, представля-

ет *алюмоферрисиликатовую* оболочку, о характере и свойствах которой мы не имеем пока никакого понятия.

Перерыв в сейсмических волнах между земной корой и ею менее резок, чем перерыв в нижней ее границе.

Можно считать поэтому, что и материальный субстрат ее менее отличен от земной коры и на очень большую глубину сохраняется в основных чертах неизменным, состоя в основном из силикатов, алюмосиликатов и феррисиликатов.

Начиная от удельного веса 3,4–4 *алюмоферрисиликатовая* геологическая оболочка охватывает огромную часть планеты.

Условно можно назвать ее:

5. *Алюмоферрисиликатовой геологической оболочкой* постепенно растущего веса с глубиной.

Можно думать, что здесь или 1) появляются сразу более тяжелые металлические тела среди алюмоферрисиликатов или 2) богатые тяжелыми (богатыми Al и Fe?) силикатами с очень плотной кристаллической сеткой.

Эти силикатовые пластические массы, которые мы не можем назвать ни твердыми, ни жидкими, строят огромную массу планеты на глубине от 50 до 2900 км от поверхности геоида.

Мы находимся здесь на границе возможных для нас конкретных представлений, в среде вещества под давлением десятков тысяч мегабар, температура которого, вероятно, невысокая. Среду эту образно представить мы не в состоянии.

Конкретная мысль натуралиста не идет пока дальше, ожидая новых открытий, новых фактов.

Эта алюмосиликатовая оболочка идет, по Б. Гутенбергу¹⁸, до глубины 2900 км с перерывом свойств (сейсмических – упругих) при 1200 км сверху¹⁹. Едва ли можно сомневаться, что химический состав меняется при 1200, но не резко, так что можно думать, что общий характер вещества не меняется. При 2900 км *скачок резкий* и здесь сейсмическая волна встречает резко иное тело – другую геологическую оболочку. Это металлическое тело?

Мы должны здесь все эти числа принимать с известной осторожностью. Вероятно, будут введены большие поправки, которые значительно изменят конкретную картину. Но все же это, по существу, прочная база, на которую можно опираться, для того чтобы идти дальше, изменяя, но не разрушая базу.

6. *Металлическое ядро планеты.* На нахождение внутри планеты металлического ядра – *железного* в своей основе – указывает ряд явлений, о которых я уже упоминал раньше; во-первых, магнитное поле Земли, независимое от электромагнитного поля Солнца, которое захватывает всю земную орбиту, едва ли может быть иначе объяснено.

И, во-вторых, высокий удельный вес нашей планеты. Самостоятельные вычисления приводят разных исследователей к заключению, что при среднем среднем весе планеты, равном 5,53, удельный вес вещества ядра в центре будет без поправки на влияние давления равен 8,15²⁰ (с поправкой около 12).

Эта величина выше удельного веса железа (7,8) или железа – никеля.

Приходится допустить примесь более тяжелых металлов.

Обычно при этом допускают, что это ядро горячее, расплавленное, жидкое.

Никаких реальных оснований для такого заключения нет и можно с ними не считаться. В них, с одной стороны, сказываются отголоски старых космогонических представлений о происхождении нашей планеты из раскаленного газового тела, впоследствии из раскаленного жидкого, которое не имеет никакой опоры в наблюдаемых фактах и корни которого связаны с космогоническими – религиозными или философскими – в значительной мере фантастическими, по своему генезису науке чуждыми, идеями.

А с другой стороны, сказывается недостаточно глубокий логический анализ «агрегатного физического состояния» вещества. Как уже указано, мы должны говорить об агрегатнофизическом состоянии не материи, а химических соединений, с одной стороны, а с другой, едва ли можно приравнивать к известным нам твердым, жидким и газообразным состояниям, те «состояния» этих тел – проявления их химических свойств – которые наблюдаются ниже земной коры – при давлениях, много превышающих десятки тысяч атмосфер.

Тем более, что все указывает нам, что температура ядра планеты может быть очень низкая.

46. Из всего вышесказанного ясно, что только одна земная кора может интересовать минералога и только ее термодинамические условия определяют геохимию и гидрохимию природных вод.

Мы увидим в дальнейшем, что и в ее пределах – в тех более мелких геологических оболочках – геосферах, на которые она распадается, вода распределяется неравномерно.

В этой области мы стоим на почве фактов, наше знание здесь более точно.

Земная кора установлена на основании геологических наблюдений. Никаких гипотез, ни предположений в этом понятии – кроме названия – нет. Это эмпирическое обобщение о порядке чередования горных пород, их одинаковой последовательности с глубиной на всей поверхности планеты.

Понятие было создано в XVIII в., причем, по-видимому, впервые ясно и определенно этот порядок смены пород при углублении указал венецианец д'Ардуино, но более или менее ясное понятие об этом имели многие наблюдатели и независимо, иногда раньше д'Ардуино, в нашей стране – петербургские академики И. Леманн и П.С. Паллас.

Этим и многим другим точным и конкретным зачинателям и наблюдателям фактически следовал Э. Зюсс, который в наше время сделал последнее обобщение, из которого уже мы исходим.

Название земной коры ей было присвоено, когда в самом конце XVIII и начале XIX в. геологической мыслью овладели космогонические представления о происхождении Земли из Солнца, из первоначально газообразной, а затем жидкой расплавленной ее массы. Кору представляли как кору застывания и предполагали расплавленную массу недр планеты, близкой к земной поверхности.

Это все отошло или отходит в историческую давность, но слово сохранилось в другом понимании.

Те концентрические *геосферы*, на которые распадается, как мы сейчас увидим, земная оболочка, «земная кора», совершенно необъяснимы с точки зрения коры застывания жидких масс, и установленные точные наблюдения являются научным фактом, а не гипотетическим выводом.

Это следующие геосферы:

а) *Биосфера*²¹, в которой мы различаем *воздух – тропосферу, всемирный океан – гидросферу, твердую кору выветривания – педосферу*.

б) *Стратисфера*²² – геосфера *осадочных пород*.

в) Верхняя и нижняя *метаморфические геосферы*.

г) *Гранитная геосфера*.

д) Геосфера *основных пород* (считая сверху: *базальтовая, перидотитовая, дунитовая, эклогитовая*).

Глубина *гранитной геосферы* – где она есть – измеряется 16–25 км.

Нижележащая геосфера может быть разного состава – учитывая изменения с глубиной – *базальтовая, перидотитовая, дунитовая, эклогитовая – геосфера основных пород* – доходит до пределов земной коры. Она сливается с эклогитовой оболочкой.

Эти названия не отвечают петрографическим объектам, которым они одоименны. Как правильно указал проф. И.И. Заславский²³, при давлениях, которые характеризуют эти геосферы, должны существовать другие полиморфные разности силикатов и алюмосиликатов – другие их молекулы. С другой стороны, здесь не могут существовать физические состояния: твердое, жидкое и газообразное. Мы имеем здесь вещество в особом пластическом состоянии, действительно своеобразное стекло – *пластическое стекло*.

То же самое должно наблюдаться и в нижних слоях *гранитной оболочки*.

Эти свойства должны проявляться для нас еще более чуждыми, так как температура должна с глубиной повышаться и превосходить 100 °С.

Петрографические названия отвечают только удельному весу и валовому химическому составу этих оболочек.

В коре выветривания средний удельный вес не превышает 2,6–2,7. В *гранитной геосфере* – даже учитывая влияние давления в нижних ее частях – он немного больше. В геосфере основных пород он достигает 3,4.

Стекловатое состояние вещества этой геосферы за пределами земной коры должно, благодаря огромным давлениям, много превышать 4,0.

Вместо структуры дунитов, перидотитов или эклогитов мы имеем здесь сжатую, проникнутую газами или их химическими соединениями стеклянную пластическую массу. Мы все время должны иметь в виду, что понятие «стекла» не отвечает здесь нашему обычному стеклу, так как относительно высокие температуры – уже в метаморфических геосферах превышающие 100° – и большое количество растворенных газов должны резко менять свойства «стекла».

По составу это, конечно, в основной своей части алюмосиликатовое стекло. Обычно думают, что в основной геосфере Al уменьшается в своем значении, Si и Mg увеличиваются. Но появление – возможное, “эклогитов” как самых глубинных кремневых масс земной коры, заставляет быть осторожными к этому выводу.

Если исходить из фактических данных и считать основным источником тепловой энергии нашей планеты ядерный процесс – радиоактивный распад

ее атомов – то надо ожидать, что где-то близко от геосферы основных пород достигается максимальная с этим связанная температура и начинается ее падение. Возможно, что подобно тому как в тропосфере инверсионный слой – слой наиболее *низкой* температуры – отделяет ее от стратосферы, так и нижняя граница земной коры определяется слоем максимальной температуры, тоже «инверсионным» слоем – максимальной температуры, отделяющей ее от нижележащей геологической оболочки – «эклогитовой».

47. По-видимому, в области гранитной геосферы существует резкое нарушение симметрического распределения земных геосфер. В области всего Тихого океана, большей части Индийского и возможно части Атлантического (!) наблюдается разрыв – *тектоническая диссимметрия*, приводящая к тому, что гидросфера непосредственно лежит над пластичной *геосферой основных пород*, являющейся, по-видимому, самой глубокой частью земной коры²⁴.

К этой тектонической диссимметрии мне придется вернуться позже.

Диссимметрия – очевидно уже не тектоническая – проявляется и в другой, граничащей сверху с корой выветривания земной оболочкой – в стратосфере. Она сказывается в том, что явления химического состава стратосферы в нижних ее частях различны в Южном и в Северном полушарии. Южное и Северное полушария тектонически резко диссимметричны. В одном – Северном – резко преобладает суша, в другом – океан. Это резко различное распределение воды и суши генетически связаны с диссимметрией гидросферы. Оно может быть выражено еще более резко, если мы не будем связывать его с осью вращения планеты, функциональная зависимость с которой у диссимметрии сложна.

Диссимметрия стратосферы выражается в распределении *озона*, количество которого ясно увеличивается в водном полушарии²⁵. Оно сказывается и в наиболее низкой температуре в инверсионном слое, которому отвечает граница тропосферы и стратосферы над этим полушарием; такой низкой инверсионной температуры в Северном полушарии нет.

Эта диссимметрия только намечена, но не изучена.

48. Очень распространено представление, что температура в твердой коре выветривания на суше повышается по мере углубления в нее от земной поверхности.

Этот вывод правилен для доступных нашему непосредственному наблюдению земных глубин – и когда этот бытовой исконный опыт рудокопов попал в первой половине XVII в. в научную литературу и был связан в том же веке с геологическими гипотезами – научно философскими – он сыграл большую роль в представлении о земной коре, как о коре застывшей, раньше расплавленной, планеты, – представление, которое охватило широкие круги ученых в новой слагавшейся в конце XVIII в. науке – геологии.

От этого эмпирического точного наблюдения, глубина которого до XIX в. немного превышала один километр, далеко было до высокой температуры расплавленной планеты.

Но вулканические извержения, горячие источники ясно указывали, что температура земных глубин много превышала температуру, с которой реально встречались техники.

Мы знаем сейчас, что вулканы имеют временное существование и такое же временное имеют все другие проявления горячего вещества, выходящего

на земную поверхность из земных недр. Температура этих образований едва ли превышает на земной глубине 1000 °С (для лав), в газовых проявлениях и в горячих водах 140 °С. Выходя на земную поверхность, температура под влиянием химических процессов в газовой, богатой кислородом тропосфере, увеличивается, в реакцию входят O_2 , N_2 , H_2O и органические остатки, попадающие в алюмосиликатовую расплавленную массу, в поднимающуюся лаву.

Наблюдения геологических разрезов показывают, что вся твердая земная кора проникнута такими же некогда расплавленными алюмосиликатовыми массами, застывающими не выходя на земную поверхность под высоким давлением вышележащих горных пород.

Эти плутонические горные породы благодаря своей высокой температуре и сопровождающим их газовым выделениям изменяют структуру и состав окружающих их горных пород, не переводя их в расплавленное состояние.

Эти явления можно представить себе так, что в твердой земной коре существуют среди относительно холодной коры участки расплавленной магмы – очаги – 800–1000 °С (едва ли 1200 °С?). Эти участки создаются внезапно (в масштабе геологического времени) и существуют геологически не очень долго. Иногда они имеют выход в тропосферу и в гидросферу – и дают тогда вулканы, сальзы, газовые струи; иногда такого выхода не имеют и медленно застывают под огромным давлением вышележащих слоев на месте своего образования.

Среди газовых образований, с этим связанных, находятся полости, местами образующиеся и заполненные не расплавленными магмами, а перегретыми газами – таковы содержащие водяные пары, с которыми мы встретимся ниже, выходящие на земную поверхность.

Аналогичные газовые – пневматолитические – реакции должны идти, и играть большую роль и в магматических очагах, застывающих в земных глубинах.

Эти процессы только сейчас охватываются более глубоким научным исследованием, являются областью научного эксперимента²⁶.

Количество вулканов, одновременно существующих в данный момент, не превышает 2500–3000, учитывая все выходы лав и газов наружу. Один и тот же очаг может дать множество выходов. Количество очагов, имеющих выход, относительно очень ограничено. Едва ли оно много превышает в нашу эпоху 300. Это ничтожное число для всей поверхности суши. По-видимому, количество подводных – выходящих в гидросферу вулканов – больше.

Но все же количество очагов, имеющих выход наружу, ничтожно по сравнению с очагами, такого выхода не имеющими. Земная кора переполнена массивными породами, застывшими «очагами» расплавленных пород, как имевшими, так и не имевшими выход наружу.

Но никогда не было сплошной одновременно расплавленной земной оболочки, например гранитной – как это раньше думали. Она разновременно была в расплавленном состоянии.

Очаги современных вулканов лежат иногда очень не глубоко, например для Везувия на глубине порядка 5 км.

49. Причина, вызывающая образование магматических очагов, до последнего времени нам была совершенно загадочна. Сейчас может быть мы подходим к явлениям, которые позволяют разрешить загадку.

В начале пробовали связать вулканы с поверхностными явлениями – с химическими реакциями между остаточной магмой, сохранившейся из древних до геологических стадий планеты, и морской водой. Но эти упрощенные гипотезы были давно оставлены.

В сущности, сейчас всякая попытка объяснения, связанная с остаточной космической теплотой Земли, оставлена в стороне; эта космическая теплота не имеет никакой опоры в геологических фактах, кроме тех, для объяснения которых они принимались во внимание.

Сейчас возникла новая отрасль геологии – *радиогеология* – которая связывает геологию с радиоактивными явлениями. Мы можем сейчас видеть, что радиоактивный распад атомов рядов урана, тория, калия, рубидия и т.д. сопровождается тепловым эффектом, совершенно достаточным для объяснения грандиозных геологических явлений без того, чтобы прибегать к космогоническим гипотезам, давно потерявшим эмпирическую основу и держащимся по рутине.

В области этих же явлений впервые сейчас (1939 г.) открывается новое явление, которое позволит, может быть, выяснить генезис вулканических явлений. Я не могу здесь на этом останавливаться. По-видимому, необходимая, колоссальная энергия связана с *выделением нейтронов* при распаде атомов²⁷. По этому пути, должно быть, пойдут искания ближайшего будущего.

50. За пределами земной коры 60–100 км наши знания становятся чрезвычайно отрывочными. Мы вступаем в область больших давлений и местами высоких температур (с большими углублениями внутрь планеты, может быть, температура уменьшается).

Давление неизбежно все увеличивается по мере приближения к центру планеты – явление кажущееся нам простым и само собой разумеющимся, но, в действительности, столь же научно загадочным, как научно загадочно всемирное тяготение.

Давление увеличивается не только постепенно, но и скачками, в зависимости от разного удельного веса строящего земную оболочку вещества. Удельный вес нашей планеты равняется 5,5, а удельный вес силикатов и алюмосиликатов, строящих биосферу и особенно литосферу, колеблется в пределах для обычно им отвечающих минералов в пределах 2,6–3,4. Очевидно отсюда, что внутренние слои земного шара должны иметь удельный вес больше 5,5. Это – основные числа для точного научного, независимого от гипотетических построений, представления о строении планеты нашей, как целого природного тела.

Отсюда независимо от каких бы то ни было других представлений становится чрезвычайно вероятным, что ядро *Земли* – *металлическое*. На это указывают и магнитные свойства планеты как целого. Магнитное поле Земли получает простое объяснение, если допустить, что оно состоит из α -железа. Удельный вес железа однако равен 7,8, но вычисление плотности ядра планеты дает число значительно большее, равное 8,3, без поправки на сжатие; а с этой поправкой около 12 (§ 45, прим. 20).

Но давление вышележащих слоев должно здесь достигать огромных размеров – такой величины, которая недоступна по мощности нашим лабораториям. Мы не можем иметь вполне ясного представления о химическом и физическом характере вещества, подвергнутого такому давлению.

Чем ближе к поверхности, тем свойства агрегатных состояний – фаз вещества – становятся более близкими к нам хорошо известным твердым, жидким и газообразным, причем как указано основные свойства жидкого, вернее полужидкого, пластичного все более резко выступают.

Это геологическое представление может быть подтверждено сейсмическими наблюдениями больших землетрясений, как это впервые ясно понял Р. Ольдгам²⁸ в 1900 г.

Анализ наблюдаемых сейсмических волн на суше позволяет сделать заключение, что на глубинах, превышающих соответственно 10–20 км²⁹, мы имеем скорости слагаемых сейсмических волн, которые отвечают для верхней оболочки граниту, нижней – дуниту, а промежуточной – базальтовому стеклу.

Несколько труднее получить сейчас ясный и определенный ответ для толкования более глубоких сейсмических дрожаний. В эти толкования входят всегда гипотезы и заключения путем экстраполяции.

Но, по-видимому, можно утверждать, что примерно на глубине $\frac{1}{3}$ радиуса Земли эти дрожания переходят в другую среду, которая отвечает более плотному веществу, возможно металлическому³⁰.

Мы должны ждать дальнейших наблюдений.

Пока мы можем допустить, что алюмосиликатовая и силикатовая оболочка идет на большую глубину, более 2000–3000 км.

51. Прежде чем идти дальше, я хочу еще раз подчеркнуть отличие представления о структуре планеты, даваемого в предыдущих параграфах от того, какое является господствующим в современной научной литературе и в современной научной работе.

Это отличие заключается в том, что в нем оставлены в стороне все гипотетические представления о прошлом, пережитом нашей планетой в догеологический период ее существования, играющие, как легко убедиться, такую большую роль в наших научных концепциях, и даже того больше, в наших современных научных исканиях.

А между тем, как легко убедиться, что сама мысль о существовании догеологического прошлого планеты является в геологических науках, как *deus ex machina* – что она не только не вытекает из геологических фактов, но даже, несмотря на более чем двухсотлетнее свое существование – с Бюффона и раньше, – она не привела ни в одном случае к выявлению в окружающей нас природе (фактически в биосфере) к какому-нибудь проявлению реального существования резко отличного от современного (геологического) до геологического былого нашей планеты.

Геологическое прошлое, которое мы сейчас изучаем, имеет совершенно иной характер, указывает нам необычайную и неожиданную для многих близость основных физико-химических параметров окружающей нас природы с современным их проявлением.

Может быть, особенно ярко и глубоко мы можем это видеть, если обратимся к наблюдению конкретных явлений окружающей нас природы, с одной стороны, биосферы и, с другой, если остановимся на играющих такую большую роль в «догеологических процессах» тепловых состояниях нашей планеты.

В результате вековой геологической работы геологи – вопреки своим ожиданиям – вынуждены были под влиянием силы фактов прийти к таким заключениям.

Планета наша переживает определенную химическую эволюцию. «Геологически медленно атомный химический состав живого вещества меняется. Исчезают одни химические элементы и нарождаются новые. В наше время создаются гелий и свинец. Исчезает уран, торий, актино-уран, один изотоп калия и рубидия. Создаваемый гелий состоит из одного устойчивого изотопа. Свинец состоит из четырех изотопов атомных весов 204, 206, 207 и 208... Как будто бы свинец на Земле образуется вновь, являясь новым на земном шаре химическим элементом, возникшим в заметном количестве впервые в доархейское время» (В.И. Вернадский. О значении радиогеологии для современной геологии // Тр. XVII Междунар. геолог. конгр., 1939. С. 234.) Это – «фон», «на котором строится геологическая история нашей планеты в ее химическом аспекте» (Там же).

На фоне этом эмпирические факты геологии дают такую картину.

На всем протяжении геологического времени они наблюдают те же самые геологические процессы – вернее, *один единый геологический процесс* – без катастроф, приводящих к новому процессу. Это ярко сказывается в том, что *одни и те же минералы образуются ныне, которые образовывались и в древнейшем архее.*

Хотя в химической жизни и химическом сложении Земли определенные изменения есть, но здесь они на данном промежутке времени еще не отразились. На всем протяжении геологического времени физико-химические условия, например температура, были в пределах своих колебаний те же, которые наблюдаются сейчас – при которых могла существовать жизнь в биосфере и в этих пределах шел *эволюционный процесс изменения живых организмов*, перерыва нигде не было – никаких признаков начала жизни не было. Это ярко выражается в том, что мы должны допускать существование жизни в древнейшем архее и научно точно вместо архея мы можем говорить *об археозое.*

Жизнь на планете ни разу не прерывалась в течение много больше двух миллиардов лет с древнейшего археозоя (допустимо три миллиарда лет, если не больше). Все это время существовали в биосфере те же параметры температуры, давления, химической среды, в общем взятые, идентичные тем, которые существуют сейчас вокруг нас.

К этому же приводит то соображение, что в метаморфизованных породах до археозоя включительно мы имеем все переходы к современным осадочным породам – химически тесно связанные с изменением субстрата жизни – органогенных пород и продуктов выветривания. Выветривание есть процесс биокосный.

Можно научно утверждать, что оно шло в общем в археозое и в промежуточных к нашему времени слоях, так же как идет сейчас. Основные черты его явно неизменны в аспекте времени. Допустимо, что основные агенты – микроорганизмы – не менялись и морфологически в геологическом аспекте времени.

52. Наши представления о геологическом прошлом получили такое выражение только в XX в. прежде всего потому, что была выяснена в самом веществе нашей планеты энергия – атомно-ядерная или радиоактивная энергия – активная и иманентная³¹, совершенно достаточная для объяснения всех

явлений, для понимания которых геологи и астрономы создавали фантастически – математические численно выраженные картины прошлого нашей планеты.

Геология вступила благодаря этому на новый путь развития. Перед ней открылся целый ряд неожиданных и негаданных земных процессов космического характера, грандиозное проявление которых одновременно стало ясным и в астрофизике.

Тепловая энергия, присущая земному веществу, оказалась достаточной для объяснения всех явлений, генезис которых относится к догеологическим периодам существования нашей планеты.

Эти процессы, которые идут вокруг нас – незаметно для нас в веществе планеты, – могут быть точно учтены и исчислены.

Мы еще далеко не все их охватили, не все их знаем. Они длятся по крайней мере три миллиарда лет без перерыва, но уже сейчас мы можем утверждать, что интенсивность их в ходе времени различна³² и, по-видимому, закономерна.

53. В истории природных вод мы имеем дело исключительно с *земной корой* и можем оставить в стороне все другие геологические оболочки.

В этой оболочке и во всех явлениях, в ней имеющих место, очень резко проявление *времени*. Все без исключения процессы, в ней идущие, меняются закономерно «с ходом времени». Как и все геологические процессы и история природных вод для каждого геологического времени иная.

Сейчас мы можем говорить здесь благодаря явлениям радиоактивности о точном измерении времени в обычных для нас астрономических единицах. На них мы переводим те геологические исчисления времени, которые были выработаны в XIX в. работой геолога и выражаются в *геологических системах* и их подразделениях – ярусах, эрах и т.д.

Эти системы – со всеми их подразделениями – всецело основаны на палеонтологической основе, на изменении фаун и флор и составляющих их организмов в ходе геологического времени.

Они основаны на самом поверхностном явлении планеты, на изменении живого населения биосферы в геологической деятельности. Мы знаем, что геологический процесс становится ясным только в рамках геологического времени, для которого примерно секунда отвечает декамириаде (сто тысяч лет).

Как выяснилось теперь, эти системы точно количественно несравнимы друг с другом. Мы еще не имеем достаточно точной таблицы времени: слишком мало точных эмпирических данных. Но все же мы видим, что в пределах ближайших к нам 200 млн лет располагаются семь систем (от плиоцена до триаса включительно – захватывается даже верх пермской), т.е. приблизительно на каждую систему приходится около 28,5 млн лет, а для следующих 200 млн лет (от пермской до ордовичской включительно – захватываются верх кембрийской) на 5 систем приходится по 40 млн лет³³.

Удивительным образом геологи в течение больше 30 лет не сумели организовать получение точных чисел для установления количественно точной геологической хронологии. И до сих пор нет столь необходимой и столь относительно простой международной организации для ее получения.

54. Я даю здесь одну из последних сводок, основанных на точных конкретных измерениях, сводку А. Холмса³⁴.

**Геологическое время геологических систем, считая от настоящего дня
в глубь веков – в миллионах лет**

	Система	Абсолютный возраст			Продолжительность
Третичная	Плиоцен	от	1	до 12	70
	Миоцен	”	12	” 26	
	Олигоцен	”	26	” 38	
	Эоцен	”	38	” 70	
Меловая		”	70	” 135	65
Юрская		”	135	” 180	45
Триасовая		”	180	” 225	45
Пермская		”	225	” 270	45
Каменноугольная		”	270	” 350	80
Девонская		”	350	” 400	50
Силурийская		”	400	” 440	40
Ордовичская		”	440	” 500	60
Кембрийская		”	500	” 600	100

Все отдельные цифры, здесь данные, являются реальными (округленными) числами геологического времени для палеонтологически точно установленных пород или минералов.

Мы доходим в полученных числах до 1 750 000–1 770 000 лет³⁵. Но в истории природных вод кристаллические и метаморфические породы играют второстепенную роль, и их геологическое прошлое еще чрезвычайно мало распутано.

55. Чрезвычайно характерное явление, которое выявилось уже сейчас, представляет существование периодов более интенсивных и менее интенсивных орогенических циклов, которые могут сейчас наиболее достоверно быть выявлены для Евразийского материка и Америки.

В истории природных вод только более близкие к нам циклы могут сейчас серьезно приниматься во внимание.

По плану этой книги я оставляю в стороне геологическую историю природных вод в течение геологического времени и здесь могу только упомянуть о тех трех последних орогенезах, которые наблюдаются для Евразии и которые выражаются в истории природных вод во многом в резко различных проявлениях.

Для нее важно, что есть изменение интенсивности всех геологических явлений на всей поверхности планеты – в *земной коре*, что существуют как бы критические периоды ее бытия.

Очевидно, мы должны считать существование таких периодов характерным признаком геологического бытия планеты. Самое древнее до сих пор установленное явление в земной коре – уранинит – из нескольких пунктов в Манитобе находится в древнейшем до сих пор установленном орогенезе; по Гекту и Кроупа, длительность его (с поправками) равна 1770 млн лет.

Надо иметь в виду, что интенсивность, которая здесь проявляется, выявляется не в масштабе историческом, а в масштабе геологического времени.

С человеческой точки зрения (масштаб исторического времени) процесс идет так медленно, что изменение его интенсивности не заметно живому обитателю планеты, человеку в том числе. Оно сказывается в геологическом времени – в ряде людских поколений.

Мы только что подходим к числовому охвату этих явлений и мы еще не знаем точно механики этих процессов.

Можно считать, что мы живем в эпоху альпийской складчатости, в альпийском цикле горообразования, и Холмс в своем расчете (см. табл. выше) дает для него длительность в 27 млн лет, считает, что он еще ныне длится.

Этот вопрос о длительности периодов горообразования и их перемещения по земной поверхности стоит сейчас в центре научного интереса геологов.

56. Резкое и коренное несовпадение результатов палеонтологического метода в установлении геологических процессов нашей планеты в ходе геологического времени в результате других методов стало ясным только теперь, во второй половине XX столетия, после того как другие более глубокие геологические процессы, охватывающие всю планету, стали нам ясными. Мы здесь сталкиваемся с основной и недоступной улучшению недостаточностью палеонтологической методики: она может быть применена *только к суше*, т.е. касается только небольшой части планеты – 29,2% ее поверхности. Резкая диссимметрия в распределении суши и моря является характерной, основной чертой строения биосферы, и я еще вернусь к этому более подробно в дальнейшем изложении, так как это основная черта в истории природных вод на нашей планете; 70,8% недоступны исследованию – *геология моря* нам не известна – мы подходим к ней, только изучая *геологию суши*.

Однако положение далеко не безнадежно и значительная часть прибрежных морей (так называемые шельфы) может быть конкретно геологически изучаема. Но все же взятый в целом Океан геологически нам недоступен. И мы должны строить геологию планеты на основании в лучшем случае исследования *четверти* ее поверхности.

Несомненно рост геологических наук позволяет с большим оптимизмом смотреть в ближайшее будущее и можно надеяться на большой рост в ближайшее время наших знаний геологии моря, хотя сейчас нас это представляется невозможным.

Но все же точность изучения и глубина знания геологии Океана – 75%, может быть, немного более (включая в сушу помимо шельфа и моря) – не может сравняться, учитывая наши современные методики и их возможные улучшения – с нашим знанием геологии и шельфа.

57. Нам приходится восстанавливать картину геологического строения на основе точного геологического значения четверти земной поверхности. Это ярко сказывается в господствующих взглядах. Как и раньше, я постараюсь дать здесь сжатое изложение геологических представлений, отбросив из них те, которые вытекают не из научных наблюдений или из не основанных на научных фактах выводах, а связанные непосредственно с гипотезами и теориями, связь которых с научными наблюдениями вызывает серьезные сомнения.

¹ В. Вернадский. Мысли о современном значении истории знаний. Л.: Изд-во АН СССР, 1927. 17 с.

² В. Вернадский. Биосфера. Л.: НХТИ, 1926. 146 с.

³ Только такие теории, как теория тяготения, теория кристаллического пространства.

⁴ См.: В. Вернадский. Очерки геохимии. 4-е (2-е рус.) изд. М.: 1934. С. 61. [Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. 1. Очерки геохимии. 6-е (3-е рус.) изд. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. 696 с.]

⁵ Считая, что область тектонических явлений достигает мощности 60 км, а диаметр Земли равен 12 360 км, это составит 1/206 земного диаметра.

⁶ См.: R. Schwiner. Lehrbuch physikalischen Geologie. I. Berlin, 1936. S. 11. 1 парсек = 3,258 световых лет = $3,084 \cdot 10^{13}$ км.

⁷ Ed. Suess. Entstehung der Alpen. Wien, 1875; Antlitz des Erde I–IV. Lpz., 1883–1909.

⁸ В. Вернадский. Очерки геохимии 4-е (2-е рус.) изд. М., 1934. С. 52. [Избр. соч. Т. 1. 1954. С. 62 и др.].

⁹ См. сн. 7.

¹⁰ F. Viconte d'Azyr. Traité d'anatomie et de physiologie, I. Paris, 1786. P. 6.

^{10a} A. Daubrée. Bull. Soc. Géol. Fr. 28. Paris, 1871. P. 392. В «Очерках геохимии» В.И. Вернадского, 1934, стр. 84, 1954–94 указано, что представления о глубоких частях планет – тел холодных, введены в науку, начиная с 60-х годов, А. Добрэ и С. Менье. Они не противоречат известным свойствам земли и высокому удельному ее весу.

В посмертно напечатанной статье В.И. Вернадского «Проявление минералогии в космосе» (Метеоритика. Вып. III. 1946) автор в связи с идеями Добрэ и Менье интересно рассказал о своей встрече с названными учеными. Эта заметка Вернадского написана в октябре 1944 г. – *Ped.*

¹¹ J. Murray. Oceans. L., 1910.

¹² В. Вернадский. Очерки геохимии. М.; Л., 1934. С. 51–54 [1954. С. 62–64].

¹³ Ср.: о современном состоянии наших знаний F. Paneth. Nature, 143. L., 1939. P. 1074.

¹⁴ Teisserant de Bort. C.R. Acad. Sci. P., 134, 1902, p. 987; *его же*. C. R. Acad. Sci. P., 148, 1909, p. 593. Ср.: Вернадский. Очерки геохимии, 1934. С. 80 [1954. С. 89–90].

¹⁵ [О биосфере за несколько лет перед этим автор писал: «В сущности, человек, являясь частью биосферы, только по сравнению с наблюдаемыми в ней явлениями может судить о мироздании. Он висит в тонкой пленке биосферы и лишь мыслью проникает вверх и вниз». Проблемы биогеохимии, I. Значение биогеохимии для познания биосферы. Изд. 2. М.; Л., 1935. С. 20. – *Ped.*].

¹⁶ P. Eskola. On the Principles of metamorphism. C. R. Soc. Geol. Finlande, 1932, N 5, p. 68–77. Ср.: P. Eskola. Mineral of Rocks. Norsk, geologisk. Tidsksift, 1920.

¹⁷ Только до 1934 г. я считал возможным говорить о магмосфере, не считая возможным отбрасывать вековые представления о расплавленной земной оболочке. Сейчас это представление явно теряет свою опору в представлениях как геологических, так и радиогеологических.

¹⁸ R. Gutenberg. Handbuch der Geophysik. Bd. I. 1931. S. 559.

¹⁹ Возможно, идет и глубже, может быть, до металлического ядра.

²⁰ Числа Вихерта (H. Wiechert. Gött. Nachr., 1897. S. 221) были 8,22 для ядра; для среднего удельного веса Земли 5,58. Джефрейс (N. Jeffreys. The Earth, 2 ed., 1929, p. 219), принимая удельный вес Земли – 5,53 по Бойсу и Брауну, дает для ядра 8,15. Принимая поправку на сжатие, исходя из представлений Вихерта, получаем для среднего удельного веса металлического ядра около 12,0, а для каменной оболочки 4,8 (J. Jeffreys, 1. c., p. 231). См. также R. Schwiner. Lehrbuch der physikalische Geologie. B., 1936. S. 168. Швиннер допускает или поправку на сжатие или примесь тяжелых металлов.

²¹ В. Вернадский. Биосфера. Л., 1926; Очерки геохимии, 4-е изд. 1934 [1954].

²² H. Jeffreys. The Earth, 2 ed., 1929, p. 137.

²³ И.И. Заславский. Химический состав земного шара. Природа, 1931, № 8, стр. 754–766; J. Sasslawsky. Die Verbreitung der Elemente und die Kurve der Atomvolumen. Zschr. anorg. Chem., 204, 1932. S. 222–224.

²⁴ «Породы удельного веса близкого к 3–3,3 – базальтовые, перидотитовые и эклогитовые поднимаются здесь на несколько километров ближе к уровню Океана, чем под континентами». В.И. Вернадский. История природных вод, вып. 1, 1933, стр. 51.

²⁵ R. Bureau, M. Douguet, Ph. Wehrlé. C.R. Acad. Sci. P., 208, 1939, p. 1419; A. Vossy et E. Vossy. Dissimetrie de la distribution de l'ozone dans les deux hemispheres. C. R. Acad. Sci. P., 208, 1939. P. 1829.

²⁶ J. Noetzlin. Volcanisme et chimie nucleaire. C. R. Acad. Sci. P., 208, 1939, p. 1100.

²⁷ См. сн. 26.

²⁸ R.D. Oldham. Propag. of earthquake motion to great distances. Philos Transact., L., 194, 1900.

²⁹ [Это примечание не удалось расшифровать].

³⁰ [То же].

³¹ J. Joly. Radioactivity and geology. L., 1909.

³² См. сн. 29.

³³ A. Holmes. The age of the Earth, 1937. P. 178.

³⁴ A. Holmes, 1. с., p. 124. [Дополнительно использованы A. Holmes. Transact. Geol. Soc. Glasgow, XXI, 1947, p. 117–152; C.F. Davidson. Liverp. a. Manchest. Geob. Journ., 2, part 3, 1960, p. 318. – Ped.].

³⁵ A. Holmes, 1. с, p. 205.

О КЛАССИФИКАЦИИ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

*Доклад (с некоторыми изменениями), прочитанный
в Российском минералогическом обществе весной 1929 г.*

«Природа», 1929. № 9. С. 735–758.

Bulletin de la Société française de Minéralogie. 1930. 53. P. 417–442.

1

В истории нашей планеты и в истории строящих ее атомов, т.е. химических элементов, вода занимает совершенно особое, исключительное положение. Если даже в валовом составе планеты вода исчисляется немногими долями процента массы планетного вещества, то в верхних ее геосферах, и в частности в биосфере, она преобладает по весу и определяет всю их химию. Сейчас наши точные химические знания ограничиваются верхними земными оболочками, а потому при современном состоянии геохимии ни одно вещество не имеет для научной работы в этой области такого значения, какое имеют природные воды.

Вопросы их классификации, их химического состава поэтому отражаются чрезвычайно сильно на всех наших научных геохимических представлениях.

Ввиду не менее исключительного практического значения природных вод в жизни человека, то или иное решение этих вопросов выходит – в своих последствиях – за пределы отвлеченной картины мира, наукой строяемой, а входит в самую гущу жизни.

Мне кажется, что несмотря на огромную работу, производимую в этой области знания, основные положения в ней требуют сейчас пересмотра и критического отношения. Благодаря историческому ходу научной работы в гидрологию и гидрохимию не проникли некоторые из научных достижений

последних десятилетий. На них я и хочу остановиться в сегодняшнем докладе.

Я хочу остановиться на тех последствиях, какие вытекают для нашего представления о химическом составе и классификации природных вод благодаря, с одной стороны, изучению их как минералов, а с другой – исследованию их участия в миграции химических элементов планеты, т.е. *геохимическому изучению природной воды*.

Я должен здесь сейчас же оговориться, что геохимическое изучение и геохимическое выражение воды не должно смешиваться со сходной по названию американской «геохимической классификацией природных вод», связанной с вычислением характерных для них химических эквивалентов¹.

Минералогическое и геохимическое изучение вод не только уточняет наше понимание гидрохимических явлений, оно должно дать в руки геолога новые возможности для решения вопросов о нахождении природных вод – об их залегании, т.е. решение больших задач, имеющих как научное, так и практическое значение.

2

Природные воды, рассматриваемые как минералы, являются сложными динамическими системами равновесия, находящимися в теснейшей связи с окружающей их средой. Очевидно, как для их классификации, так и для выяснения их химического состава необходимо брать эти естественные тела целиком как таковые, а не выделять из них части и эти части подвергать классификации и исследованию. Мне кажется, сейчас натуралисты делают при изучении природных вод именно такую подстановку части вместо целого. Если это путь логически допустимый, удобный для научной работы – и до известной степени неизбежный, – нельзя его проводить последовательно до конца и нельзя идти им непрерывно. Неизбежно мы придем в таком случае к неверным выводам или же запутаемся в получаемых результатах. Мне кажется, мы как раз находимся в гидрологии и в гидрохимии в таком положении. Необходимо пересмотреть основы всей работы.

¹ Признавая большое значение для решения некоторых практических проблем – главным образом для пресных вод, эквивалентного выражения их состава, нельзя не возражать самым решительным образом против неправильного, одностороннего использования этого метода работы. Ряд возможных и нужных точных наблюдений благодаря этому бесследно пропадает для науки. Например, сейчас у нас при исследовании буровых нефтяных вод часто публикуются только эквиваленты; прямые числа анализов не приводятся, и благодаря этому исчезает научный критерий для оценки правильности работы. Цифры, которые публикуются (например, по-видимому, в интересных статьях, печатаемых в «Азербайджанском нефтяном деле» за последние годы), совершенно непригодны для каких-либо выводов, выходящих за пределы интересов автора, правильность выводов которого, к тому же, часто возбуждает сомнение. Одной из слабых сторон эквивалентной формы выражения анализов, если их вести только с этой точки зрения, как раз и является то, что они очень неполны и дают, возможно, упрощенное понятие о явлении. Иногда это удобно и нужно. Но нельзя в такой форме описывать преходящее природное явление, каковы буровые нефтяные воды, которое должно быть выражено так, чтобы к нему можно было подойти, долго спустя после его описания. Мне кажется, способ выражения химического состава буровых вод только эквивалентами лишает науку для будущих обобщений драгоценного, позже недоступного материала. Очень важно, чтобы наши научные организации, связанные с изучением нефти и вод, обратили внимание на создающееся печальное положение.

Основами являются прочно установленные эмпирические обобщения, из которых для нас имеют сейчас значение следующие:

а) все природные воды, где бы они ни находились, теснейшим образом связаны между собой и представляют единое целое. Все, что происходит с любой водой в одном каком-нибудь месте, отражается в действительности на всей ее земной массе. В этом отношении мы имеем полную аналогию с живым веществом и с земными газами. Конечно, это единство природных вод отнюдь не мешает существованию резких различий химического состава отдельных, к этой минералогической группе относящихся тел. Одно целое по существу – вода земной коры – химически в разных своих частях и проявлениях неоднородна.

б) это единство всех природных вод определяется двумя основными явлениями, им свойственными, – прежде всего чрезвычайно легким переходом воды под влиянием термодинамических условий земной коры из одного физического состояния в другое. Жидкое, твердое и газообразное состояния воды всегда сосуществуют в земной коре и находятся в бесчисленных и разнообразных динамических равновесиях – переходах, причем эти переходы резко отражаются на химическом составе воды и в значительной мере его обуславливают.

в) другой причиной, его вызывающей, является то, что природная вода всегда представляет собой *газовый раствор*. В земной коре нет воды, не заключающей в растворе определенного количества и определенного состава газов. Вода природная не есть вода и не есть раствор химиков и физикохимиков. Природная вода есть прежде всего равновесие

вода $\rightleftharpoons$ газы,

причем эти газы очень определенные и немногочисленные. При этом, благодаря тому, что все земные газы находятся так или иначе между собой в сообщении и теснейшим образом связаны с газовой оболочкой планеты – с земной атмосферой, – всякая вода через атмосферу, проникающую сплошь всю биосферу и идущую далеко глубже, связана со всеми земными газами.

г) точно так же существует теснейшая связь природных вод с живым веществом, со всеми живыми организмами. Живые организмы так же чрезвычайно тесно между собой связаны, и связь эта обуславливается главным образом атмосферой. Химический состав природных вод еще резче определяется живым веществом, чем даже газами. Существует равновесие:

вода	$\rightleftharpoons$	газы
$\downarrow\uparrow$		$\downarrow\uparrow$
живое		вещество

Эта система существует только в пределах биосферы; она характерна для вадозных вод. Необходимо здесь же отметить, что это равновесие, благодаря характеру жизни, имеет тот же характер, что и равновесие вода $\rightleftharpoons$ газы. Это – равновесие между молекулярными системами. И молекулы воды, и газы, и значительная часть живых организмов принадлежат к одному полю молекулярных сил. Мы имеем здесь не формальную, а реальную аналогию: для взмученных в воде частиц есть все переходы в золи, от которых есть все переходы в химические растворы. Те же свойства явлений дисперсии – золь – в водной среде дают мельчайшие организмы – такие как наннопланк-

тон, бактерии и ультрамикробы. Равновесие: вода → газ → живое вещество приобретает этим путем в гидрохимии чрезвычайное значение.

д) ясно отсюда и еще одно эмпирическое обобщение, которое неизбежно вытекает из равновесий: природная вода $\rightleftharpoons$ природные газы и природная вода $\rightleftharpoons$ живое вещество, что химический характер природных вод должен определенным и закономерным образом меняться в вертикальном разрезе планеты – от центра ее к земной поверхности. Ибо так меняются и живое вещество, и природные газы. Состав последних резко определяет разные глубины земной коры.

Эти эмпирические обобщения должны быть приняты во внимание и должны отражаться на всякой научной классификации природных вод и на всяком научном выражении их химического состава.

3

Химический состав природной воды еще более сложен – газы и живое вещество составляют лишь немногие из ее компонентов. Это относится не только к обычной воде – воде жидкой, но и к ее твердым и газообразным состояниям. Сложность состава выражается – в окружающей среде – прежде всего в том, что мы можем сейчас выделить несколько сот различных минералов природной воды – не менее 300. Вероятно, все число существующих на земле разных видов природных вод не меньше 1000, а может быть и больше. Нет группы минералов ей в этом смысле равной.

Во всем дальнейшем изложении я оставляю в стороне твердые разности природных вод и их газообразные фазы, в значительной мере потому, что мы имеем среди них меньше разнообразия, чем среди жидких разностей, и потому, что явления, здесь наблюдаемые, проще. В то же самое время, однако, к сожалению, для твердых и газообразных природных вод гораздо меньше точно установленных, численно выраженных фактов, чем это имеет место по отношению к жидким фазам природных вод. Но мы должны иметь в виду, что принципы классификации и представлений о химическом составе, которые лежат в основе моего доклада, вполне охватывают и твердые и газообразные природные воды.

Большее разнообразие жидких природных вод тесно связано с тем, что главная масса воды в земной коре находится в жидком состоянии. Океан по массе заключает больше половины всей воды *земной коры* до глубины в 20 км, не только находящейся в свободном состоянии, но и химически связанной. Уже этот один факт ярко оттеняет одну черту минералогии природных вод – малое разнообразие господствующих ее разностей. Вода Океана представляет один минеральный вид, ими же являются водяной пар тропосферы, снег и лед биосферы.

Масса всех других минералов группы природной воды заметно отходит на второй план по сравнению с массой этих господствующих представителей трех фаз природной воды. Совершенно ясно, что минералогическое изучение этих менее распространенных минералов так же велико, как и минералов господствующих. Нет минералов научно важных и неважных, как нет минералов случайных. Ибо все природные явления, продуктами которых являются минералы, представляют из себя равновесные, разнородные системы; они могут быть выражены – при полном их изучении – геометрическими поверх-

ностями; малые количества какого-нибудь из отвечающих им природных тел должны отвечать особым точкам этих поверхностей, изучение коих является совершенно необходимым для понимания всей поверхности, совокупности всего минералогического процесса.

Основной задачей поэтому всякого минералогического изучения любой группы естественных тел, ему принадлежащих, является полное количественное изучение всех тел группы – в данном случае 1000 или больше разных природных вод, их количественное различие и основанная на нем классификация.

Отсутствие минералогического изучения природных вод резко сказывается сейчас в характере того научного фактического материала, который находится в нашем распоряжении. Оно отражается – крайне невыгодно – на нашем познании химического состава природных вод. Ибо с точки зрения практической жизни и при изучении геологических проблем обращают главное внимание на большие скопления воды. Вода, часто встречаемая, но не дающая на нашей планете заметных водоемов, не исследуется и даже обычно не регистрируется. Поэтому среди многих тысяч, если не десятков тысяч, химических анализов отсутствуют анализы самых обычных и самых важных типов вод, например, вод жильных, концентрированных поверхностных вод, морской пены, придонных вод морских и пресноводных бассейнов, вод известковых пещер, капиллярных вод горных пород* и т.п.

В общем огромное большинство природных вод химически чрезвычайно мало изучено количественно и даже качественно.

4

Природные воды представляют, с химической точки зрения, чрезвычайно сложную систему.

Прежде всего несомненно, что даже химически чистая вода может быть физически разнородна – может состоять из больших и малых молекул. По-видимому, эти сложные молекулы воды могут достигать H_{12}O_6 , а в обычной воде господствуют молекулы H_4O_2 . Это, однако, не может считаться окончательно установленным, и нельзя в наших заключениях о свойствах природной воды опираться на определенное или точно устанавливаемое молекулярное ее строение. Можно считать лишь доказанной физическую неоднородность химически чистой жидкой воды, проявляющуюся в природных условиях, и большую сложность, полимерность ее молекул, чем это выражается в употребляемой для ее обозначения формуле H_2O .

Величина этих молекул непрерывно меняется в зависимости от состава воды и физических условий ее нахождения, причем происходящие явления очень сложны и не охвачены в достаточной мере нашим научным опытом. Для природных вод они совсем неизвестны.

В такой физически неоднородной среде, в жидкой воде, находятся разнообразные, сторонние воде молекулы и системы молекул, которые входят в воду в физические и химические равновесия как между собой, так и с разнородными молекулами воды.

* О капиллярной воде см. настоящее издание: «О капиллярной воде горных пород и минералов».

Силы, вызывающие образование сложных молекул, суть силы электрические. Эти силы сказываются в равновесиях природных вод; мы умеем различить лишь немногие из их проявлений, в частности, можем считать доказанным существование в природных водах несущих электрические заряды ионов и тонких дисперсных частиц.

Равновесия, которыми таким образом являются природные воды, определяются очень сложными законами и физико-химическими очень различны.

С интересующей нас точки зрения имеют значение следующие физико-химические системы, которым может отвечать природная вода, причем обычно сосуществуют в одной и той же воде одновременно несколько таких систем и совсем нередко всевозможные их типы, в разном количественном проявлении. Важно отметить следующие типы систем:

- а) растворы газов в воде;
- б) неопределенные химические соединения – настоящие ионные растворы, причем компонентами раствора могут быть жидкие (реже) или твердые (чаще) тела;
- в) диссоциационные системы – гидраты и комплексы, электрический характер которых неясен. Между ионными растворами и этими комплексными растворами есть переходы;
- г) коллоидальные, дисперсные растворы – золи;
- д) механические мути – мелкие, переходящие в золи, и крупные;
- е) воды, переполненные мельчайшими организмами, такими, как бактерии, находящиеся в молекулярном поле жидкости, вне поля всемирного тяготения;
- ж) воды, переполненные живыми организмами, более крупными;
- и) воды, содержащие отдельные рассеянные атомы, не входящие в химические комплексы (рассеянное состояние);
- к) радиоактивные воды, содержащие атомы, находящиеся в распаде.

Это перечисление несомненно неполно, и в нем, может быть, отсутствуют важные части. Так, группа «г» явно разнородна, и весьма возможно, что мы должны, как и в химических растворах, отличать заряженные мицеллы от больших дисперсных комплексов. Есть воды, где надо, вероятно, принимать во внимание электроны и т.д.

Но, оставляя в стороне эту область гидрохимии будущего и оставаясь в пределах 9 типов компонентов, очевидно, что значение этих равновесий в каждой природной воде различно. Однако для полной ее характеристики необходимо точно количественно и качественно определить каждый из этих типов.

Мы знаем сейчас, что явления, вызываемые ничтожными по массе частями, играют в действительности огромную роль в природных процессах.

Вся химия природной воды все более и более сводится к изучению малых сил. Количества, равные 10^{-1} – $10^{-17}\%$ по весу всей воды, играют в ней основную, первостепенную роль. Количества вещества, равные одной стокваториллионной, т.е. единице, деленной на единицу с 17 нулями, грамма в ста граммах воды, уже могут в известных случаях быть учитываемы и налагают на воды свойства, которые мы ярко и ясно различаем. Таковы, например, радиоактивные воды, содержащие радиевую эманацию, радон.

Все же есть среди этих типов систем одна, которая под углом зрения нас интересующих явлений – классификации природных вод и их химического состава – играет исключительную роль, так как она не только *неизбежно всегда присутствует во всякой без исключения природной воде*, но она отвечает в ней очень определенному численному коэффициенту по весу, всегда одного и того же порядка, $10^{-3}\%$ ее массы. *Это газовые водные растворы*, обладающие одним и тем же параметром для всех природных вод, меняющимся в узких пределах.

5

Равновесие вода $\rightleftharpoons$ газ, может быть, поэтому очень удобно взято нами как исходное для основного классификационного деления вод. Относительное постоянство количества газа, находящегося в природных водных минералах, делает отличие качественного состава газа исключительно удобным указателем характера различных равновесий. Мы имеем в относительном постоянстве весового процента газов при их резком качественном различии удобный параметр для сравнения разных природных вод.

Свойства природных газов и их распределение в земной коре делают такое сравнение еще более знаменательным, так как изучение газов позволяет точно определить, в значительном числе случаев, местонахождение по отношению к уровню океана жидкой воды в земной коре и сразу знать основные черты ее химической истории.

Прежде чем перейти к тем газам, которые могут дать нам первые, самые общие черты классификационного деления природных вод, необходимо отметить основы возможных классификаций жидких природных тел.

Классификация природных тел вообще, – а жидких в особенности, – не может быть чисто химической или основанной на морфологических свойствах: в ней должны получить выражение и геологические и физико-географические признаки, а именно те, которые определяют места, занимаемые данным телом в структуре планеты. Минерал не есть объект, от планеты независимый. Он всегда связан с определенным местом в ее механизме. Мы должны, таким образом, уже в классификации, если возможно, определять место данного минерала в планете – в вертикальном разрезе и в географическом положении. Это последнее выступает особенно ярко в биосфере, к которой относится огромное количество изученных вод. Очевидно, определение вертикального места с планетной точки зрения особенно важно. Это позволяют нам делить газы. И в этом – помимо постоянства их количественного порядка – их огромное классификационное значение.

Для того чтобы ясно представить себе это явление, необходимо остановиться в общих чертах на распределении и на характере земных газов. Газы верхних частей земной коры – биосферы и стратисферы, воды которых почти исключительно подлежат нашему изучению, очень немногочисленны и очень характерны. Их роль в земной коре (до 16–20 км) нам известна лишь в общих чертах, и они обращали на себя гораздо меньше внимания, чем это необходимо для научного понимания окружающего. Следующие явления характерны для земных газов.

а) они очень мало разнообразны. Огромное количество земных газообразных продуктов крайне недолговечно и очень быстро меняется, входит в

жидкие или твердые тела, по массе так ничтожно, что не может иметь значения в истории земной воды. Так как я рассматриваю сейчас газы не как минералы, а как классификационные признаки, очевидно можно принимать во внимание только те из них, которые распространены, устойчивы и близки по массе в природных водах к параметру $10^{-3}\%$.

б) газы господствующие, суть те же самые газы, которые создаются в биохимических процессах, т.е. в своем генезисе связаны с живым веществом.

в) вертикально эти газы распределены различно, и главная масса их сосредоточена в наружной части земной коры, в биосфере, где сосредоточена и главная масса природной воды. Свободный кислород находится только в биосфере. Сероводород в ней неустойчив и чрезвычайно быстро превращается в другие, большей частью негазообразные соединения.

г) из всех газов имеют значение, с интересующей нас точки зрения, только кислород, азот, уголекислота, метан, сероводород, может быть, водород, благородные газы. Такие природные газы, как окислы азота, окислы серы, аммиак, муравьиный альдегид и т.п., не дают в воде газовых растворов, а дают с ней соединения. Этан и другие углеводороды, равно как тиоугольная кислота, совершенно не выяснены в своем значении по отношению к природной воде.

6

Принимая в внимание только эти газы, можно выделить следующие шесть основных классов природных вод:

- 1) кислородные,
- 2) уголекислые,
- 3) азотные,
- 4) метановые,
- 5) сероводородные,
- 6) водородные.

Водородные воды являются редким типом, малоизученным, и могут быть в связи с этим оставлены без рассмотрения. Может быть, однако, их значение больше, чем это думают. Они несомненно существуют в некоторых водах, связанных с вулканическими источниками.

Газы обычно находятся по несколько вместе в природной воде, и закономерно меняется лишь их относительное по отношению друг к другу количество. Очевидно, например, что все воды, находящиеся в соприкосновении с тропосферой, захватывают – растворяют – все газы, в ней заключающиеся, – главным образом кислород, азот, уголекислоту, аргон. Ясно, что по этому признаку можно выделить гораздо больше шести классов вод. Надо принимать разнообразные их комбинации, например, для всех вадозных вод – выше кислородной поверхности – мы имеем дело с комбинацией: кислородно-азотно-уголекислых вод, причем два газа являются закономерно изменчивыми в своем содержании: кислород и уголекислота. Однако необходимо, одновременно с видами, определяемыми этим тройным обозначением класса воды, отличать неустойчивые, временно существующие, бедные уголекислотой кислородно-азотные воды, которыми являются, например, воды луж, некоторых пресных бассейнов и т.п.

Я, конечно, не могу здесь останавливаться на сколько-нибудь подробном рассмотрении растворения газов в поверхностных водах, но все же надо не-

сколько остановиться на одном основном явлении этих вод, связанном с химическим характером одного из газовых компонентов – *углекислоты*.

Количество поглощаемой из воздушной среды углекислоты зависит не только от ее содержания в атмосфере, от температуры и давления среды, окружающей природную воду, но и от состава воды, от тех ионов, какие в нее входят; так, резко различно относятся к углекислоте воздуха воды, содержащие много или мало таких ионов, как ионы кальция, натрия, аммония и т.п. Углекислота, растворенная в воде, входит немедленно в находящиеся в неустойчивом равновесии диссоциационные комплексы в природной воде, играющие огромную роль в земной химии. Эти слабо связывающие углекислоту комплексы резко меняют свойства и состав природной воды.

Изучение истории и состояния углекислоты в природном растворе является сейчас одной из важнейших задач гидрохимии. Значение этого процесса еще увеличивается благодаря тому, что биосфера, где находится большая часть природных вод, и области метаморфизма, в меньшей степени стратисфера, являются областями синтеза углекислоты в земной коре. Область ее синтеза охватывает таким образом всю природную воду, подлежащую нашему непосредственному изучению.

В биосфере синтез углекислот связан с жизнью. Его масштаб виден, например, из того, что газовый режим не только небольших замкнутых бассейнов, но и Всемирного Океана обусловлен в своем составе жизнью. Это сказывается в том основном положении, *что химический газовый состав поверхностных вод отнюдь не определяется только растворимостью окружающих газов в воде*. Различная растворимость газов в природной воде, с которой они входят в соприкосновение, есть только один из факторов, определяющих газовый состав воды. Это, например, ясно в том, что в природе мы имеем иногда – закономерно, а не случайно – огромные массы воды, пересыщенные газами, это наблюдается, например, в поверхностных водах морей и частью Океана – для азота, кислорода, угольной кислоты. Пересыщенные растворы углекислоты образуются и в более глубоких частях океанической воды. Для первых двух газов это обуславливается, т.е. выступает в химии воды на первое место, явлениями жизни. Для углекислоты, наряду с жизнью, в некоторых случаях таким же нарушающим фактором является фреатическая углекислота, идущая из метаморфической геосферы.

Еще резче выражено это явление в среднем газовом режиме постоянных скоплений воды, получающих свои газы из окружающей газовой среды. Таковы – моря и океаны, озера, почвенные воды. Можно убедиться, что для них только весь азот получается из атмосферы, тогда как кислород и особенно углекислота имеют в значительной мере иное происхождение. Поэтому порядок масс этих газов в такой поверхностной воде будет не совпадать с порядком их нахождения в воздухе, хотя и отвечает порядку их растворимости. Различная растворимость этих газов не может количественно объяснить явления.

Для этих поверхностных вод на первом месте всегда стоит – по весу – *углекислота*, на втором – азот и на третьем – кислород, причем для почвенных вод мы не можем это утверждать для всех случаев: может быть иногда кислород стоит впереди азота.

Для океанической воды в среднем мы имеем следующие числа (вес. %):

CO ₂	3,6–5,3 · 10 ⁻³
N ₂	2,3 · 10 ⁻³
O ₂	1,4 · 10 ⁻³

Океаническая вода есть вода углекисло-азотно-кислородная.

На этом примере удобно подчеркнуть еще одну методологическую особенность, которую необходимо положить в основу всех наших представлений о химическом составе природных вод. *Газовый состав вод необходимо выражать не в объемах, а в весовых единицах.* В воде при растворении газов именно объем их резко меняется – это и составляет основную черту их нахождения в воде при сохранении их связи с окружающей их газовой атмосферой. Очевидно, это должно выражаться и в их составе. Состав газов природной воды ни в коем случае не должен определяться в объемах уже и потому, что в химических процессах, в которых принимают участие растворенные газы, имеют значение не объемы углекислоты или кислорода, а их массы. Влияние масс газов мы изучаем и в минералогии, и в геохимии. Выражая углекислоту или кислород в объемах, как это очень часто делается, мы смазываем явление и даем ему заведомо неправильное, не отвечающее природному явлению выражение еще и потому, что сжатие объемов газов при их растворении в сложной химической среде природной воды неодинаково для разных газов и неодинаково зависит от температуры и давления.

При весовом определении газов резко выступает значение углекислоты в поверхностных водах биосферы: главным образом она, даже не свободный кислород, определяет химический характер морской и особенно почвенной воды. Эти обе воды должны быть (во всех их разностях) отнесены к резко углекислым, *углекисло-азотно-кислородным* водам.

Я буду всюду перечислять газы по их весовому преобладанию. К сожалению, это далеко не всегда мы можем делать. Анализ растворенных газов далеко не всегда производится. Если он – в последнее время в связи с лимнологическими, биологическими и океанографическими исследованиями – и производится для морей, Океана и водовместилищ суши, то он не вошел в практику изучения *подземных вод*.

Одной из главных задач моего доклада является обратить внимание на такое положение дел и на настоятельную необходимость количественного газового исследования природных вод, особенно подземных. Это необходимо, мне кажется, не только для познания химического состава вод, но и для точного определения положения непосредственно нам недоступных подземных вод по отношению к уровню земной поверхности.

7

Я хочу здесь остановиться на этом вопросе, так как он дает возможность несколько уточнить то значение, какое может иметь определение количественного газового состава вод для решения целого ряда важных вопросов, практических и научных.

Необходимо различать: 1) воды подземные стратисферы – воды напорные (часто более глубокие) и воды грунтовые, и 2) воды, выходящие на земную поверхность – минеральные источники (термы или водные жилы).

Все они, особенно первые, чрезвычайно плохо химически изучены с точки зрения содержащихся в них газов. Для напорных и грунтовых вод нет систематического изучения содержащихся в них газов, имеются лишь отдельные их определения.

Для минеральных источников имеются многочисленные определения газов, но эти определения в огромном большинстве случаев касаются лишь одной их части. Дело в том, что газы в подземных водах могут быть разного происхождения. С одной стороны, это газы, принесенные водой сверху, из атмосферы, с другой – газы, попавшие в воду благодаря идущим в водах химическим и биохимическим реакциям, и, наконец, газы газовых струй и газовых испарений, попадающих на пути воды и обычно происходящих из более глубоких горизонтов земной коры. Эти сторонние свободные газы, более, по-видимому, редкие среди подземных вод стратисферы, чем в минеральных источниках, частью быстро проходят через воду, имеют свою температуру и не успевают раствориться в той мере, в какой это вытекает из их коэффициентов растворения, температуры и давления воды. К тому же вода и газы движутся и разно движутся; обычно равновесие между ними не устанавливается.

Мы имеем ряд анализов свободно выделяющихся газов для сотен источников и чрезвычайно редко имеем анализы растворенных газов для тех же проб.

Очевидно, лишь совместные анализы тех и других газов могли бы дать для геолога и минералога точные данные для суждения о происхождении и местонахождении воды, поднимающейся с земной глубины.

По количеству своему и по своему значению гораздо более важны воды грунтовые и напорные, являющиеся такой характерной чертой строения стратисферы. Они более важны и на огромной территории нашей страны; с ними же теснейшим образом связаны многочисленные минеральные воды, обычно не отличающиеся от тех водных жил, какими являются другие их представители, хотя генетически от них отличные.

Грунтовые и напорные воды получают значительную массу газов из биосферы. Часть этих газов, сероводород и, может быть, уголекислота, зарождается в них самих. Количество этого рода газов растет по мере углубления, равно как с углублением увеличивается количество газов, приходящих снизу.

Наши знания об этих глубоких горизонтах напорных вод, – давление которых в большей части зависит от газов, которые они содержат, – быстро уменьшаются, по мере того как мы подходим к более глубоким водам.

Для огромного большинства доступных нашему непосредственному изучению напорных и грунтовых вод стратисферы и метаморфической геосферы их газы происходят из биосферы или образуются в них из соединений, в них находящихся, но созданных в биосфере. К числу первых относятся кислород, азот, уголекислота, метан; к числу вторых – сероводород, уголекислота и метан. Метан должен быть, к сожалению, оставлен в стороне, так как наши знания о его содержании в этих водах ничтожны.

Основным фактом первостепенного значения является то, что количество свободного кислорода в них есть *функция глубины*. Эта функция сложная, но не случайная. Важно точное определение не только больших количеств кислорода, но его схождения на нет, его *малых количеств*. Начиная с чисел порядка $n \cdot 10^{-3}\%$ по весу, количество кислорода правильно уменьшается с глубиной с разным темпом в разных местах. Оно несомненно выдерживается

в некоторых определенных случаях в порядке $n \cdot 10^{-5}\%$, как это наблюдается во многих участках морей.

Точное определение нижней границы кислородной поверхности в связи с точным определением температуры и давления напорной воды и количества в ней углекислоты и сероводорода (я не говорю уже о тиюглекислоте и метане) одно должно дать в руки геолога важнейшие данные для всех его заключений. Отсутствие или присутствие свободного кислорода и углекислоты помимо их гидрохимического значения должно дать в руки геолога нить для его суждений и о залеганий и генезисе подземных вод. Поэтому оно должно быть систематически введено во все химические анализы вод, производимые государственными научными и научноприкладными учреждениями.

8

Итак, основное разделение природных вод должно делаться по газовым компонентам. Дальнейшее деление в пределах газового класса и подкласса должно делаться на основании тех других компонентов, которые по размерам отвечают молекулам. Такими в составе воды являются ионы, газы, диссоциационные гидратные системы, мицеллы золей, микробы, рассеянные атомы и атомы, находящиеся в распаде.

Надо иметь в виду, что масса микробов, т.е. организмов, проходящих через фильтры, размер диаметра которых равен 10^{-4} – 10^{-6} см, подверженных броунову движению и принадлежащих к полю молекулярных сил, такова, что она неизбежно отражается во всех наших анализах. Мне кажется несомненным, что наши современные представления об этой массе подлежат коренному изменению, и, например, в последнее время работы Н.Г. Холодного для речной воды (Днепр) и многочисленные работы разных исследователей для почвенных растворов указывают миллионы живых неделимых в кубическом сантиметре там, где раньше приводились только их сотни, часто тысячи и десятки тысяч. Едва ли можно сомневаться, что вес микробов отвечает весу обычных атомных компонентов порядка 10^{-2} – 10^{-7} весовых процентов воды. В нерастворимом остатке при анализе воды – это уже часто большие цифры.

Не возбуждает никакого сомнения, что мицеллы золей, рассеянные атомы и атомы в состоянии распада находятся в неменьших количествах. В то же время мы имеем в природных водах все переходы между ионами и диссоциационными гидратными частицами, количественно различать которые мы не умеем и между которыми, вероятно, существуют сложные вторичные динамические равновесия подобно тому, как это имеет место для разных полимерных молекул воды.

Поэтому, мне кажется, принцип, выдвинутый Аррениусом и фон дер Таном и вошедший в жизнь – определять состав водных компонентов главным образом в форме ионов, не может быть принят как основной принцип классификации, не только потому, что он явно неприложим ко многим соленым водам и к рассолам, но и потому, что он оставляет в стороне компоненты воды, значение которых не меньше, а часто больше ионов и гидратных комплексов, в воде заключающихся.

Для характеристики природной воды мы будем обращать наше внимание только на тот остаток, на те атомы, которые являются лишними по сравнению с химически чистой водой, с H_2O , на все атомы, в каком бы виде они в воде не заключались.

Для химии земной коры важно в иных случаях знание не только их химического характера, но и масс тех комплексов, которые эти атомы составляют; для геохимии всегда важно, сверх того, знание количества их атомов. Поэтому состав природной воды и того излишка атомов, который в ней заключается вне молекул H_2O , может выражаться двумя путями: 1) *в процентном, весовом составе всех атомов*, к каким бы типам компонентов они в природной воде ни принадлежали, и 2) *в процентном числовом составе всех атомов* при том же самом условии.

При процентном числовом составе повышается значение легких элементов, особенно водорода, и соответственно уменьшается значение тяжелых. От одного выражения полного анализа легко перейти к другому. Оба имеют свои достоинства и недостатки. Сейчас я остановлюсь на обычном весовом выражении анализа воды.

9

Необходимо, однако, предварительно остановиться на некоторых затруднениях, которые встречает такое определение по отношению к таким элементам, как водород и кислород. Особенное значение имеет кислород, так как прямое определение кислорода является трудной химической задачей и обычно не делается. А между тем состояние кислорода в воде определяет все свойства воды. Кислород входит в ионы и в диссоциационные гидраты и при образовании таких гидратов находится еще в сложных равновесиях с растворенным газообразным кислородом. Учесть вполне измерением эти явления мы не умеем, и потому все наши цифры для такого кислорода являются условными и приблизительными. На основании анализа других элементов определяют состав отвечающих им ионов, например, для Р принимают его существование в виде PO_4^{3-} . Несомненно, в воде всегда есть такой связанный кислород и отбрасывать его из процентного весового состава сторонних молекул воды элементов является явной ошибкой.

Еще затруднительнее наше положение по отношению к водороду и к кислороду в соленых водах и их предельных типах – в рассолах. Здесь находятся сложные гидратные диссоциационные системы, например такие, как $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ (где r может быть много больше единицы). Количество захваченных ими молекул воды обычно не учитывается. Вероятно, здесь – область равновесий, связанных со столь малоизвестной нам физической молекулярной неоднородностью жидкой воды. В рассоле, может быть, совсем нет свободных или господствующих молекул $(\text{H}_2\text{O})^n$. Все они связаны в новые системы.

Во всем дальнейшем изложении, как во всех современных толкованиях анализов, я принимаю во внимание кислород ионов и отвечающих ему солей диссоциационных систем, не считаясь с их гидратными компонентами.

10

Учитывая так вычисленный, чуждый формуле H_2O остаток, все воды явно распадаются на три подгруппы – воды *пресные*, *соленые* и *сильносоленые*, или *рассолы*.

Границы между ними не могут быть проведены резко, но различия так несомненны, что едва ли требуют доказательств. В пресных водах диссоциационные гидратные комплексы сходят на нет, и среди химических компонентов резко преобладают ионы. В рассолах сходят на нет ионы и резко преоблада-

ют гидратные комплексы. Соленые воды являются промежуточными: по мере усиления концентрации увеличивается количество гидратных комплексов и уменьшается количество ионов.

Границы между пресными водами, рассолами и солеными являются условными, и так как между ними всеми есть все переходы, то этими условными границами мы можем удовлетвориться. Природные воды – подвижные жидкости: они не остаются на месте, постоянно смешиваются. По одному этому резкие различия состава в них стираются. Обычно воды представляют смеси разных по химическому составу и происхождению вод. Удобно принимать для деления условные цифры весовых, сторонних воде компонентов (вес. %):

Пресные воды	10^{-3} – 10^{-1}
Соленые воды	10^{-1} –5
Рассолы	5–35–40

Нижняя и верхняя границы не точны. Вод с бóльшим количеством посторонних веществ, чем 35–40%, мы не знаем. Вероятно, однако, они существуют для глубинных вод, даже, может быть, предел кладется характером гидратных комплексов, разным в разных термодинамических областях.

Вод абсолютно чистых в природе тоже нет; число $10^{-30}\%$ отвечает неизбежному присутствию газовых компонентов. Если не принимать во внимание газовые компоненты, то порядок самой чистой природной воды достигает, вероятно, $10^{-5}\%$ солевого остатка.

Граница пресных вод есть важная величина и, вероятно, может быть определена, ибо это граница биологического характера, связанная с свойствами живых организмов. Она определена практикой жизни и для питьевых вод близка к $10^{-1}\%$ по весу. Для натрия и хлора исчезает около этой грани соленый вкус для человека, и вся фауна и флора резко иная, чем для соленых вод. Для жестких, богатых Са и CO_3 , она должна была бы быть повышена, но для удобства сравнений это в расчет не принято, и жесткие «пресные» воды попадают в разряд соленых.

Граница 5% солевого остатка чисто условная и должна быть в дальнейшем уточнена. Недостаток данных не позволяет это сделать. Должно быть, в природных растворах она лежит где-нибудь между 4 и 5%; при этом содержании существование ионов становится нечувствительным для господствующих элементов.

11

Дальнейшие деления могут идти на основании химических элементов, преобладающих по весу в данной воде, находящихся в первой их декаде. Все природные воды содержат в ней тот подвижный кислород, о котором была речь. Элементы, которые надо принимать в расчет, очень немногочисленны. Это Na, Ca, Mg, (K), Fe, Zn, Си, Al, B, Cl, C, Si, N, O.

Принимая во внимание концентрацию (подгруппу), газовый класс и элементы, наиболее распространенные, легко характеризовать каждый жидкий минерал группы воды, каковым может считаться данная природная вода.

Следующие примеры достаточны для пояснения классификации. Везде здесь даются пределы колебаний состава, реально наблюдаемые. Точное определение максимальных и минимальных величин, очевидно, имеет большое значение.

1) пресная озерная вода, вес. %					
Углекисло-азотно-кислородная					
O–Na–C–Cl					
Остаток от выпаривания $6,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$					
H ₂ O 99,90–99,99994					
IV	O	$6,4 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	VI	Fe	$7,7 \cdot 10^{-4}$ – $6,7 \cdot 10^{-8}$
	Na	$3,5 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$		Al	$2,3 \cdot 10^{-4}$ – $2,7 \cdot 10^{-5}$
	C	$1,1 \cdot 10^{-2}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$		Sr	$1,4 \cdot 10^{-4}$ –?
	Cl	$1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-6}$			
V	Ca	$8,1 \cdot 10^{-3}$ – $1,2 \cdot 10^{-5}$	VII	Mn	$9,4 \cdot 10^{-5}$ –?
	Mg	$6,6 \cdot 10^{-3}$ – $3,2 \cdot 10^{-6}$		P	$3,6 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-7}$
	S	$6,4 \cdot 10^{-3}$ – $7,4 \cdot 10^{-7}$	VIII	Ti	$9,1 \cdot 10^{-6}$ –?
	Si	$5,2 \cdot 10^{-3}$ – $3,6 \cdot 10^{-6}$		H	$9,0 \cdot 10^{-6}$ –?
	K	$3,4 \cdot 10^{-3}$ – $3,8 \cdot 10^{-7}$		Rb	$5,4 \cdot 10^{-6}$ –?
	N	$3,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,8 \cdot 10^{-3}$			

2) соленая озерная вода, вес. %					
Углекисло-азотно-кислородная					
Na–Cl					
Остаток от выпаривания $3,5 \cdot 10^{-1}$ – 4,6					
H ₂ O 99,65 – 95,40					
II	Cl	$2,7$ – $1,4 \cdot 10^{-1}$	IV	Ca	$6,4 \cdot 10^{-2}$ – $5,2 \cdot 10^{-4}$
	Na	$1,5$ – $1,2 \cdot 10^{-1}$		K	$5,5 \cdot 10^{-2}$ – $5,2 \cdot 10^{-3}$
III				N	$1,4 \cdot 10^{-2}$ – $1,7 \cdot 10^{-3}$
	O	$9,0 \cdot 10^{-1}$ – $2,6 \cdot 10^{-2}$		Br	$1,2 \cdot 10^{-2}$ –?
	Mg	$2,0 \cdot 10^{-1}$ – $1,8 \cdot 10^{-3}$		Si	$1,1 \cdot 10^{-2}$ – $4,0 \cdot 10^{-4}$
	C	$1,6 \cdot 10^{-1}$ – $5,4 \cdot 10^{-3}$	V	Al	$3,2 \cdot 10^{-3}$ –?
	S	$1,2 \cdot 10^{-1}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	VI	Fe	$7,2 \cdot 10^{-4}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$
				B	$4,8 \cdot 10^{-4}$ –?
				P	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $7,7 \cdot 10^{-5}$

3) соленые воды минеральных источников (глубоких скважин), вес. %

Азотно-углекислые?					
Cl–Na–Ca–Mg					
Остаток от выпаривания $6,6 \cdot 10^{-1}$ – 4,6					
H ₂ O 99,34–95,40					
II	Cl	$3,0$ – $4,0 \cdot 10^{-1}$		Ba	$5,3 \cdot 10^{-3}$ – ?
III	Na	$7,5 \cdot 10^{-1}$ – $4,6 \cdot 10^{-1}$		C	$3,4 \cdot 10^{-3}$ – $8,2 \cdot 10^{-4}$
	Mg	$2,4 \cdot 10^{-1}$ – $2,0 \cdot 10^{-2}$		Si	$2,5 \cdot 10^{-3}$ – $9,4 \cdot 10^{-4}$
VI	K	$2,4 \cdot 10^{-2}$ – следы		S	$1,6 \cdot 10^{-3}$ – $4,8 \cdot 10^{-5}$
	O	$2,0 \cdot 10^{-2}$ – $4,4 \cdot 10^{-3}$	VI	Sr	$7,6 \cdot 10^{-4}$ – ?
	Br	$1,8 \cdot 10^{-2}$ – $4,9 \cdot 10^{-4}$		Mn	$6,6 \cdot 10^{-4}$ – ?
	F	$1,6 \cdot 10^{-2}$ – ?			

12

По отношению к классификации природных вод необходимо, как я указывал, принять во внимание еще один признак – *физико-географические и геологические условия*.

Жидкие тела не имеют собственной формы, того морфологического признака, который столь характерен для твердых минералов и который, и в

форме фаз (кристаллических классов), и в форме физических и тонких механических смесей является важным и необходимым классификационным признаком, определяющим индивидуальность твердого минерала. Для газов и жидкостей таким классификационным признаком является морфология нахождения разных условий их равновесий. Пресная вода луж, пресных озер или пресных рек не может быть соединяема вместе; это – неизбежно химически разные системы динамических равновесий. Еще резче должны быть отделены от других пресных вод акротермы (пресные водные жилы). Точно также, очевидно, пресная вода замкнутых бассейнов не может считаться идентичной с пресной водой подвижных вод. А замкнутые соленые озера не могут быть идентифицированы с океанической водой.

Я не имею возможности здесь сколько-нибудь останавливаться на более точном выяснении значения для классификации физико-географических и геологических условий водовместилищ. Оно ясно. Отмечу только особое значение, какое имеет распределение их в вертикальном разрезе планеты.

Следующая схема дает ясное понятие об основах классификации, причем в ней в атомный состав приняты все элементы воды и элементы ионов, гидратных комплексов (кроме их молекул H_2O), мицелл, микробов, рассеянных и распадающихся атомов. Кислород основан везде на непрямых определениях и на теоретических построениях ионов и мицелл. Он стоит на первом месте почти во всех природных водах.

Таким образом, схема классификации группы природных вод в их жидком состоянии будет следующая¹.

Подгруппы: 1) пресные, 2) соленые, 3) рассолы.

Классы, по газовым компонентам.

Подклассы: по физико-географическим и геологическим условиям равновесий (морфологический признак).

Виды и разности: по первый господствующей (виды) и дальнейшим декадам весового процентного состава химических элементов природной воды, чуждых составу химически чистой молекулы H_2O .

О КАПИЛЛЯРНОЙ ВОДЕ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

(Доклад в Физико-математическом отделении 14.V. 1929 г.)

«Доклады Академии наук СССР», 1929. № 15. С. 369–373.

1. Земное – планетное – вещество резко отличается от химических веществ, изготовляемых в наших лабораториях, своим составом, почему наши экспериментально полученные представления о химических соединениях должны прилагаться к естественным телам с известными, нередко большими поправками.

Это различие природного тела и искусственного соединения связано с определенными геохимическими процессами, почему изучение его представляется очень важным в геохимии и в геологии.

¹ В «Истории природных вод» я останавливаюсь на этих явлениях подробно.

В частности, в биосфере всякое тело – твердое, жидкое, газообразное – всегда насквозь проникнуто органическими соединениями – продуктами жизни¹, химическими элементами, находящимися в нем в форме рассеяния, вероятно в форме свободных, не связанных в молекулы, атомов², и, наконец, оно *всегда содержит воду*.

Такое строение планетного вещества, резко проявляющееся в биосфере и нередко связанное с химическими процессами, в ней идущими, ею не ограничено: оно охватывает вещество стратисферы и метаморфической оболочки. Практически все вещество Земли, нам доступное, имеет такое строение; химически чистые определенные соединения на нашей планете не существуют.

2. Я остановлюсь здесь на одной форме такого отличия твердых природных тел от искусственных соединений – на постоянном нахождении воды в природных телах. Это явление не обращает на себя должного внимания, а между тем с его существованием неизбежно связано изменение нашей научной работы – в частности изменение методики и толкования химического анализа всех твердых природных тел, особенно минералов горных пород.

Мы не знаем в природе ни одного твердого тела, которое не заключало бы в своем составе воды. Самые чистые тела, такие как кварц SiO_2 или исландский шпат CaCO_3 , заключают в себе воду. Процент той воды, которая может быть удалена из природных тел при температуре ниже точки кипения воды – ниже 100° , колеблется по весу от сотых долей процента до нескольких процентов. Минералы и горные породы, представляющиеся нам сухими, в которых мы не видим и не ощущаем находящейся в них воды, содержат ее от 0,05 приблизительно до 3,5% по весу. Но эта вода, уходящая при 100° , не охватывает всей воды, существующей в жидком состоянии в минерале или в горной породе. Часть ее, по-видимому, выделяется при более высокой температуре.

От этой невидимой жидкой воды мы имеем все переходы к той влажности, которая бросается в глаза, ощущается нашими органами чувств.

Причина ее нахождения одна и та же – воздействие на данный минерал или горную породу природной воды той среды, в которой они находятся. По нашим представлениям, эта вода химически не связана с минералами или с горной породой, неизбежно, однако, проникает их или в момент их создания, или же позже их образования. Она связана с ними *физически*, проникает под влиянием своих молекулярных сил в поры и пустоты, которые неизбежно существуют или образуются в минералах или при их кристаллизации, или позже под влиянием изменения окружающей их среды, их тончайшего разрушения, например по спайности. Эту воду, которую называют часто *гигроскопической*, может быть, правильно называть *капиллярной*, так как понятие гигроскопической воды употребляется и в ином смысле, в котором не исключено воздействие химических процессов (например, гигроскопичность P_2O_5 или CaCl_2).

¹ В.И. Вернадский. Очерки геохимии. М.; Л.: Гос. изд-во 1927. С. 148, 230. Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. I. Очерки геохимии. 6-е (3-е рус.) изд. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 151, 228.

² В.И. Вернадский. О рассеянии химических элементов в земной коре. Л., 1927 (Отчет Академии наук за 1926 г., 1, 1927). [Новое изд. – Избр. соч. Т. I. 1954. С. 519].

3. Можно следовательно считать, что всякое природное тело – минерал и горная порода – представляют неоднородное равновесие типа:

природная вода $\rightleftharpoons$ горная порода,

в котором силами, определяющими равновесие, являются молекулярные, капиллярные силы природной воды.

В другом месте¹ я указываю, что в природной воде всегда находятся *газы*, определенные и различные для разных оболочек земной коры, и что природная вода всегда есть результат равновесия:

природная вода $\rightleftharpoons$ природный газ,

причем количество газа в воде определяется его составом и его в ней растворимостью при данных условиях.

В биосфере это явление усложняется присутствием живых организмов, и природная вода биосферы обуславливается в своем составе равновесием:

природная вода
↑↓ ↑↓
природный газ $\rightleftharpoons$ живое вещество.

Та вода, которая попадает в минералы и в горные породы под влиянием молекулярных (капиллярных) сил, не может быть химически чистой водой; это вода природная, состав которой для биосферы определяется указанными равновесиями.

Отсюда следует, что вода, проникающая данный минерал или данную горную породу, всегда содержит *газ*, отвечающий тому равновесию, в котором создан ее химический состав и *твердые компоненты*.

Логически ошибочно вводят во все наши представления и во все анализы пород и минералов гигроскопическую (капиллярную) воду, в них заключенную, как H_2O . В действительности, в этой воде заключается – с ней связано – некоторое количество газа и твердых компонентов. Газ в природной воде не может быть меньше $n \cdot 10^{-3}\%$, а твердых компонентов меньше $n \cdot 10^{-5}\%$, но их общее весовое количество может доходить до десятков (около 40 и больше) процентов. Мы должны ожидать, что капиллярная вода, проникающая все минералы и горные породы, может быть *пресной* ($3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}\%$ по весу сторонних ей компонентов), *соленой* ($1 \cdot 10^{-1} - 5,0\%$) и *рассолом* (5–40% сторонних компонентов).

4. Порядок этого проникновения может быть учтен, например, из того факта, что для свежих базальтов весовой процент воды, выделяемой до 100° , колеблется обычно от 0,2 до 0,6%, а во многих случаях и выше. Вся эта вода несомненно капиллярная, но она отвечает только части капиллярной воды, существующей в базальте (§ 2). Базальт может содержать связанных с этой водой минимум $6 \cdot 10^{-4}\%$ весовых процентов сторонних ему элементов; весовой их процент может доходить, однако, до 2,5%.

Вероятно, все эти числа минимальные (§ 7).

Проникнут такой водой не данный кусок базальта или его соприкасающиеся с тропосферой части, а весь массив или весь базальтовый покров; ба-

¹ См. «Историю природных вод», т. 5 настоящего собрания сочинений В.И. Вернадского.

зальтовые же покровы представляют наибольшие нам известные массы изверженных пород, дошедших снизу до биосферы.

Вся гранитная оболочка, лежащая под сушей, включает капиллярную воду в количествах того же порядка.

5. Если мы попытаемся охватить этот процесс – захвата воды капиллярными силами, благодаря особому строению природных твердых тел, и превращения ее этим путем в практически твердое состояние, – то мы увидим, что эта вода является одной из важнейших по массе форм природной воды в земной коре. В биосфере она стоит, вероятно, по массе на втором месте после океанической воды и, вероятно, чрезвычайно превышает массу поверхностных вод суши.

Наравне с водой океанической, с жидкой и с твердой водой суши (льды, снега, реки, озера, грунтовые и напорные воды), с метеорной водой атмосферы, с водой живого вещества, с почвенной водой – должна быть учитываема как одна из важнейших в истории природной воды *капиллярная вода горных пород*, глубоко идущая в земную кору.

Количество химически чистой воды, ей отвечающей в земной коре до 16 км мощностью, должно исчисляться порядком $n \cdot 10^{22}$ – $n \cdot 10^{23}$ г.

6. Из такого характера капиллярной воды вытекают, мне кажется, серьезные следствия для толкования химических анализов горных пород и особенно минералов, и вырисовываются новые возможности изучения геологических и минералогических процессов.

Очевидно, при толковании состава минерала, всегда являющегося равновесием

природная (капиллярная) вода $\rightleftharpoons$ минерал,

необходимо из анализа минерала вычитать состав этой воды. Ее составом, надо думать, будут в значительной мере объяснены все те примеси, которые во многих случаях не позволяют рационально выразить состав кажущихся нам вполне однородными минералов, как это часто наблюдается в силикатах и в алюмосиликатах. Ими должно быть объяснено нахождение десятых долей процента щелочей кальция, кремнезема, хлора и т.п., нарушающих простую формулу и смущающих исследователя. Сейчас исключают из анализа при его вычислении только процентные доли гигроскопической воды, делая предположение, явно не отвечающее фактам, что это вода, химически чистая. Очевидно, если это вода соленая или рассол, с ней вместе должны исключаться из анализа другие химические элементы.

Проявлением нахождения капиллярной воды должно являться частое получение кремневого скелета минералов (состоящего из опала) после растворения минерала в кислоте, как это часто наблюдается в лимонитах или в известковых оолитах и в очень многих сложных силикатах определенного парагенезиса (например, ортиты и т.д.).

7. Обычно представляют себе капиллярную воду в виде *пленочной* воды, проникающей сплошь весь минерал или горную породу; минералы или породы должны являться для нас как бы телами губчатого строения, в которых губкой будет проникающая их капиллярная вода. В недавних опытах А. Уай-

тмана¹ над мрамором очень ярко проявилось такое строение этой породы: диффузия К1 в мраморе, находившемся в влажной атмосфере, шла количественно так, как будто бы весь кусок мрамора представлял сплошную массу воды равных ему объема и формы.

Эта капиллярная вода должна во многом отличаться от обычных форм воды: она, например, должна быть крайне неподвижной и может в течение геологического времени – всего времени существования данной породы или минерала – оставаться почти без изменения; ее состав может меняться медленными процессами диффузии, исходя с мест соприкосновения минерала и породы с другой водой. Эти процессы диффузии идут медленно, сказываются только в течение геологического времени.

Ее газовый (и вообще химический) состав по той же причине может точно отражать состав среды, в которой шло образование данной породы или минерала или первое проникновение в них капиллярной природной воды.

Очень вероятно, что в течение исторического или геологического времени могут идти медленные химические изменения и самой воды и тела, ее заключающего.

Нельзя в то же время прилагать к этим пленкам и волокнам воды те представления, которые мы обычно прилагаем к химически чистой воде: она не будет выделяться из данного тела при температуре кипения обычной воды. Как мы знаем, такая вода действительно уходит при очень высокой температуре – до 300 °C и иногда больше.

Я не буду сейчас останавливаться на других, вытекающих из такого представления о природной капиллярной воде следствиях. Очевидно, при истирании и при разрушении пород и минералов в биосфере она постоянно возвращается в свой обычный круговорот.

8. Надо отметить здесь лишь то, что в наши анализы минералов и горных пород надо вносить поправку не на воду, выделяющуюся химически чистой ниже 105–110 °C, а на тот *раствор*, какой она из себя представляет.

Как внести эту поправку, можно сейчас оговорить очень условно. Наиболее простой представляется необходимость предварительной обработки минерала и горной породы водой *до анализа* и исключения из состава, получаемого при анализе, полученной *водной вытяжки*. Эта водная вытяжка имеет аналогию с почвенной водной вытяжкой.

Водная вытяжка может быть или холодной или горячей в зависимости от условий образования минерала или горной породы, и она должна быть иной по своему газовому составу для минералов вадозных, с одной стороны, и фреатических или ювенильных – с другой. Для последних дистиллированная вода для водной вытяжки не должна заключать в растворе свободного кислорода и очень часто (не всегда) должна быть богата углекислотой.

Изучение состава таких водных вытяжек должно дать серьезные указания для суждения об условиях образования минералов и горных пород.

Конечно, при этой работе могут встретиться многочисленные трудности и неясности, но они могут быть побеждены систематическим изучением вопроса о капиллярной воде, проникающей природные твердые тела.

¹ A. Whitman. Economic Geology. 1928. 23. P. 489.

Не делая этого сейчас, считая эту воду химически чистой, мы не выходим из затруднения, а лишь сознательно не обращаем внимания на источник ошибки, величину которой не знаем.

Ошибка должна быть очень большой – особенно для минералов, если капиллярная вода будет соленой или рассолом. Капиллярный рассол (может быть меняющийся при этом в своем составе) может встречаться во многих ювенильных и фреатических минералах, причем состав этих рассолов должен химически отличаться от известных нам рассолов на земной поверхности. Мы знаем главным образом вадозные рассолы биосферы, изредка фреатические растворы стратисферы.

ПЛАСТОВЫЕ ВОДЫ БИОСФЕРЫ И СТРАТИСФЕРЫ

(Доклад (с изменениями) на I Всесоюзном гидрогеологическом съезде в Ленинграде 30.XII 1931 г.)

«Социалистическая реконструкция и наука». 1932. Вып. 2. С. 52–70.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

1. Несмотря на то что природные воды имеют исключительное значение в жизни человека, что они научно изучаются в течение тысячелетий, что для их изучения созданы отдельные научные дисциплины – бальнеология, гидрохимия, океанография, лимнология, гидрология, гидравлика, гидрогеология и т.д. – наши знания о них далеко не отвечают ни их исключительному жизненному значению, ни современному состоянию науки.

Это связано в значительной мере с тремя обстоятельствами. Во-первых, связано с тем, что воды научно не охватываются как единое целое, не создано еще единое учение о природных водах, а специалисты в разных науках, их касающихся, работают независимо, часто не зная о работе друг друга; во-вторых, с тем, что минералогия и геохимия природных вод оставлены без внимания; и, в-третьих, с тем, что гидрогеология в подавляющей обычной части своей работы чрезвычайно сузила свои задачи, свела их практически только к выяснению геологического положения вод, их движения и к очень неполному, явно недостаточному, представлению о их химическом составе?

В этом докладе я попытаюсь подойти иначе к одной частной, но большой проблеме природных вод – к подземным пластовым водам, охватывая эти воды как неразрывную часть единого целого, опираясь на их минералогию и иначе геологически их рассматривая¹. Мне кажется, этот путь обещает быть плодотворным.

2. Пластовые воды выходят местами на земную поверхность в виде ключей и источников; верхние их горизонты (верховодки) питают колодцы. Они пропитывают водопроницаемые породы – пески, песчаники, известняки, мергеля и т.п. Они имеют огромное, первостепенное значение в нашей жизни.

¹ См. «Историю природных вод». Т. 5 настоящего собрания сочинений В.И. Вернадского.

ни. Многие сотни тысяч буровых скважин и буровых колодцев на всей поверхности суши непрерывно действуют и создаются, проникая дальше двух километров вглубь от земной поверхности. Совершается этим путем огромная, новая в истории планеты, геологическая работа человечества, нарушающая в биосфере геологически установившееся равновесие. Воды, которые никогда естественным процессом в таком масштабе не выходили на поверхность биосферы, в нее проникают, меняя идущие в ней геологические явления. Они определяют в главной части питьевое довольствие человечества и домашних животных – основу их быта и здоровья; они служат для ирригации, являются источником жизни культурной растительности; они входят все больше и больше, как источник силы и сырья, в технику, как целебные силы – в медицину.

Это – антропоцентрический взгляд на происходящий исторический процесс. С геологической и с геохимической точки зрения он представляется иным. Усиливая благоприятные условия для проявления огромной геологической силы – геохимической энергии человечества¹ – бурение в то же время резко меняет обмен вещества суши и Океана в связи с изменением основного равновесия пластовых вод (§ 21), меняет миграцию химических элементов, связанную с режимом поверхностных вод биосферы, их миграцию между биосферой и стратисферой, а в пределах биосферы благоприятствует росту геохимической работы не только высших позвоночных и культурных растений, но и одноклеточных, и насекомых. Правильно обобщение американского ученого А.Г. Кларка, который указал, что всякий успех культурной работы человечества в нашу эпоху усиливает еще в большей мере значение в природе насекомых, чем человечества. Это происходит и здесь.

3. Все природные воды представляют единое целое. Как исключение могут встречаться и встречаются немногие доли общей массы природных вод, которые не находятся в связи с остальной ее массой. Таковы, например, замкнутые большей частью микроскопические, включения водных растворов в минералах. Однако и они в порядке геологического времени неизбежно, в конце концов, входят в обмен с остальной водой.

Этот обмен прежде всего обусловлен тем, что вода в термодинамическом поле земной коры находится всегда в газообразной своей форме. Водяные пары одновременно встречаются с жидкой водой и с твердым льдом, но есть земные оболочки, составляющие большую часть земной коры, в которых вода встречается только в виде пара – газовой фазы. Все газы, находясь в одном объеме, всегда являются единым целым. Уединенные газовые полости в земной коре так же редки и ничтожны по массе, как и поры, заполненные водой. Для газов земная кора – один объем.

Видимое нами проявление воды главным образом как жидкости – мощный Океан в первую очередь – отвечает только биосфере. Для земной коры в целом жидкие фазы воды отходят на второй план. В планете царит газовая фаза воды.

Где бы водяные пары ни находились, раз они не захвачены в замкнутые полости – они находятся между собой во взаимодействии. Водяные пары ат-

¹ О ней см.: В. Вернадский. Русская мысль. М., 1916 (Перепечатано в Очерках и речах. Вып. II. Л., 1922. С. 52–69; Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. I. Очерки геохимии. 696 с. 1954).

мосферы, нас окружающей, сложным путем правда, но реально связаны с подземными водяными парами глубоких частей планеты, в которых – в верхней ее части – количество горячих водяных паров быстро с глубиной увеличивается. Горячая водяная подземная атмосфера в стратисфере (§ 6) и ниже непрерывно связана с нашей азотно-кислородной тропосферой.

4. Вся природная единая, неразрывно через газовую фазу связанная вода составляет 10–15% в среднем по весу доступной нашему непосредственному изучению земной коры, т.е. для ее части в 20–25 км мощностью (не считая атмосферы). Все указывает, что то же явление существует до пределов земной коры, т.е. до 60 км вглубь от уровня Океана.

Биосфера¹ – область жизни – является *водной оболочкой*, так как в ней много больше половины всей ее массы состоит из разных водных растворов, твердых и газообразных фаз воды. Океан в ней преобладает. Живые организмы, для нее характерные, всегда больше чем на половину по весу, больше в среднем чем на три четверти, состоят из воды, водных золь и растворов. Образно ярко выразил это свойство жизни выдающийся французский биолог в начале нашего века Рауль Дюбуа, говоря, что «жизнь есть одушевленная вода» (*eau animée*). Есть многочисленные организмы, на 99,7% и больше по весу состоящие из воды.

Вся масса воды и в жидкой, и в газообразной, и твердой форме находится в непрерывном движении, переполнена действенной энергией, сама вечно меняется и меняет все окружающее. *Картина видимой природы определяется водой:*

В связи с ее чрезвычайной изменчивостью и с ее всюдностью количество минералов группы природных вод исключительно велико, составляя уже при современном нашем знании около четверти всех известных минеральных видов. Всего известно около 500 минеральных видов воды, многие из которых являются сборными, т.е. несомненно состоят и в дальнейшем распадутся на многие десятки видов.

5. Проникая всю земную кору, хотя и неразрывно между собой связанные, природные воды должны быть в разных частях ее различны, ибо условия земной коры в разных ее областях резко меняются. Земная кора концентрически распадается на земные оболочки, геосферы, для которых характерны свои физико-химические условия, свой химизм, температура, давление.

В области нахождения вод температура колеблется от минус 93 до плюс 1200°, т.е. в интервале почти 1300°, а давление меняется в пределе от немногих сотых долей атмосферы до 30 000 атм. Очевидно, в этих столь различных термодинамических областях не могут существовать одни и те же формы воды.

В указанных пределах температура образует два максимума; при движении к центру земли она меняется не однозначно. Один максимум лежит выше 80 км от уровня Океана (в вольной атмосфере) (§ 6), другой глубоко ниже уровня Океана, примерно на глубине около 25–20 км (в гранитной геосфере). Давление меняется однозначно – всегда понижается к наружным частям планеты, увеличивается к центру планеты.

¹ В. Вернадский. Биосфера. Л.: НХТИ, 1926. Французское издание. La Biosphère. Paris: Alcan, 1929. Исправленное и измененное.

Земные оболочки

Суша

Океан

1. Вольная атмосфера

Максимум температуры (+35 °С и выше) + 80 км от уровня Океана и выше

2. Стратосфера

+10–15 км до 80 км. Минимум температуры

3. Тропосфера

От уровня океана и ниже

4. Кора выветривания

До 1 км ниже уровня суши

5. Океан (гидросфера)

В среднем 3,7 км ниже уровня суши

Биосфера

Область пла-
стовых вод

6. Стратисфера

В среднем около 3–5 км ниже
уровня суши

Отсутствует

7. Метаморфическая геосфера

Мощность?

Отсутствует

8. Гранитная геосфера

В среднем около 9–15 км ниже уровня океана

Сходит на нет

9. Базальтовая геосфера*

Глубже в среднем 9–15 км ниже уровня Океана

* Вернее перидотитовая или эклогитовая.

Очевидно поэтому, что при изучении всех минералогических явлений мы должны прочно и точно определять положение минерала в разрезе земной коры, определять те геосферы, в которых данное тело устойчиво. Ни для одной группы минералов это не является столь необходимым, как для группы природных вод.

6. Здесь необходимо обратить внимание на два явления: 1) на характер геосфер или земных оболочек и 2) на те подземные атмосферы, в которых вода находится.

Геосферы представляют концентрические по отношению к центру планеты области, на которые распадается земная кора; эти области резко отличаются друг от друга физико-химическими условиями тех процессов, которые в них имеют место. Все геосферы характеризуются определенными равновесиями молекул и атомов, которые стремятся принять в них строго определенное устойчивое динамическое состояние. Раз выведенные из этого состояния тела геосферы, оставаясь в ней, неизбежно вновь в него более или менее быстро возвращаются.

Можно – по вертикальному распределению геосфер – объединять их в *земные оболочки*. Такой разрез земных оболочек представлен в табл. 1. В земную оболочку может входить или одна геосфера (например, в стратосфере), или несколько (например, в биосфере: гидросфера, тропосфера, кора выветривания).

Чрезвычайно важно, что характер земных оболочек различен под сушей и под Океаном. Ряд геосфер и земных оболочек отсутствует под Океаном, как это видно из табл. 1. Земная кора характеризуется резко выраженной *диссиметрией*, связанной с коренными условиями ее образования¹.

Пластовые воды существуют только под континентами и прилегающими частями морей. Их нет под Океаном.

7. Для природных вод, помимо нахождения в геосферах, имеет большое значение определение той подземной газовой среды – *газовой атмосферы*, с которой они соприкасаются. Именно через газовую среду происходит тот обмен, который устанавливает единство всех природных вод.

Недавно на Второй всесоюзной газовой конференции я отметил ту картину смены газовых подземных атмосфер, которая сейчас выявляется, исходя из наблюдения².

Газовый раствор, какой представляют все природные воды, различен для каждой подземной атмосферы.

Так, с глубиной увеличиваются в подземных атмосферах водяные пары, быстро исчезают свободный кислород, увеличивается, а потом уменьшается углекислота.

К сожалению, самое мощное орудие проникновения в подземные атмосферы – анализ газов пластовых вод и минеральных источников – мало обращал на себя внимание исследователей.

По-видимому, наиболее глубокая нам доступная в пластовых водах подземная атмосфера будет иметь состав $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2-\text{CH}_4$.

8. Пластовые воды занимают очень узкую и определенную область в земной коре; они находятся в биосфере и в стратисфере и едва ли значительно проникают в область метаморфической геосферы. Пределом для них служит точка кипения водных растворов, господствующая в этих областях высокого давления; они едва ли заходят за пределы 3–4 км.

Давление для них может достигать 1500 атм, т.е. быть в полтора раза больше того, какое может наблюдаться в биосфере (на дне Океана), и в шесть раз больше того, которое должно существовать для наиболее пока известных глубоких анаэробных организмов суши, находящихся на глубинах, несколько больших 1 км от земной поверхности.

При этих условиях для пластовых вод надо учитывать особые свойства водных паров в условиях высокой температуры (до 100 °С и выше) и высокого давления (1500 атм). Температура в среднем равномерно повышается для глубоких горизонтов пластовых вод: но местами в них температура сильно поднимается – в областях, связанных с гейзерами, с магмами, с их летучими частями.

Необходимо учитывать две температуры земных водных паров. Во-первых, критическую температуру воды, выше которой может существовать только ее газовая фаза. Эта температура – благодаря высокому давлению и

¹ См. «Очерки геохимии». – Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. I. Очерки геохимии. 696 с. 1954; (см. настоящий том Собрания сочинений).

² В. Вернадский. О классификации природных газов. Природные газы. I. Л., 1931. С. 9 (см. настоящий том Собрания сочинений).

рассольному характеру этих вод – много выше 364°C – критической температуры чистой воды. Она, по И. Фохту, может превышать 425°C .

Другая характерная температура связана с изменением химических свойств водных паров. Обычно в нашей среде химически инертные водные пары выше известной температуры являются *сильной кислотой*. По С. Аррениусу, эта температура лежит выше 500°C , но кислые свойства воды ясно проявляются постепенно по мере повышения температуры. Они должны быть учитываемы в истории пластовых вод.

Критическая температура определяет нижний возможный предел существования пластовых вод. Кислотная критическая температура проявляется в очагах магм, в областях пегматитовых растворов, разбросанных среди пластовых вод и влияющих непрерывно на широкие их проявления; она отражается в минералах, в них создаваемых (например, в некоторых алюмосиликатах – хлоритах, см. § 19).

9. Возвращаясь ближе к данным наблюдений, необходимо остановиться прежде всего на основном свойстве природных вод, ярко отделяющем пластовые воды от всех остальных.

Вода немедленно входит во взаимодействие со всеми окружающими телами, давая разные типы равновесия, резко характеризующиеся мощным проявлением частичных и химических сил.

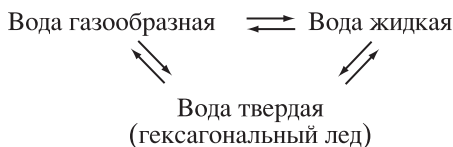
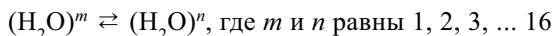
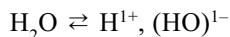
Таковыми равновесиями являются водные растворы, золи, насыщенные водой твердые породы и т.п.

Можно различить 5 типов, дающих 23 подтипа (может быть, больше) равновесий – табл. 2.

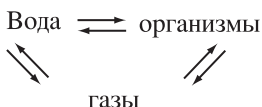
Взаимодействие между водой и твердыми телами земли происходит стихийно, непрерывно и неуклонно. Оно усиливается с ходом времени. Давно было установлено – и в общем это верно – что нет в земной коре абсолютно нерастворимых в воде тел; раствор, хотя часто слабый, всегда образуется. В Океане должны находиться в растворе все элементы. Их в нем и в некоторых минеральных источниках – например в Виши, знаменитом французском курорте, – установлено пока около 50. Вода Виши в основной своей части – вода пластовая.

Химически, кроме образования раствора, вода при соприкосновении с твердыми телами может сама входить в них как целое, без разрушения своей молекулы, образуя всюду находящиеся *гидраты*.

Не меньшее значение имеют проявления частичных сил, не химических, а физических, на границе воды и твердого тела. Здесь, с одной стороны, идут проявления коллоидального изменения твердого тела, с другой – явления, связанные с изменением воды под влиянием поверхностных сил твердого состояния материи. Так, когда вода проникает рыхлые породы, например, пески, почву, подпочву и т.д., немедленно образуется своеобразное расслоение раствора на три части – на воду гигроскопическую (около твердой частицы), пленочную, капельно-жидкую. Мы увидим (§ 16), какое значение имеет это проявление частичных сил в истории пластовых вод. Оно происходит и в тех породах, которые кажутся нам плотными, мельчайшие поры которых не видны невооруженному глазу; водный раствор в них проникает, также расслаиваясь на те же три фазы.

Типы водных равновесий**I. Равновесия между молекулами воды (H_2O).****1. Фазовые равновесия****2. Полимерные равновесия в жидкой воде****3. Ионные равновесия****II. Равновесия между водой (жидкой) и газами****4. Растворы газов в воде****5. Эмульсии газов в воде (свободно выделяющиеся газы)****6. Капиллярные пленки****III. Равновесия между водой (жидкой) и жидкостями****7. Растворы жидкостей в воде****8. Растворы воды в жидкостях****9. Эмульсии жидкостей в воде (пены)****10. Эмульсии воды в жидкостях****11. Капиллярные поверхностные пленки****IV. Равновесия между твердыми телами и водой (жидкой)****12. Раствор твердого тела в воде****13. Коллоидный раствор твердого тела в воде (золь) (однородная дисперсная система)****14. Коллоидный раствор воды в твердом теле (гель)****15. Раствор воды в твердом теле****16. Волосное проникновение воды в твердое тело****17. Равновесия частичных сил между водой и твердым телом – расслоение воды на 1) гигроскопическую, 2) пленочную и 3) капельно-жидкую****18. Дисперсная система (однородная) механических мелких частиц твердого тела в воде (муть)****19. Гидратация и дегидратация твердого тела****V. Равновесия между водой (жидкой) и организмами****20. Равновесия между водными организмами и водой****21. Равновесия между подвижными наземными организмами и водой****22. Равновесия между растительностью и водой (почвенным раствором)****23. Равновесия между микроскопической жизнью (меньше 10^{-4} см диаметром) и водой (дисперсная система).**

Примечание. В жизненных равновесиях всегда участвуют пары воды и газы, т.е. есть равновесие.



Компоненты природных водных растворов

1. <i>Компоненты растворителя</i>	
10^{-7} – 10^{-8} см диаметром	{ 1. Разной величины водные молекулы – (H_2O^n, где $n = 1, 2, 3 \dots \dots \dots 16$? 2. Ионы воды – H^{1+} и HO^{-1}
2. <i>Компоненты в водных молекулах или с ними неразрывно связанные</i>	
10^{-7} – 10^{-8} см диаметром	{ 3. Ионы твердых тел и их гидратные комплексы (электрически заряженные) 4. Гидратные комплексы (электрически заряженные?) 5. Молекулы жидкостей
10^{-7} – 10^{-8} см диаметром	{ 6. Газовые компоненты 7. Молекулярные мицеллы? (электрически заряженные?)
3. <i>Компоненты, непосредственно с водными молекулами не связанные</i>	
10^{-8} см диаметром	{ 8. Свободные атомы рассеяния (электрически заряженные?) 9. Атомы в состоянии распада
10^{-7} – 10^{-8} см диаметром	{ 10. Мицеллы (электрически заряженные?) 11. Гидратные комплексы мицелл? (электрически заряженные?) 12. Дисперсные мути твердых частиц 13. Дисперсные рассеяния микроорганизмов 14. Газовые эмульсии 15. Жидкие эмульсии

В земной коре нельзя найти куска твердой породы, любого твердого тела, которые не заключали бы воды, проникшей туда под влиянием частичных сил из паров и растворов. Тончайшая, невидимая глазом сеть волосных пустот проникает всякий кусок земных пород, всякий земной минерал, всякое твердое тело на земле. В этой форме вода проникает все земное вещество, прежде и больше всего вещество окружающей нас природы – биосферы. Водяной пар, невидный глазу, и тончайшая пленчатая сеть невидной глазу волосной воды вызывают повсеместность нахождения воды.

В первом случае – случае пара – действуют физические силы молекул воды, определяемые прежде всего температурой среды, где вода находится. Во втором случае – случае пленчатой сети – действуют частичные силы молекул воды, проявляющиеся при соприкосновении с твердым телом. И те и другие явления стихийны, неотвратимы. Выраженные динамически в тех давлениях, которые надо применить для того, чтобы разорвать связь между водой и твердым телом – этого рода частичные силы характеризуются десятком-другим тысяч атмосфер.

10. Вода, принимающая участие в этих равновесиях, не есть чистая вода – молекула H_2O . Это – сложное равновесие – раствор или коллоидный раствор (золь), – в которое, кроме молекул H_2O , входят еще многочисленные, посторонние молекулы воды компоненты – атомы и их комплексы. Можно разли-

чить по крайней мере 13 типов таких компонентов, величина которых сравнима с величиной молекул H_2O – она колеблется в пределах 10^{-8} см.

Таблица 3 дает понятие об этих типах компонентов.

11. Обычно все эти типы компонентов одновременно присутствуют в природных водах и определяют сложность тех химических явлений, которые для природных вод характерны.

Но эта сложность еще увеличивается. Ибо для каждого типа компонентов есть много его представителей, одновременно присутствующих в растворе. Обычно в водах одновременно присутствует более 20–30 ионов, часто больше (§ 9). Для всякого другого типа компонентов, например для микробов или для атомов рассеяния, их число еще более значительно.

Природные водные растворы, и пластовые воды в том числе, резко отличаются чрезвычайной сложностью – большим числом как компонентов, так и их типов – от водных растворов лаборатории. Надо это учитывать при перенесении в природу выводов из нашего лабораторного опыта.

И все же можно точно и определенно характеризовать каждый природный раствор.

Для этого удобнее всего выразить его химической формулой: подряд написанными первыми, господствующими по весу (весовой процент) или по числу атомов (процент числа атомов) химическими элементами. Удобно писать их в порядке их убывающего количества. Например, гипсовая вода будет выражаться по весу формулой $\text{O}-\text{Ca}-\text{S}$, а соленая натровая вода $\text{Cl}-\text{Na}$. Другие компоненты этих вод явно отходят на второй план при их характеристике.

В общем при правильно произведенном анализе затруднений нет для такого определения, и в огромном большинстве случаев достаточно взять для характеристики воды элементы первой по распространенности их декады.

Входить дальше в объяснения этого метода обозначения я здесь не буду. Он рассмотрен в «Истории природных вод».

12. Прежде чем перейти к пластовым водам, мне необходимо еще указать основы минералогической классификации, мной принятой во внимание.

В основу деления минералов группы воды удобно принять деление их на три *подгруппы* на основании физических фаз: *твердые, жидкие, газообразные воды*.

Каждая подгруппа по ее положению в земных оболочках может быть разделена на три *царства* – наземные, подземные, глубинные воды. Царства делятся на *подцарства* на основании больших различий в их положении в *геосферах*. Так, подземные воды распадаются на подцарства: 1) воды верхних покровов (почвенные, подпочвенные, грязевые), 2) пластовые воды, 3) воды подземных водоемов, 4) восходящие воды (минеральные источники и т.д.) и 5) воды, проникающие плотные горные породы (волосные воды).

Подцарства распадаются на *семейства* – при более детальном различии условий нахождения. Например, для пластовых вод можно выделить семейства: 1) верховодки (грунтовые воды), 2) пластовые воды биосферы, 3) пластовые воды стратисферы, 4) воды нефтяных месторождений и т.д.

Наконец, основываясь на компонентах, можно по их весовому количеству различать три *класса* вод – пресные, соленые, рассольные. В классе можно различить *подклассы* по господствующим (по весу) газовым компонентам и

виды – по господствующим (по весу) химическим элементам, входящим в растворы.

Сейчас можно установить 36 подцарств со 136 семействами и 490 видами. Подклассы не могут быть сейчас сосчитаны, так как нет достаточного числа анализов.

ПЛАСТОВЫЕ ВОДЫ

13. Итак, вода охватывает, проникает насквозь – как пленчатая губка и как пар – всю земную кору. Она образует местами огромные скопления капельножидкой воды, каким является в биосфере Всемирный Океан, весом в 1,6 квинтильон тонн. На земной поверхности она проявляется и в виде луж, рек, озер, болот. В атмосфере она движется в тучах и падает на землю в виде дождей, снегов, града. Но она идет далеко в земную глубину, вторично выходя оттуда на земную поверхность в виде минеральных источников, гейзеров, сопочных, вулканических вод, газовых струй.

Неудивительно поэтому, что всегда и везде, где бы мы ни стали проникать в земную кору, – ни стали бурить, – мы встретим в конце концов воду, в капельно-жидких ее массах. Количество таких скоплений может для практических целей быть недостаточно, но они будут везде.

Вода и в подземных геосферах может в трещинах и пустотах давать формы проявления, аналогичные наземным, – встречаться в форме подземных озер, подземных рек, подземных источников. Но это явно меньшая часть подземных вод, вскрываемых при бурении. Такие формы капельно-жидкой воды встречаются только в частях земной коры близких к земной поверхности или в участках, связанных с магмами (§ 8). Глубже – на совсем небольшой глубине, начинает ярко проявляться давление, а еще глубже – пластичность земных пород. Вода – в жидкой фазе – начинает господствовать в другом выявлении.

Она выявляется в форме – *пластовых вод*, проникающих все поры и пустоты в близких к поверхности частях планеты в рыхлых (как пески), глубже – в водопроницаемых плотных породах.

Масса таких вод может быть с некоторой точностью учтена. По сравнению с массой воды Океана все воды – наземные и подземные, биосферы и стратисферы, по В. Гальбфассу, – не превышают четырех квадрильонов тонн – немногих тысячных долей веса Океана. Пластовые воды едва ли составляют одну тысячную долю его веса.

14. Вода пластовых вод неизменно и всегда характеризуется особым строением: резким проявлением частичных сил, развивающихся на границе водных растворов и твердого вещества (§ 16).

Водный раствор пластовой воды составляет по объему значительную часть объема водосодержащей породы, до 40% и больше – большей частью меньше. Он весь проникнут газами, растворенными в нем и находящимися в состоянии эмульсии (иногда преобладают газоносные породы, где объем газа больше объема воды). Все такие пластовые воды находятся под давлением вышележащих пород, достигающем даже недалеко от земной поверхности сотен атмосфер: каждые 3–3,5 м мощности породы дают одну атмосферу давления; на глубине 1 км оно достигает в среднем около 300 атм.

Вода и проникающие ее газы сжаты. Чем ближе к поверхности земли, под влиянием измененного давления, наклона слоев, изменения температуры и т.п., тем яснее пластовые воды текут, передвигаются. Они текут двояким образом: с одной стороны, выжимаются из них их капельно-жидкие состояния; с другой стороны, двигаются проникнутые ими и вследствие этого более пластичные сами твердые породы.

В верхних слоях пластовых вод, в верховодках, передвижение пластовых вод тщательно изучается, и такое изучение имеет первостепенное практическое значение. Чем глубже, тем пластовые воды становятся менее подвижными и их режим подчиняется всем геологическим явлениям, доходящим до нас из земных глубин: их движения проявляются только в историческое время, подобно вулканам или землетрясениям или в продолжении геологического времени.

15. Когда бурением пластовые воды внезапно соприкасаются с тропосферой – веками установившееся равновесие нарушается.

Из области высоких давлений – десятков и сотен атмосфер на квадратный сантиметр – они попадают на земную поверхность с давлением в одну атмосферу, в холодную, богатую свободным кислородом, среду, тогда как в условиях обычного их нахождения свободного кислорода в них нет и температура обычно превышает 20–30, доходит до 100 °С (и больше).

Только под ледниковыми покровами и фирновыми полями или в областях вечной почвенной мерзлоты или в таких участках земной коры, которые только в историческое время очистились от ледникового покрова, можно ждать *холодных пластовых вод*¹. Близкие к тропосфере верховодки имеют температуру, отвечающую средней температуре данной местности или немного ее превышающую. Это – воды, постепенно *нагревающиеся* по мере углубления, под влиянием повышения температуры земной коры, основной причиной которой является радиоактивная энергия². Они находятся в области нагревания, связанной со вторым максимумом температуры (§ 5).

Из глубин (в пределах 2–5 км от земной поверхности) идут горячие *нагретые пластовые воды*.

Под влиянием расширяющихся газов этих глубоких вод (при этом газы охлаждаются³) при переходе в область малых давлений в биосферу и под влиянием гидростатического давления, связанного с наклоном слоев, пластовые воды при выходе в биосферу высоко поднимаются над уровнем их нахождения, иногда на десятки и больше метров над земной поверхностью. Это – кроме давления расширяющихся газов, частью переставших быть растворенными в водах благодаря уменьшению того же давления, – связано с характером расположения геологических слоев, проникнутых пластовой водой. Они образуют так называемые *подземные водные бассейны*, а эти бассейны очень часто

¹ Об этом явлении, связанном с криосферой (областью устойчивости гексагонального льда), см.: Об областях охлаждения в земной коре. Настоящее издание.

² См.: Д. Джоли. Поверхностная геология земли. Пер. А.Д. Архангельского. М., 1927; В. Вернадский. Очерки геохимии. – Избранные сочинения: в 5-ти т. Т. I. Очерки геохимии. 1954.

³ Иногда охлаждение так интенсивно, что углекислота превращается в жидкую и даже твердую фазу. См.: В. Вернадский. Природные газы. Т. 2. Л., 1931. Область холодных пластовых вод лежит в поле устойчивости жидкой углекислоты, если температура их не поднимается до 31°.

образуют в своем подземном рельефе широкие огромные впадины, мульды, синклинали и т.п., напоминающие сплошь заполненные водоносными породами – твердыми системами вода $\rightleftharpoons$ породы подземные, это как бы твердые на вид подземные моря и озера. Края этих впадин часто много выше их дна. При создании связи их с биосферой благодаря бурению под влиянием гидростатического давления капельно-жидкие части пластовых вод поднимаются до уровня краев бассейна, местами выходящего в биосфере в горных цепях и очень часто в областях суши много выше уровня Океана. Гигроскопические и пленочные состояния пластовых вод в биосферу не выходят.

Глубокие пластовые воды, часто называемые поэтому *напорными* (resp. артезианскими), благодаря бурению претерпевают чрезвычайные изменения в своем режиме, и человек приводит своей работой в движение огромные проявления энергии, чрезвычайно превышающие ту, которую он затратил на бурение.

Бассейны пластовых вод, точное выявление геоморфологической и стратиграфической формы которых является одной из основных задач гидрогеологии, достигают иногда огромных размеров. Площадь огромных бассейнов горячих соленых вод Австралии – вод Cl–Na и Cl–O–Na–C достигает 2,5 млн км², а один только их «Большой бассейн» превышает площадь Франции (1,45 млн км²). Он пронизан многими тысячами бурений.

16. Выделяется бурением и используется человеком только капельно-жидкая составная часть равновесия, характеризующего пластовые воды (§ 14). Это равновесие:

Твердое тело $\rightleftharpoons$	гигроскопическая $\rightleftharpoons$	пленочная $\rightleftharpoons$	капельно-жидкая
(рыхлые и водопроницаемые породы)	вода	вода	вода
	A	B	C

Это основное равновесие, определяющее свойство пластовых вод, установлено в блестящих работах А.Ф. Лебедева экспериментально для почвенных вод и им же распространено на подпочвенные воды и верховодки. Они охватили целиком раньше другими высказывавшиеся не связанные единой идеей данные (1913–1930).

Недоступные пока нам непосредственно для научной работы фазы A и B заслуживают серьезного внимания.

Тончайшая пленка фазы A, охватывающая слоем толщиной в немного молекул (может быть, даже дающая мономолекулярный слой – мощностью и одной молекулы) каждую песчинку, каждую твердую частичку и выстилающая каждую пору – в общей массе воды – в зависимости от размеров пор и песчинок составляющая несколько процентов по весу, – может находиться не в жидком состоянии. Возможно, что это – сжатый газ, но вероятно, что это особый лед, лед VI, установленный Тамманом и Бриджмэном, который характерен для воды, когда она находится при давлении выше 3000 атм и при температурах ниже 70 °C – «горячий» лед, точка плавления которого близка к 70 °C.

Пленочная вода соединена с гигроскопической водой с меньшей силой, однако и она от нее не отрывается, не подчиняется силе тяжести. Она не может быть удалена центрифугированием даже при вращении в 20 000 об/сек. Ее резкое отличие, связанное с проявлением частичных сил, противо-

Ныне известные пластовые воды**Класс пресных вод***Первый ряд* – содержащие свободный кислород**I. Семейство. Верхние воды биосферы**

1. Верховодки; подкласс $N_2-CO_2-O_2$
2. « $CO_2-N_2-O_2-H_2S$
3. « $CO_2-N_2-O_2-CH_4$
4. Верховодки; $O-Na-Ca-S-C$ – подкласс $CO_2-N_2-O_2$
5. Верховодки богатых железом болот
6. Верховодки тундровых областей

II. Семейство. Пластовые воды биосферы

7. $Cl-Na$;	Подкласс	$CO_2-N_2-O_2$
8. $Na-Mg-Cl-O-S$	«	
9. $O-Ca-C$	«	
10. $O-Si$	«	
11. $O-Ca-S$	«	

Второй ряд – без свободного кислорода**III. Семейство. Бескислородные пластовые воды биосферы и стратисферы**

12. $Cl-Na$.	Подкласс	CO_2-N_2
13. $Cl-Na$.	«	$CO_2-N_2-H_2S$
14. $O-Ca-C$;	Подкласс	CO_2-N_2
15. $O-Ca-Mg-C$	«	«
16. $O-Ca-S$	«	«
17. $O-Na-C$	«	«
18. $O-Cl-Na-Ca$	«	«
19. $O-Na-Ca-S-C$	«	«
20. $O-Cl-Na-Ca-S-C$)	«	«
21. Воды нефтяных месторождений	«	

Класс соленых вод*Первый ряд* – содержащие свободный кислород**IV. Семейство. Верховодки (биосфера)**

22. $O-Cl-Na-S$; должно быть, подкласс $N_2-CO_2-O_2$
23. $O-Ca-C$
24. $O-Ca-S$ (гипсовые); подкласс $N_2-CO_2-O_2$
25. $O-Ca-S-C$
26. $O-Ca-Cl-S-C$
27. $Cl-O-Na-Ca-Mg-S$
28. Богатые SiO_2

Второй ряд – не содержащие свободного кислорода**V. Семейство. Пластовые воды биосферы**

29. $Cl-O-Na-Ca-S-S$; подкласс CO_2-N_2

VI. Семейство. Пластовые напорные воды стратисферы

30. Cl–Na;	Подкласс	N ₂
31. Cl–Na	«	CO ₂ –N ₂
32. Cl–O–Na–S	«	N ₂
33. Cl–O–Na–S	«	CO ₂ –N ₂
34. Cl–O–Na–C		
35. O–Na–S		
36. O–Na–C		
37. Cl–Na–Ca		
38. Cl–Na–S–(H)		
39. Cl–O–Na–Ca–S–C		

VII. Семейство. Радионосные воды нефтяных месторождений (стратисфера)

40. Cl–Na; подкласс N₂–CH₄ (?)
 41. O–Na–C
 42. Cl–Na–O–C
 43. Cl–O–Na–Ca–S–H

VIII. Семейство. Метаморфизованные пластовые напорные воды стратисферы

44. Cl–Na
 45. Cl–O–Na–C

Класс рассольных вод

IX. Семейство. Пластовые напорные воды стратисферы

46. Cl–Na
 47. Cl–Ca–Na
 48. Cl–Ca

X. Семейство. Пластовые радионосные напорные воды нефтяных месторождений

49. Cl–Na
 50. Cl–Ca–Na

положно направленных по отношению к силе тяжести, резко сказывается при движении пластовых вод. Это движение резко отличается от движения вод наземных. Введение этого понимания в науку французским инженером д'Андримоном де Тюрен около ста лет назад впервые ввело математическое предвидение в практические расчеты – в правильно организованное водное хозяйство.

17. Таким образом, непосредственному нашему изучению доступна только капельно-жидкая часть основного равновесия пластовой воды. Многие явления указывают, что она химически отлична от гигроскопической и пленочной воды того же равновесия (ср. § 19).

Для капельно-жидких пластовых вод мы имеем многочисленные, к сожалению все же недостаточные, химические анализы.

На основании их могут быть пока выделены следующие 50 видов пластовых вод, сведенные в табл. 4.

Нет никакого сомнения, что эти 50 видов являются небольшой относительно частью существующих: это первая попытка свести наши знания в

этой области и, очевидно, она отвечает не полной реальности, но преходящему состоянию наших знаний.

Нам известна сейчас примерно $\frac{1}{4}-\frac{1}{6}$ часть всех существующих пластовых вод.

Определение их состава, их распространения и расположения в земной коре – точное определение их видов прежде всего – в биосфере и в стратисфере – является очередной научной задачей.

18. Можно и сейчас отметить некоторые бросающиеся в глаза правильности. Прежде всего можно установить общее положение, что с углублением в земную кору пластовые воды становятся все более концентрированными. Пресные пластовые воды (питьевые воды) в общем господствуют среди верховодок (см. табл. 4) и обычны вообще среди пластовых вод биосферы. Но по мере углубления пресные пластовые воды сходят на нет и начинают преобладать соленые пластовые воды. Наконец, для самых глубоких вод явно начинают преобладать пластовые рассольные воды.

Это указывают прежде всего на подземное *испарение* пластовых вод – на то образование подземных атмосфер с преобладанием водяного пара, на которое уже указывалось (§ 7). Но возможно, что увеличивается и растворяющая деятельность пластовых вод при повышении температуры с глубиной. О ней, несмотря на огромное значение этого процесса, мы имеем пока немного точных данных.

Ход подземного испарения благодаря повышению температуры сказывается и в другом огромном явлении, которое связано с полным застыванием рассольных пластовых вод, с прекращением их бытия.

Этот процесс играет огромную роль в создании рудных и полезных ископаемых вообще. В учении о рудных месторождениях выделяется особая группа *метасоматических* месторождений. Она связана с выделением в твердом виде менее растворимых составных частей пластовых вод и заменой их в водном растворе пластовой воды более растворимыми. Существование этих рудных месторождений, так же как измененных пластовыми водами горных пород, их содержащих (окремнение их например), указывает на существование химических изменений этими водами включающих их пород.

В метасоматических рудных месторождениях участвуют разнообразные химические элементы – свинец, цинк, железо, фтор, барий, кремний и т.д. Значительная часть этих элементов попадает в пластовые воды уже в земных глубинах, в местах, где они пересекаются восходящими подземными водами (водными жилами), связанными с магматическими очагами (§ 8).

Но метасоматические явления, практически для человека столь важные, дающие руду, являются в природе частным случаем; общим явлением будет застывание пластовых вод, переход их в равновесие: водяные пары $\rightleftharpoons$ кристаллизация компонентов раствора, названный американским геологом Ч. Ван-Хайзом *цементацией*.

Это огромной важности процесс, идущий в стратисфере, в нижних ее областях, приводящий к исчезновению рыхлых и сильнопористых пород и к переходу их в твердые плотные массы. В этом процессе основную роль играют соединения кремния и алюминия, силикаты и алюмосиликаты. В верхних областях цементации играют большую роль их гидраты, переходящие, в конце

концов, в ангидриды (кварц – SiO_2 в первую голову) и, для алюмосиликатов по крайней мере, соли.

19. Процесс цементации – сложный; для нас он имеет значение как конечный результат истории пластовых вод. Во-видимому, для них два исхода являются преобладающими: во-первых, *выделение кремнезема и алюмосиликатов* и, во-вторых – *выделение легко растворимых солей*.

Первый процесс – основной, процесс цементации Ван-Хайза, – едва ли может быть легко объяснен из имеющихся анализов пластовых вод, с которыми он, однако, по-видимому, несомненно связан. Это можно объяснить тем, что к нам не доходят те пластовые воды, которые ему отвечают и которые устойчивы только в условиях более высоких температур и давлений. Они теряют цементацией кремнезем и алюмосиликаты при их изменении или при выкристаллизации. Но возможно – и по некоторым данным вероятно, – что это связано с застыванием последней *пленочной* фазы обычных пластовых вод, для которых состав нам совершенно неизвестен. Нам известен только состав их капельножидкой фазы, бедной кремнием, и алюминием.

Застывание этой капельно-жидкой фазы дает *галоидные соли*, очень характерные по составу. Для глубоких пластовых вод (их капельножидкой фазы) наблюдаются подклассы, характеризующиеся газообразными углеводородами; минеральные виды их характеризуются составом Cl-Na , Cl-Na-Ca , Cl-Ca .

Ионы CO_3^{2-} , HCO_3^{1-} исчезают так же, как SO_4^{2-} (временами заменяемый HS^{1-} и S^{2-}). Явно начинает уменьшаться в составе воды натрий и появляться *кальций*, иногда резко господствующий. Это значение кальция было, кажется, впервые констатировано А. Стиреном при бурении на нефть в Пенсильвании в 60-х годах XIX в.; он не придал этому, однако, того значения, которое сейчас выясняется. Общность явления установил через 10–20 лет американский геолог А. Лэн, давший ему объяснение, требующее геологически резкого отличия древних океанов от современных, что, мне кажется, противоречит фактам.

Своеобразный характер этих рассольных пластовых вод вскрывает любопытную черту в естественной истории нашей обычной соли: выявляется два типа ее рассолов: существует резкое отличие месторождений каменной соли, связанных с замиранием морских бассейнов, где играют роль кроме NaCl – магний, калий, ионы SO_4 , от ее месторождений, связанных с соляными рассолами пластовых вод, где огромную роль играет CaCl_2 .

20. В явлении цементации и метасоматизма ярко проявляется значение пластовых вод в механизме стратисферы.

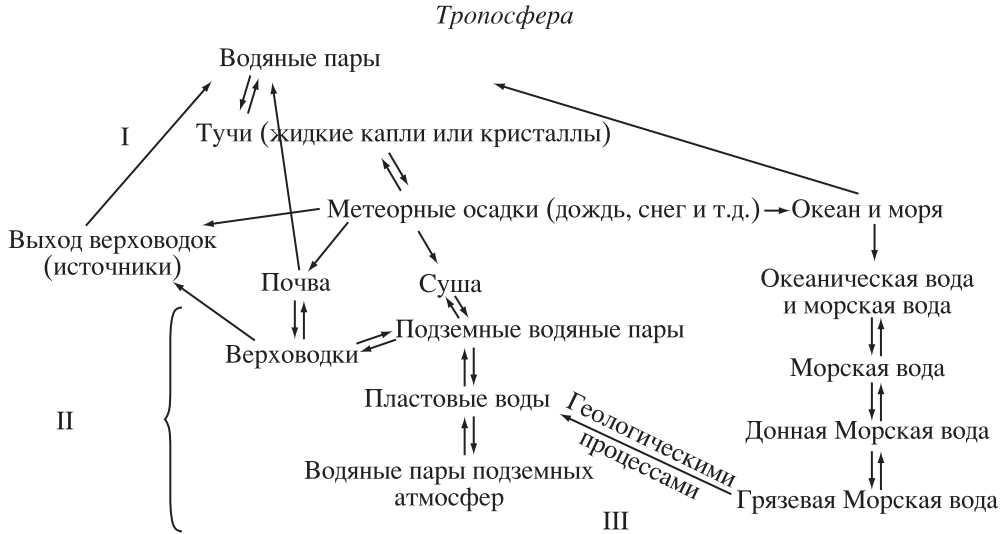
Но это только одна – не первостепенная – сторона закономерного механизма, частью которого пластовые воды являются.

Ибо пластовые воды входят и в другой механизм – в механизм, связывающий воды тропосферы, воды Океана и водяные подземные пары в единое целое.

Отвечающее этому механизму строение выражается в схеме табл. 5.

21. В этой схеме мы наблюдаем, во-первых, процесс – *поверхностный*, установленный в окончательной форме в 1691–1693 гг. Эдмундом Галлеем, одним из крупнейших натуралистов-мыслителей второй половины XVII – начала XVIII в. Это было одно из первых основных обобщений геологии, все

Равновесия земной коры, в которых участвуют пластовые воды



значение которого было понято только в наше время. Эдмунд Галлей, астроном, математик, гидрограф – друг Ньютона; ему мы обязаны не только тем, что Исаак Ньютон решился издать свои «Начала естественной философии», но и тем что он сохранил в них третью важнейшую их часть – «Систему мира». Больше того, сам Ньютон не имел тогда средств на издание своего труда; их не находило и Королевское общество в Лондоне. Их дал и провел издание небогатый человек – Эдмунд Галлей, сразу понявший все мировое значение открытия Ньютона.

Эта часть равновесия – первое *равновесие Галлея* (I), как справедливо его называть, – связывает в единое целое – в определенный круговорот – метеорные осадки (пары и тучи) тропосферы с водой Океана и с поверхностными водами суши, с водами почв и с верховодками – верхними горизонтами пластовых вод. По Мейнардусу (1928), в этом круговороте ежегодно проходит 380 триллионов тонн воды.

Второе равновесие (II), установленное А.Ф. Лебедевым, связывает верховодки и почвенные и подпочвенные воды суши с подземными водяными парами и через них с более глубокими горизонтами пластовых вод. Я уже указывал, что Лебедев же выявил (1913–1930) другое, внутреннее равновесие, расчленение на фазовые разности пластовых вод (§ 16). Он впервые научно понял их природу.

Наконец, существует третья часть равновесия (III), которая выявляет ту часть круговорота вещества между сушей и Океаном, в которой участвуют как важная составная часть пластовые воды. В то самое время, как в I и II равновесиях главную роль играет растворитель пластовых водных растворов – молекулы воды – в части III основное значение получает миграция атомов компонентов раствора. Она главным образом связывает компоненты пластовых вод с геохимическими их миграциями, с компонентами Океана.

Это только часть огромного основного равновесия: вещество суши $\rightleftharpoons$ вещество Океана.

Эти огромного значения в истории планеты – и в истории ее жизни – закономерности только что начинают перед нами вскрываться и требуют настойчивого изучения.

22. Они требуют настойчивого изучения, так как с этим связана возможность не только глубокого проникновения в механизм биосферы, а следовательно, в механизм планеты, но и потому, что их знание чрезвычайно увеличивает действенную мощь человечества.

Но и помимо этой мысли о будущем – настоящее, ближайшие интересы дня, должно заставлять нас думать и добиваться систематического научного исследования пластовых вод.

Под влиянием необходимости в нашей стране ежегодно проводятся сотни, если не тысячи буровых скважин – для добычи и для искания нефти, воды и других полезных ископаемых. Тратятся труд и деньги, собирается огромный опыт, который, однако, правильно не учитывается и в значительной мере теряется.

В план государственной работы у нас *не введена забота о сохранении, использовании и правильном учете – в целях познания подземных вод – получающихся при бурении научно важных наблюдений*. Они безвозвратно теряются, на что мне приходилось уже указывать, для бурений на воду в нефтеносных месторождениях¹. Государство у нас ведет – с этой точки зрения – работу бурения так, как это не делает хорошо поставленное частновладельческое дело в капиталистической стране.

Проблема насущно важная – использование подземных вод – есть проблема сложная и малоизвестная. Для ее *познания* государственная работа должна быть в первую очередь использована. Бурение не есть только механическая работа для получения продукта – это есть средство для познания и для овладения той силой природы, необходимость которой для нас не подлежит сомнению.

Необходимо внести в план государственных бурений заботу о сохранении и использовании этой работы в целях научного познания. На это неразумно жалеть средства: они быстро сторицей окупятся.

23. На каждую буровую скважину надо смотреть, как на средство проникновения в малоизвестную и непонятную еще научную задачу.

Для этого должны быть установлены и проводимы в жизнь требования научного отчета о каждой скважине. И эти отчеты должны быть научно сводимы и сейчас же обрабатываемы.

С точки зрения пластовых вод необходимо:

1. Точное определение вида и подкласса получаемой воды, т.е. правильно поставленный (и выраженный) количественный химический анализ. Анализ растворенных в воде газов (для определения подкласса), ныне совершенно отсутствующий, должен быть введен. Обычный анализ ведется у нас в общем неправильно: каждый молодец на свой образец.

2. Точное определение температуры воды и, когда можно, температуры свободных газов, с нею выделяемых. Эти драгоценные данные сейчас без-

¹ В. Вернадский. О классификации и химическом составе природных вод. Настоящее издание.

возвратно теряются. Между тем потеря их невозместима. Точное знание термического градиента на площади нашего Союза (т.е. быстроты ее нагревания при углублении) с этим связанное, не только важно для решения огромных проблем геологии и геофизики, но практически важно для бесчисленных вопросов водного и энергетического хозяйства.

3. Точное количественное определение радионосности – радия, тория, урана, мезотория – в общем отсутствует.

4. Точное определение дебита вод – случайно и неполно иногда делается.

Из других данных – два даются и теперь: точное определение глубины и геологический разрез скважины. Они одни, однако, явно недостаточны для научного учета скважины, и это сказывается на гидрогеологической работе, ее слабой силе решения практических задач в первую голову.

24. Мы идем в области исследования пластовых вод не так, как мы должны были бы идти при современном состоянии знания, – не пользуемся тем опытом, какой постоянно производим.

Не только нет научного учета открываемых при идущей работе научных фактов, которые должны помочь нам в этой самой работе, но в этом отношении нет и никакого улучшения по мере развития работы.

Расточительно теряем – и теряем безвозвратно, – не думая о завтрашнем дне.

Это необходимо должно быть исправлено.

Должно быть не только организовано собирание научно выраженных данных при бурениях, но организован центр для их обработки и экспериментальной проверки данного наблюдения, должны быть установлены основания сбора.

Ничего этого нет. В области геологических, геохимических, минералогических и геофизических работ, связанных с изучением вод, царит у нас хаос, с каждым годом, мне кажется, увеличивающийся.

Надо это прекратить. Этого требуют, с одной стороны, интересы научной работы, которые в нашем веке должны быть рассматриваемы, как одна из важнейших общественных функций – общественных работ – государственных организаций, и с другой стороны – потребности жизни, в государственном значении которых никто не сомневается.

В плановой работе государства обе эти стороны – даже из простого расчета – должны быть одинаково принимаемы во внимание. Сейчас первая в области природных вод упущена.

ВОДНОЕ РАВНОВЕСИЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ¹

«ПРИРОДА». 1933. № 8–9. С. 22–27.

I

Геохимия вод является одной из жизненно важнейших геологических проблем, так как она изучает воду, а вода определяет основные черты строения биосферы, окружающей нас планетной среды, с которой все живое неразрывно и закономерно связано.

Геохимия воды еще не написана, и имеющиеся для этого данные еще не сведены.

В этой статье я хочу обратить внимание на одну из самых характерных черт, определяющих геохимию вод, теснейшим образом связанную с сегодняшними докладами нашей Биогеохимической лаборатории, посвященными вопросу о химическом составе живых организмов, вернее их комплексов, т.е. живого вещества биосферы.

Сейчас ясно², что вся земная кора сплошь проникнута разными формами воды – водяными парами, льдами, водными растворами. В виде чрезвычайно разреженного газа – водяных паров – вода существует в стратосфере – в физическом вакууме на высоте десятков километров от уровня геоида. В виде горячего, часто перегретого, сдавленного пара она находится на несколько десятков километров книзу от уровня геоида; горячие водяные пары, по-видимому, господствуют среди газов этих глубин земной коры: подземные атмосферы земной коры в главной своей массе, можно думать, состоят из такого водяного пара; в конце концов температура его подымается выше критической не только для чистой воды, но и для водных растворов. Вероятно, вода в этой форме доходит до границ земной коры (60–100 км ниже уровня геоида). Часть водяных паров в сдавленном состоянии захвачена здесь расплавленной вязкой магмой, мощные, – может быть большие, – «очаги» которой здесь существуют. Уже для глубины в 60 км ниже уровня геоида давление достигает такой величины – больше 30 000 мегабар, – при которой различия, характерные для газообразного, жидкого и твердого состояния материи, исчезают или сильно сглаживаются. В этих областях существует свое, единое, отличное от нам известных, физическое состояние материи. Вероятно, в физически однородной или близкой к однородности среде, здесь находящейся, не могут существовать, как отдельные индивидуальные тела, ни водяные пары, ни водные растворы. Чем глубже, тем эти явления должны становиться резче.

Но эти глубины земной коры недоступны для нашего непосредственного научного изучения. Материальный обмен, нами изучаемый, – наблюдаемая миграция атомов в земной коре – не прослеживается глубже 20–25 км. Едва

¹ Переработано из доклада, сделанного в июне 1933 г. в Ученом совете Химической ассоциации Академии наук, где одновременно были сделаны другие доклады Биогеохимической лаборатории – А.П. Виноградова и др. [В настоящее время Биогеохимическая лаборатория преобразована в Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского].

² Ср. В. Вернадский. История минералов земной коры. История природных вод. Л., 1933. Настоящее издание.

ли есть точно установленные случаи явлений, где можно было бы допустить приход в биосферу вещества с глубины ниже 30 км. В пределах 20–25 км три обычных физических состояния материи – твердое, жидкое и газообразное – выражены резко.

В этих пределах количество водных паров, льда и водных растворов достигает 10–12% по весу всей массы земной коры, причем во Всемирном Океане – т.е. в гидросфере – собирается большая часть (7% по весу для толщи в 16 км по Ф. Кларку).

Чрезвычайно характерно, что вся масса земных вод – в указанных пределах – является материально тесно связанной между собой. В земной коре нет отдельных, вполне уединенных водных масс, не связанных с другими формами воды. Если бы такие образования создались, они рано ли, поздно ли – очевидно закономерно друг с другом материально связываются. В геологическом времени все водные массы земной коры составляют единое целое, единое сложное динамическое равновесие, которое я буду называть *основным водным равновесием земной коры*.

В каждую данную минуту основное водное равновесие земной коры охватывает подавляющую массу водных природных масс. Все разнообразные физические состояния воды и все разнообразные виды природных вод, которых сейчас известно более 500, материально связаны между собой миграциями своих атомов и молекул, в них входящих.

Материальная связь в подавляющей части поддерживается двумя явлениями: во-первых, водными парами, обладающими свойствами газов, всюду проникающими – сжижающимися или затвердевающими и испаряющимися с поверхности льдов и жидких водных растворов; во-вторых, она устанавливается благодаря тому, что волосно-пленчатая вода проникает все твердое вещество земной коры, образуя, с одной стороны, сплошные пленки на его поверхности, с другой – проникая внутрь его во все его волосные трещины и пустоты. Каждое твердое вещество пронизано, как губкой, тончайшими выделениями волосной воды, являющейся для наших органов чувств неразрывной частью твердого состояния материи. Эта волосная вода состоит из водных растворов.

II

Очевидно, что геохимическое значение такого единого, основного водного равновесия должно быть в геохимии совершенно исключительным.

Вся химия планеты его существованием определяется.

Наряду с ним, для познания этой химии, два других явления, ему равнозначных, должны быть принимаемы во внимание.

Во-первых, это *рассеяние* химических элементов в земной коре и, во-вторых, им являются их миграции, связанные с *магматическими процессами*.

Я буду касаться этих явлений в дальнейшем только по отношению к основному водному равновесию.

Рассеяние химических элементов, по-видимому, захватывает всю земную кору и в том числе все водные растворы¹, но явление это совершенно не изу-

¹ См. В. Вернадский. Рассеяние химических элементов земной коры. Л.: 1927 [Новое изд. – Избранные сочинения: В 5-ти т. Т. I. 1954. С. 519. «Очерки геохимии». Там же].

чено и, вероятно, сейчас в его проявлении изучаются независимо друг от друга процессы, которые различить пока мы не можем, или, вернее, на разнородность явления рассеяния не обращаем внимания.

Как же можно отличить элементы, попавшие в основное водное равновесие в связи с явлениями рассеяния, от тех элементов, которые являются неразрывной частью основного водного равновесия и попадают туда действием его энергии?

Точно ответить сейчас на этот вопрос нельзя, так как явления рассеяния элементов мало изучены.

Но надо подходить к решению этой проблемы неустанно и систематически собирать в каждой исследовательской работе точные количественные данные о сравнительном распространении химических элементов, об их концентрации в минералах, горных породах, водах, организмах.

Пока же в качестве рабочей гипотезы можно считать за *рассеянные элементы*, во-первых, такие, для которых отсутствуют в водных растворах какие бы то ни было количественные определения, а есть только их качественная отметка и, во-вторых – такие, амплитуды колебания концентраций которых малы, не выходят за пределы немногих, в общем случае двух декад. Однако уже сейчас необходимо внести поправку; так, для сильно радиоактивных рассеянных элементов, как, например, для радона или для радия, колебания концентраций несомненно охватывают несколько декад; тем не менее эти элементы находятся в рассеянном состоянии.

Но помимо этого необходимо принимать во внимание третье условие: отсутствие для рассеянных в основном водном равновесии элементов каких бы то ни было минералов, выпавших водным путем, в которые бы данный элемент входил или как составная часть растворителя (т.е. соединения), или как заметная часть изоморфной примеси.

В общем, пока можно безопасно – и без противоречий, – опираясь на эти эмпирические правила, разбираться в сложном составе природных соединений и не смешивать явления их рассеяния со строением водных равновесий.

III

Магматические равновесия – в общем, во всех случаях резко отличаются от водных равновесий, и при тщательном анализе явления сомнений в их установлении обычно не бывает.

Пегматитовые пневматолитические расплавы являются единственным случаем, где могли бы быть сомнения. В этих формах магм чрезвычайно ярко выявляется влияние горячих паров, в том числе перегретых паров воды. В пегматитовых жилах, в верхних их частях, встречаются с продуктами гидротермальных процессов с *гидротермолитами* А.Е. Ферсмана¹. Генезис их и связь их с пегматитовой жилой неясны, но возможны, а может быть и существуют здесь два разных явления.

Во-первых, возможно, что гидротермолиты выделяются в результате нормального застывания пегматитовой магмы, когда температура ее понижается ниже критической температуры воды и водных растворов, как это принимает А.Е. Ферсман. Но возможно, что при застывании пегматитов вне водного

¹ А.Е. Ферсман. Пегматиты, т. I. Изд. 2. Л., 1932. С. 92 (С. 649 – Гидротермолит).

равновесия стратисферы или метаморфической геосферы гидротермальная шапка не образуется. Образуется же она лишь в тех случаях, когда пегматитовая жила встречается с независимыми от нее глубокими пластовыми водами или водами подземных водоемов – с основным водным равновесием земной коры. В первом случае компоненты раствора принадлежат к пегматитовому расплаву (пневматолитическому телу); во втором – к основному водному равновесию.

Это решит дальнейшее изучение. Сейчас, однако, ясно, что сколько можно судить, химический элементарный состав пегматитовых гидротермолитов не отличим от состава основного водного равновесия. Поэтому возможно с ними не считаться в дальнейшем изложении.

IV

Изучая – исходя из этих положений – огромный материал парагенезиса минералов, легко убедиться, что есть много химических элементов, которые никогда не дают ни одного минерала водного происхождения, не входят в изоморфные смеси в таких минералах и не дают значительных концентраций и значительных колебаний в концентрациях – в анализах каких бы то ни было природных растворов. В растворах они могут находиться только в рассеяниях. Все эти элементы дают минералы и входят в изоморфные смеси минералов, образовавшихся при застывании массивных горных пород и связанных с ними пегматитовых жил и сегрегаций (вне гидротермолитов). При анализах массивных горных пород можно ждать их заметных – порядка нескольких декад – колебаний в весовых концентрациях.

Я буду в связи с этим называть эти элементы *пирогеническими элементами*¹.

Пирогенические элементы это такие, которые не входят в основное водное равновесие земной коры.

Это будут следующие химические элементы:

21Sc*

39Y, 40Zr, 41Nb, 44Ru, 45Rh*, 46Pd, 57La, 58Ce, 59Pr, 60Nd, 61In, 62Sm, 63Eu, 64Gd, 65Tb, 66Dy, 67Ho, 68Er, 69Tm, 70Yb, 71Lu, 72Hf, 73Ta, 76Os, 77Ir, 78Pt*, 89Ac?, 90Th, 91Pa?

Здесь отмечено 30 элементов, но для некоторых, отмеченных звездочкой*, есть указания на участие их в водных растворах – в виде некоторой части их атомов, может быть и не в форме рассеяний. Главная же миграция их идет по всяком случае по магматическому руслу. Весьма вероятно, что для группы элементов редких земель и для группы платино-палладиевых металлов будет наблюдаться то же явление. Для Pa включение в эту группу не опирается на точные наблюдения. Возможно, что Ac и Re в главной части атомов войдут в эту же группу.

Мы знаем, однако, что все эти элементы – в условиях наших лабораторий – дают так же легко, как и все другие элементы, бесчисленные химические соединения, легкорастворимые в воде и выделяющиеся из водных растворов в кристаллохимических структурах.

¹ От πυρ и γένος, т.е. «элементы огненного рода». В связи с таким корнем, по указанию В.Н. Бенешевича, я говорю о пирогеническом, а не о пирогенном элементе.

Таким образом, отсутствие этих элементов в основном водном равновесии земной коры является проявлением земных геохимических, а не химических свойств.

Оно указывает на то, что в структуре земной коры образующиеся в ней физико-химические и термодинамические поля неблагоприятны для проявления сродства этих элементов с молекулами воды¹.

V

Благодаря этому происходит разделение в земной коре пирогенических элементов от тех, которые входят в основное водное равновесие земной коры.

Основное водное равновесие не захватывает около трети известных химических элементов. Химия его этим упрощается.

Очевидны огромные последствия этого явления, главным из которых, может быть, представляется состав живого вещества нашей планеты.

Вся геохимия воды резко по составу отличается от геохимии горных пород – петрогенеза и петрохимии. Исключается бесчисленное количество химических реакций из водного равновесия. Могут быть выделены две основных материальных среды в земной коре: основное водное равновесие и равновесия магматические. В биосфере прибавляется третье – дисимметрическое равновесие живого вещества².

Очевидно, по исключении пирогенических элементов, остальные входят в водное равновесие – но входят в разной степени.

Для них магматические процессы земной коры не менее важны и характерны, чем водное равновесие.

Это и понятно. Ибо в магматических процессах мы имеем дело с гораздо более глубоким явлением земной коры, чем в существовании водного ее равновесия.

Они захватывают всю массу земной коры – 86–90% – только несколько процентов которой, как мы видели, захвачены водным равновесием (10–12%).

Однако среди 62, сюда относящихся элементов, можно выделить больше 40 таких, которые особенно характерны и для водного равновесия; они *дают водные минералы*, т.е. соединения, выделившиеся из водных растворов.

Это следующие 44 элемента; они с полным правом могут быть названы *гидрогеническими элементами* (жирным шрифтом даны те, которые входят в состав характерных компонентов, определяют по имеющимся анализам – минеральные виды природных водных растворов³).

1H, 5B, 6C, 7N, 8O, 9F, 10Na, 12Mg, 12Al, 14Si, 15P, 16S, 17Cl, 19K, 20Ca, 23V**, 24Cr, 25Mn, 26Fe, 27Co**, 28Ni, 29Cu**, 30Zn, 33As**, 34Se, 35Br, 38Sr, 42Mo, 47Ag**, 48Cd**, 49In**, 50Sn, 51Sb, 52Te**, 53J, 54Ba, 74W**, 79Au, 80Hg**, 81Tb, 82Pb**, 83Bi**, 88Ra, 92U. Элементы, указан-

¹ Я оставляю в стороне более глубокий анализ геохимического явления, здесь проявляющегося. Замечу, что известная зависимость и от положения элемента в периодической таблице существует, но резко она не выступает.

² См.: В. Вернадский. Изв. АН СССР, 1931. С. 639, 643.

³ В. Вернадский. История минералов земной коры. Т. II. Л., 1933. С. 172, сл.

ные А.Е. Ферсманом как «редкие» для пегматитов, обозначены двумя звездочками (**).

Выделение их соединений из водных растворов указывает, что в природе должны существовать, но еще не найдены (частью недоступны нам в биосфере) – растворы, где эти элементы являются характерными, попадают в первую декаду компонентов (по весу).

Эти гидрогенические элементы являются самыми характерными телами в основном водном равновесии земной коры, все дают в том или ином его проявлении концентрации, т.е. свои водные растворы.

Некоторые из них только из водных равновесий выделяются в минералах, в кристаллохимических структурах, где они или входят в отвечающие им соединения или же являются видной частью изоморфной смеси.

Это следующие элементы: 7N, 27Co***, 33As***, 34Se, 35Br, 47Ag, 48Cd, 49In, 52Te, 53J, 80Hg***, 81Tl.

Магматических минералов для них нет – ни породообразующих, ни пегматитовых, ни контактовых. Но некоторые из них дают вулканические возгоны (обозначены тремя звездочками – ***).

Новая геохимическая обработка гранитных пегматитов (впервые в таком охвате сделанная) А.Е. Ферсмана позволяет выделить среди этих 44 элементов 15, *которые редки для пегматитов*. По А.Е. Ферсману, в состав гранитных пегматитовых жил «нормально не входят» 11 элементов (Cr, Co, Ni, As, Sb, Br, Ag, Cd, In, Te, Hg) и находятся «случайно или недоказаны в этих жилах» 4 – (N, Y, Sr, Ba) – всего 15¹.

Из них дают породообразующие минералы или входят в них в заметных количествах в изоморфные смеси – Cr, Co, Ni, Sr, Ba. Остальные из элементов, указанных А.Е. Ферсманом, отмечены в списке гидрогенических звездочкой * наряду с подчеркнутыми.

Из данных А.Е. Ферсмана ясно, что очень редки в пегматитовых жилах еще Si, Zn, W, Pb и Bi. Все эти элементы не дают породообразующих минералов, ни их изоморфных смесей. Их присутствие в основном водном равновесии земной коры, очевидно, должно быть важным явлением в их геохимии. Я обозначил их тоже двумя звездочками.

VI

Очевидно, при исключительной зависимости живых организмов от воды, связь их с водным равновесием земной коры должна быть чрезвычайная.

Их состав в главной его части по весу должен определяться гидрогеническими элементами.

Организмы получают химические элементы, строят из них свое тело, добывая их: 1) из воздуха и газов, 2) из водных растворов, 3) из других организмов и 4) из твердых и жидких неводных веществ.

Если оставить в стороне внутреннюю миграцию химических элементов, связанную с поеданием организмами друг друга, их химический состав определяется прежде всего водными растворами, откуда они берут главную составную часть своего состава.

Состав водных растворов отвечает гидрогеническим элементам (V).

¹ А.Е. Ферсман. Пегматиты. Т. I. Изд. 2-е. Л., 1932. С. 378.

Эти элементы должны, таким образом, играть определяющую роль в составе организмов.

Из воды получают составные части тела все водные организмы, наземные растения (из почвенных растворов), животные (питье).

Газовые составные части – тропосферы – характерны и важны для состава организмов главным образом в виде: O_2 , N_2 , CO_2 и H_2O , а для некоторых организмов H_2S и N_2O_5 , причем H_2S , N_2O_5 и O_3 главным образом получаются из растворов в виде, куда они попадают из воздуха.

Как бы то ни было, непосредственно из воздуха организмы получают C , O , N , H и S – старые органические элементы.

Все остальные элементы они получают из водных растворов с той поправкой в отношении твердых и углеводородистых частиц, что они могут непосредственно захватываться организмами. Таково, например, получение кремния из глинистой мути в водных растворах (диатомовыми и бактериями), действие лишайников на горные породы и т.п. Область этих элементов огромна и мало охвачена количественным учетом.

Отсюда могли бы организмы получать и пирогенические элементы (IV).

Опыты К. Кунашевой и др. показывают, что этого нет для тория.

Интересно с этой стороны указание А.П. Виноградова¹ о возможности захвата Ru . Но в общем значении гидрогенических элементов вырисовывается очень ярко. Они определяют состав живого вещества.

Точное количественное изучение основного водного равновесия земной коры в связи с явлениями жизни – биогеохимическое изучение – является задачей дня. К ней мы подошли.

ОБ ОБЛАСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ²

«Записки Гидрологического института». Л., 1933. Т. X. С. 5–16.

В последние годы наши эмпирические представления о термическом режиме Земли претерпевают коренное изменение, которое далеко не осознано и не учтено в текущей научной работе. Я встретился с этим, работая над историей природных вод, как части истории минералов земной коры, и над газовым режимом Земли. Здесь я встретился и с вечной мерзлотой; увидел, что и в ее понимании новые эмпирические достижения не учтены и не приняты во внимание и что их вхождение в нее не только должно помочь исследованию вечной мерзлоты, но важно и для понимания термического режима земной коры. Это и побуждает меня сделать это сообщение.

1

Вечная мерзлота входит в очень своеобразную и важную область нашей планеты, которую я называю *областью охлаждения*³. Эта область характе-

¹ А.П. Виноградов. Природа. 1933. № 9. С. 28.

² Сущность доклада, сделанного в декабре 1932 г. в Комиссии по вечной мерзлоте при Академии наук. Основные выводы были сообщены на заседании Академии наук в 1931 г.

³ В. Вернадский. Докл. АН СССР, 1931. С. 287. История природных вод.

ризуется определенной формой проявления двух химических тел, играющих на нашей планете совершенно исключительную по значению роль – воды и углекислоты. Это та область планеты, где могут существовать одновременно три фазы воды – газообразная, жидкая, твердая – лед I физика и натуралиста, с точкой плавления, равной 0° при давлении в одну атмосферу, и где могут одновременно существовать две фазы углекислоты – жидкая и газообразная¹, где температура может спускаться или будет всегда находиться ниже критической температуры углекислоты, равной 32°C . Эта область планеты охватывает целиком так называемую криосферу Добровольского, но занимает значительно большее пространство, выходит за ее пределы².

Вся область жизни – биосфера – лежит в области охлаждения, но область охлаждения идет глубже и захватывает верхние свои стратисферы, область осадочных пород, которая входит в состав суши и подстилает прилежащие моря. Под глубинами гидросферы – Океана – область охлаждения проникает еще в более глубокие оболочки земной коры, которые, в среднем, на суше отделены более, чем десятью километрами от ее поверхности; в гидросфере подвергаются охлаждению гранитные и основные массивные породы, которые подстилают дно Всемирного Океана.

Именно пределы охлаждения глубже земной поверхности и являются той проблемой, которая сейчас должна быть поставлена, так как с этим связано решение задач, которые, мне кажется, имеют большое научное и прикладное значение.

Теперь совершенно ясно, что и для решения вопроса о вечной мерзлоте необходимо учитывать не только земную поверхность, не только современные климатические условия, но и явления охлаждения, гораздо более мощные, выходящие за пределы биосферы, какими являются, например, ледниковые породы, в частности последний ледниковый период, существовавший в нашей стране еще в историческое время.

Теснейшая связь ледниковых периодов с областями охлаждения совершенно ясна и не требуют доказательств. Ледниковый период – это период, отвечающий расширению области охлаждения. Он ярко и бесспорно указывает, чем бы он ни был вызван, что области охлаждения – области твердой фазы воды и одновременно жидкой углекислоты в биосфере и ниже – не являются чем-то неизменным и неподвижным в земной коре. Это области подвижные, они отвечают меняющимся в силе и в положении динамическим равновесиям. Есть пульсации криосферы на нашей планете. Пульсациями криосферы будут ледниковые периоды.

В эти периоды и в близкие к ним времена картина окружающей нас природы иная, чем во времена, далекие от максимума развития криосферы. Мы должны учитывать, что мы сейчас наблюдаем области охлаждения в эпоху еще незакончившегося ледникового периода; еще в историческое время – тысячи, два десятка тысяч лет назад – ледниковый покров покрывал значительные части Евразии и Северной Америки, живые остатки его мы видим в Гренландии и в Антарктике.

¹ Может в исключительных случаях встречаться и твердая.

² О криосфере см. *В. Вернадский. История природных вод.*

Следующие три эмпирические представления не учтены сейчас при суждении о термическом режиме Земли, одним из проявлений которого являются области охлаждения.

1. Существование на нашей планете атомной формы энергии, непрерывного нагревания ею земного вещества, с избытком достаточной для полного объяснения всех тех явлений, которые раньше считались последствиями некогда бывшего расплавленного состояния нашей Земли, видными в ее геологической истории. Гипотеза о некогда расплавленной, огненно-жидкой или горячей, медленно охлаждающейся планете, делается лишней и должна быть оставлена без внимания при толковании геологических явлений, т.е. при изучении Земли в пределах геологического времени.

2. Изменение представлений о строении и термическом характере земной атмосферы. Оно приводит к новым взглядам на ее происхождение и заставляет оставить в стороне космологическое объяснение ее создания.

3. Изменение представления о причине холодного состояния Всемирного Океана и связанного с этим распределения и движения в нем холодных и нагретых водных масс. Климатические объяснения, хотя бы связанные с их проявлениями в течение геологически длительного времени, как это сейчас общепринято думать, недостаточны.

Эти новые эмпирические представления характеризуются тем, что связывают термический режим теснейшим причинным образом с веществом планеты, причем для ряда явлений эта связь так глубока или, вернее, относится к таким проявлениям земного вещества, которые в своем ходе не зависят от физических свойств и изменений среды, количественно неизменны в том физическом поле, какое представляет наша планета.

В основе лежит радиоактивный распад атомов некоторых химических элементов, строящих земную кору. Поэтому эти явления и их последствия минимально меняются в ходе геологического времени, являясь, как это научно удобно определить, геологически вечными¹.

3

Как общий вывод из этих эмпирических данных следует, что наша планета, поскольку мы имеем дело с ее историей в течение всего геологического времени, является *холодным телом*, которое никогда не находилось – в пределах этого времени – в газообразном или расплавленном состоянии.

Для нас ясно сейчас, что по сравнению с сотнями тысяч и миллионными градусами, с которыми нам приходится считаться в Космосе, меркнут те температуры, не превышающие 1500–2000 °С, с которыми мы в предельных случаях должны считаться при геологических процессах, или же не выше 1000–1200 °С, которые реально наблюдались на Земле. Земля принадлежит к семейству холодных небесных тел – к планетам.

Очень полезно вспомнить, что как раз и здесь за последние годы эмпирическое изучение заставило отбросить господствовавшие гипотетические

¹ Об этом понятии см. мою статью – Океанография и геохимия. В кн.: Биогеохимические очерки. М.; Л., 1940. С. 219.

представления и указало, что нет никаких оснований для допущения огненно-жидких состояний и для других планет.

Еще недавно, исходя из космологических представлений – в частности из допущения, что планеты проходили стадию расплавленного состояния, – думали видеть его современное проявление в больших планетах, отдаленных от Солнца. Такое представление, например для Юпитера, с его знаменитым подвижным красным пятном, царило еще недавно и преподносилось, к сожалению, как научный факт. Сейчас температура планет – их верхней части по крайней мере, – измерена. Надо думать, что эти числа еще не окончательные, но основной факт установлен: температура оказалась прямо противоположной предполагавшейся. Юпитер, Сатурн, Уран оказались планетами холодными, и температура подходит для Юпитера возможно к 100 °С, к той температуре, которую на Земле наблюдаем только в стратосфере. Это тела холодные. Даже если окажется, что они теплее, чем показывают первые числа, все же явление не изменится. Планеты – тела холодные, холодной же является и Земля. Ничего не указывает, чтобы Земля в течение геологического времени была в каком-нибудь ином состоянии.

Достижения геологических наук, как это становится ясным и как это все больше и больше сказывается в текущей научной работе и в ее организации, не относятся только к нашей планете. В них основной фон есть фон общий для всех планет, и только часть является индивидуально земной. Таким общим, не индивидуальным положением является и эмпирическое обобщение, что термический режим Земли обусловлен ее химическим составом.

4

Обратимся теперь к самому основному явлению, к объяснению той высокой температуры глубоких частей земной коры, которая, с одной стороны, доказывается петрогенезом массивных пород, а с другой стороны, связана с движениями огромных масс земной коры – с орогеническими и тектоническими явлениями.

Высокая температура земной коры вызывает математические явления: вулканические явления на земной поверхности, выливание покровных пород, и явления, идущие в более глубоких частях земной коры – не глубже 60 км от поверхности геоида; здесь бесчисленные явления плутонических пород, минеральных образований с несомненностью доказывают непрерывное существование, по крайней мере, отдельных очагов расплавленных алюмосиликатовых масс в течение всего геологического времени. Температура достигает в пределе 1000 °С (едва ли 2000 °С).

Где причины этой высокой, непрерывно существующей температуры и существования отдельных магматических очагов, рассеянных в твердом, сдавленном, теплом или горячем веществе *земной коры*?

В нашем столетии выяснилось, что в самом веществе земной коры мы имеем могущественный источник тепла, совершенно достаточный для объяснения с избытком всех геологических явлений, которые объяснялись прежде первичной высокой температурой раскаленной и расплавленной в былые, до-геологические эпохи планеты. Этим источником является атомная энергия, получаемая при распаде сильнорадиоактивных элементов – рубидия, калия, актиния, урана, тория и их производных и, очевидно, тех неизвестных, кото-

рые – все указывает – радиоактивны (как № 85 и 87), или элементов (вероятно, всех), медленный радиоактивный распад которых не улавливается нашими методами исследования. Сейчас как раз вскрывается новый источник тепла – самарий.

Количество непрерывно распадающихся в земной коре атомов так велико, что приходится допустить, что в пределах земной коры, верхних ее 20 км, число наиболее радиоактивных элементов быстро уменьшается, с глубиной достигая максимума, едва ли много глубже, вероятно, ниже 10–15 км от уровня геоида.

Таким образом, для объяснения температуры земного вещества необходимо считаться с его химическим составом, и этот состав таков, что не оставляет места для какого бы то ни было другого источника тепла на нашей планете, могущего иметь равное с ним геологическое значение. Он с избытком достаточен для объяснения всех связывающихся с внутренней исходной теплотой земного шара (вернее земной коры) явлений.

Отсюда с неизбежностью следует, что температура земной коры, достигнув максимума, обусловленного плавлением (при определенном давлении) господствующих алюмосиликатовых тел, будет уменьшаться в связи с уменьшением количества сильно радиоактивных элементов.

При их отсутствии должна господствовать холодная температура, по нашим представлениям, отвечающая или калориям, выделяемым обычными атомами – некоторая постоянная температурная функция химического состава тела, или же та температура, которая устанавливается для земного вещества в зависимости от его удаления от внутреннего источника нагревания (магмосферы), неизбежно, конечно, устанавливающаяся в ходе времени. Мыслимо, что своей собственной температуры, связанной только с атомным распадом, часть химических элементов земной коры не имеет, так как она получает, благодаря нагреванию сильно радиоактивными элементами, количество калорий большего порядка, чем то, которое дают ей ее собственные атомы. Теплоту обычных элементов можно в первом приближении отбрасывать из рассмотрения, так как точность наших измерений ниже ее величины.

5

Для Океана характерна чрезвычайно низкая температура, которая в среднем для всей массы его воды близка к 4 °С (по Крюммелю), а для более $\frac{9}{10}$ его объема близка к 0 °С.

Этот основной факт в истории планеты – обычно это забывается – был научно установлен русскими кругосветными экспедициями начала XIX столетия, созданными Н. Румянцевым, экспедициями Крузенштерна и Коцебу, сперва швейцарцем Горнером, потом Ленцом (позже нашим академиком), физиками, этих экспедиций. Лишь через 50–70 лет после экспедиции Челленджера в последней четверти прошлого столетия это явление окончательно вошло в научную мысль.

Обычное объяснение холодной температуры так или иначе связывает ее с Солнцем, климатом, с вековым влиянием холодных, приполярных стран, поверхностные холодные тяжелые воды которых в конце концов, опустившись на дно, охватили, накопляясь вековыми процессами, всю воду Океана. Причину охлаждения Океана ищут таким образом на земной поверхности в кли-

мате. Я не могу вдаваться здесь в критический разбор этих представлений. Замечу только, что распределение холодных и более теплых масс океанической воды не отвечает так построенным теоретическим выводам. Оказывается, например, что самые холодные и тяжелые воды не находятся на дне.

Явление гораздо более сложно, чем думают. Существуют мощные вертикальные движения океанических участков огромных масс морской воды. Эти вертикальные движения не изучены, и о причинах их мы мало знаем. С другой стороны, наблюдаются чередующиеся слои – холодные и более теплые – без всякого, по-видимому, отношения к удельному весу воды, несколько раз повторяющиеся в вертикальном разрезе. Я буду еще иметь случай говорить здесь о таком строении водяной толщи Океана. Отмечу, например, непонятный с точки зрения этой теории холодный слой воды недалеко от поверхности Саргассова моря, книзу замещаемый более теплой водой. Мне важно здесь отметить, что картина наблюдается не та, какую можно было ожидать при недавно господствовавшем объяснении низкой температуры Океана.

Несомненно, данное явление – климатического характера, именно охлаждение приполярных областей поверхности планеты и движение и опускание поверхностных холодных масс их вод, холодных морских течений – существует и меняет термический режим Океана, но мощность его недостаточна для объяснения исключительно низкой температуры всей океанической воды и слоистого распределения ее температуры на всем протяжении Океана.

Все указывает, что низкая температура Океана существовала в течение всего геологического времени, была геологически вечна.

6

Для объяснения низкой температуры Океана должно быть принято во внимание то же явление, которое объясняет в основном температуру всей планеты. Это средняя *температура вещества* Океана, морской воды, определяемая тем количеством калорий, которое безуданно выделяется его атомами – тепловой атомной энергией.

Нельзя сейчас не считаться с тем, что всякое земное тело имеет – помимо всего прочего – *свою различную температуру, являющуюся функцией его атомного состава и геологического времени*. Эта температура ему присуща и должна находиться в определенном равновесии с температурой окружающей среды.

Мы можем пока измерять и количественно знать только часть этой температуры, которая отвечает количеству калорий, выделяемых известными нам сильнорадиоактивными элементами.

Атомный состав морской воды указывает, что атомная энергия, нагревающая морскую воду, должна быть очень мала по сравнению с той атомной энергией, которая нагревает океаническое дно и сушу.

К сожалению, точно вычислить тепловой эффект морской воды, непрерывное выделение тепла ее веществом – пока нельзя. Из всех радиоактивных элементов морской воды мы знаем для Океана число атомов только для калия; оно для того же объема в тысячи раз меньше, чем число атомов калия в тех кислых породах, которые господствуют в веществе суши, отвечая среднему составу литосферы. Мы знаем, однако, что для U и Th различие примерно того же порядка, если не больше (в веществе Океана число их атомов

в десятки тысяч раз меньше числа их атомов в веществе суши). Только для рубидия вопрос не ясен, но он не может изменить общего вывода. Кубический километр вещества Океана должен излучать во многие тысячи, вернее, должно быть, в десятки тысяч раз меньше тепла, чем кубический километр вещества суши. Несомненно, получение точного числа очень важно, но пока что можно утверждать, что, по существу дела, вещество Океана должно на нашей планете представлять *область холодную*, область охлаждения в биосфере по сравнению с веществом его берегов и дна.

Эта холодная область охватывает 70,8% поверхности нашей планеты и сосредоточена всегда так, что преобладает в каждом полушарии, которое можно на Земле выделить. В том южном полушарии Земли, северный полюс которого будет лежать севернее Парижа, почти $\frac{9}{10}$ его площади заняты водой Океана.

Очевидно, эта масса холодной воды будет действовать охлаждающим образом на примыкающие к Океану части суши и особенно его дно. Эта масса холодной воды, в среднем, составляет около 7% по весу верхнего участка земной коры мощностью в 16 км, имеет среднюю мощность в 3,8 км и занимает почти 70% его объема. Она будет непрерывно охлаждать прилегающие части литосферы, причем дно ее в огромной, подавляющей части, составлено из наиболее слабонагреваемых участков литосферы, состоящих из основных пород, бедных радиоактивными элементами.

Это охлаждающее действие тем более будет иметь значение, что океанические бассейны выдерживаются на большей части своей площади на тех же местах в течение многих сотен миллионов, не менее миллиарда лет. Это верно для большей части Тихого, Индийского, южной части Атлантического океанов.

Если температура планеты зависит, как все показывает, от атомной действенной энергии, выделяемой ее веществом, охлаждение, вызываемое Океаном, должно идти очень глубоко под его дно и в прилегающие к нему массивы суши. Эти массивы должны быть в верхней части охлаждены; порядок охлаждения, вероятно, исчисляется километрами.

7

Столь же мало отвечает господствующим представлениям то строение нашей атмосферы, которое частью уже выяснено в последние годы, а частью вытекает из наблюдений как наиболее вероятное. Эти новые идеи имеют первостепенное значение для учета термического режима планеты.

Уже обнаружение стратосферы в 1913 г., сделанное Тейссеран-де-Бором и Ассманном, указало, что на некоторой высоте наблюдается очень низкая температура разреженных газовых слоев, достигающая почти -100° , выше которых начинается повышение температуры. Это повышение оказалось гораздо большим, чем предполагалось, и связано с новым, ранее не учтенным явлением.

Это повышение, пока только теоретически вычисленное, приводит к температурам, могущим достигать температур, наблюдаемых в тропических областях тропосферы, может быть даже их превышать. Эти высокие температуры могут наблюдаться уже на высоте 80 км, около слоя Кеннель-Хевисайда. Хотя температура еще не может быть точно установлена (она может быть

большей или меньшей), но существование более теплого слоя высоких очень разреженных газов – выше стратосферы – мне представляется более чем вероятным. Его нельзя сейчас не принимать во внимание при суждении о термическом режиме Земли.

Наиболее вероятное объяснение его существования связано с разным поглощением парами воды и озоном частей солнечного спектра и концентрацией этих соединений в определенных участках стратосферы. Опять-таки и здесь мы сталкиваемся с термическим значением химического состава, хотя здесь проявляются не атомные, а молекулярные свойства газов. Важно, однако, не объяснение, а реальное явление.

Уже более 250 лет тому назад Герики и Бойль, которым мы обязаны современным понятием атмосферы, понимали основную причину холода по мере удаления вверх от поверхности геоида; они выдвинули значение расширения газов атмосферы. Это расширение связано с работой, а следовательно, с поглощением тепла. Они, однако, не сознавали, что в этот основной процесс вносятся резко нарушающие его, локализованные в определенных областях, противоположно действующие причины.

Важность термического режима, сейчас вскрывающаяся, заставляет внести очень серьезные поправки в те следствия, какие делались из прежних, упрощенных представлений. Необходимо, сверх того, не забывать, что сложность может оказаться еще большей, когда выяснится окончательно термическое значение космических проявлений, какими в значительной части, по крайней мере, являются проникающие излучения, по-видимому, самая мощная энергия, существующая на нашей планете.

Прежнее простое представление о лучеиспускании в небесное пространство поверхности геоида через постепенно охлаждающуюся кверху атмосферу исчезло и заменяется новым. Излучение Земли не идет в однородную, правильно охлаждающуюся разреженную газовую среду, переходящую в холодный космический вакуум. Оно идет в среде, термически неоднородной. На пути теплового излучения с поверхности суши и Океана лежит сперва холодный, а потом теплый слой. Как относится к этому тепловое излучение Земли? Этого мы не знаем.

По-видимому, озоновый экран должен не только не допускать проникновения уничтожающих жизнь ультрафиолетовых излучений Солнца, но и образовывать вокруг планеты теплый слой, не позволяющий Земле охладиться путем теплового излучения в холодную космическую среду.

Атомное нагревание самой атмосферы очень незначительно, так как ее вещество бедно радиоактивными химическими элементами.

Вскрывающаяся эмпирически структура атмосферы должна иметь и другое значение с точки зрения нас интересующей. Она может отражаться (их вызывать?) на пульсациях земной криосферы.

Необходимо учесть и принять во внимание эти новые представления при объяснении ледниковых явлений, т.е. максимальных усиления областей охлаждения на нашей планете. Необходимо не забывать последствия возможного приближения или удаления к земной поверхности лежащих у границы стратосферы слоев минимальной температуры. Эта область явно не находится в покое. Нижняя граница стратосферы, область инверсии, не остается неизменной. Ее смещения не могут быть безразличны для суши и океана.

Но пока нет ни достаточных наблюдений над ее положением в разных местах и в разные времена над уровнем геоида, ни выяснения значения колебаний ее положения.

8

Как далеко вглубь от земной поверхности могут наблюдаться области охлаждения?

Я оставляю при всем дальнейшем рассмотрении ту область охлаждения, которая отвечает высоким слоям тропосферы, непосредственно подходящим местами к уровню геоида, и всю область явлений, непосредственно связанных с стратосферой. Около поверхности инверсии вниз и вверх лежит в десятки километров мощностью область охлаждения, облегающая всю планету и через приполярные и высокие горные страны непрерывно переходящая в область охлаждения биосферы (суши и Океана). Слои теплого воздуха, местами их разделяющие, взятые в целом, ничтожны по мощности.

Я остановлюсь только на областях охлаждения в пределах геоида – на поверхности суши и Океана – и на явлениях ниже океанического уровня.

9

Удобно рассматривать отдельно гидросферу, Океан и моря, которые являются, как указано (§ 5), единой огромной областью охлаждения в биосфере, и сушу. Холодный Океан должен охлаждать как породы дна, так и омываемые им континенты.

Это охлаждение должно быть тем больше, чем меньше тепла излучают твердые породы континентов. Такие осадочные породы, как песчаники, богатые кварцем, кварциты, известняки, должны дольше удерживать холод и их температура по сравнению с температурой массивных пород того же уровня должна быть много ниже, чем разница между температурами гранитных массивов, охлаждаемых холодной водой Океана и неохлаждаемых. Это должно выражаться в очень большом тепловом градиенте, различном в зависимости от пород, которые охлаждены Океаном.

Очевидно, и длительность проявлений такого охлаждения, после того как вызвавшая его причина исчезнет, будет являться функцией радиометрического состава пород. Это надо принимать во внимание в тех областях, где было когда-то холодное море и которые сейчас являются сушей. Осадочные породы так же, как песчаники, богатые кварцем, или известняки, или основные массивные породы, будут медленнее атомно нагреваться, чем кислые гранитные породы или некоторые глинистые.

Влияние Океана сказывается, вероятно, на многие километры в глубину от его дна и в его стенках; как далеко, мы не знаем. Очевидно, это влияние должно сказываться очень далеко от холодной массы воды Океана; оно действует и в участках земной коры, которые по тепловым условиям уже не являются областью охлаждения.

10

На суше областями охлаждения могут являться массы холодной воды, местами в ней наблюдаемые – моря суши, такие как Байкальское. Но таких глубоких холодных больших озер относительно мало (большая часть озер прогревается Солнцем до дна); затем охлаждены ледниковые массы, припо-

лярные страны, области, покрытые временно или постоянно снегом и льдом, вечная мерзлота.

Входят в область охлаждения суши данного времени не только реально существующие явления этого рода, но и бывшие в относительно, геологически, недавнее время большие их проявления. Эффект этих холодных масс, охлаждение, вызванное ими в окружающей среде, должно сказываться долго спустя после их исчезновения. Длительность эффекта должна измеряться единицами геологического времени. Надо учитывать, что при признании основного термического значения химического состава – создания им температуры вещества планеты – нет никаких оснований думать, что нагревание охлажденных масс после исчезновения основной причины охлаждения будет спадать одинаково и быстро. Оно должно спадать геологически длительно и в разных местах идти различно.

Это особенно необходимо сейчас учитывать, так как мы живем в очень определенную эпоху истории нашей планеты. Мы живем при замирании мощного ледникового периода, который, взятый в целом – с его колебаниями, – длится более миллиона лет. Надо думать, что охлаждающий эффект недавно исчезнувшего в Евразии и в Северной Америке ледника должен еще сказываться в охлажденном состоянии более глубоких слоев покрытой некогда им местности. По сравнению с миллионом или миллионами лет его действия ничтожны тысячи или десятки тысяч лет, протекающие с того времени, когда он исчез с земной поверхности.

Сейчас в вечной мерзлоте, как многие думают, и к этому мнению я всецело присоединяюсь, мы видим отчасти поверхностное проявление этого же исчезнувшего ледника. Тем более можно здесь ждать резкого возрастания проявлений его недавнего существования на глубинах.

11

Как долго могут сказываться в термическом режиме бывшие холодные ледниковые массы, охладившие область ими занятую, после их растаяния?

Мне кажется, возможность влияния последнего постплиоценового периода не может возбуждать сомнения. Мы уже ее ясно видим и можем изучать. Она отделена от нас десятками, сотнями тысяч лет.

Но точно так же должны проявляться на суше, в ослабленной степени, по-видимому, и более древние оледенения, каковым является, например, пермокарбоновое оледенение Южного полушария.

Мы в термическом режиме земной коры имеем полную аналогию тектоническому строению земной коры: в разрезе мы видим отражение былых геологических явлений – замершие герцинские или каледонские передвижения масс сказываются в явлениях земной поверхности, они медленно стираются обратными процессами. Точно так же должны сказываться области охлаждения, если причина, их вызвавшая, исчезла – отошел холодный Океан или растаял ледниковый покров.

Если, как это мы видим, в Южной Африке, Австралии, Индии пермокарбоновый ледник исчез, но слои, им охлажденные, не перешли благодаря геологическим смещениям в более глубокую термодинамическую земную оболочку, а сохранились вблизи земной поверхности – но вне действия солнечного нагревания – нет причины, которая могла бы сгладить охлаждение,

даже в такой длительный срок, если только радиоактивная температура пород малая.

Я не могу здесь входить в дальнейший анализ этого явления; это выходит за пределы задачи моего доклада – обратить внимание на важность изучения областей охлаждения в нашей стране.

У нас мы должны считаться только с плейстоценовым оледенением.

12

В чем же может выражаться охлажденное состояние подземных частей биосферы, надо думать, уходящее глубоко в прилегающие к биосфере области осадочных и массивно-метаморфических пород, в стратисферу?

Оно должно более или менее резко выражаться изменением режима температуры пород, характера вод и углекислоты, по сравнению с теми местностями, которые лежат вне областей современного и геологически прошлого охлаждения.

Такого рода проявлениями могут быть: 1) большая область жидкой углекислоты. Углекислота должна встречаться в порах и в пустотах пород много глубже, чем в других местностях биосферы. Она должна проявляться и вблизи земной поверхности, но особенно значение ее должно быть видным на некоторой глубине в зависимости от мощности охлаждения. Газообразная углекислота, характерная для глубоких минеральных источников, должна встречаться в источниках с температурой более низкой, чем в других местностях. Режим двууглекислых солей должен быть в области этих явлений нарушен; 2) нахождение погребенных льдов вечной мерзлоты и вод, обладающих исключительно низкой температурой; для глубоких пластовых напорных вод и для восходящих вод возможны температуры ниже средней температуры воздуха данной местности; 3) существование аномально высокого теплового градиента. Ход градиента может быть нарушен, например, в такой форме, что температура при углублении будет понижаться, дойдет до минимума и, только пройдя его, начнет повышаться, обычно с очень большим тепловым градиентом.

Сейчас имеются только случайные, разбросанные и неохваченные общей мыслью наблюдения этого рода. Как при исследовании вечной мерзлоты, так и при изучении подземных вод, во всех случаях бурений, в таком количестве сейчас проводящихся в нашей стране, необходим систематический и тщательный учет этих проявлений, их количественное определение. Необходимо не терять возможности изучить термический режим, установить нужные наблюдения. Постараюсь сжато очертить область, где можно у нас ждать этих явлений.

13

Надо отметить, что эти явления должны наблюдаться не только в области суши, но и в прилегающих к ней морях.

Следы недавнего оледенения могут быть за пределами *современной* области охлаждения, к которой принадлежат моря, прилегающие к берегам Сибири и европейской части СССР, главным образом в двух местах, на западе и на востоке.

На западе это должно резко сказываться в области под Балтийским морем, геологически еще недавно избавившимся от ледникового покрова; особенно области Ботнического и Финского заливов и к ним прилегающая требуют особого внимания.

Мощное проявление охлажденных вод представляют на востоке Охотское и, должно быть, Берингово море. Здесь слои холодной тяжелой воды лежат близко к поверхности и подстилаются более теплой водой. Весь тепловой режим Охотского моря аномален и, должно быть, отражает в погребенном виде эпоху постплиоценового оледенения.

Заслуживают большого внимания ледовитые моря, омывающие северные берега территории Союза – Белое и сибирские. К сожалению, плейстоценовая история последних очень малоизвестна.

14

На суше – для нашей страны – область охлаждения должна идти в глубь земной коры: 1) в арктической полярной области – в области тундр, приморских пространств на огромном протяжении и на арктических островах; 2) под всей областью вечной мерзлоты и ее бывшего развития; 3) под бывшим ледниковым покровом; наиболее резко – под областью, занятой последним оледенением, и, можно думать, под всем постплиоценовым ледниковым покровом; 4) под ледниками альпийского типа и под местностями, откуда они (Кавказ, Сибирь) геологически недавно исчезли, оставив свои отложения.

Из этого перечисления ясно, что площадь такой области охлаждения под нашей страной должна быть огромна и должна отражаться в массе разнообразных явлений.

Одно из таких явлений, по-видимому, связанных с областью охлаждения более глубоких частей земной коры, объяснения существования которой, однако, еще нет, должно быть здесь указано, так как оно требует внимательного изучения – это область забайкальских минеральных источников, с очень относительно низкой температурой, но по составу, по-видимому, отвечающих глубоким термам. Надо думать, что они до выхода на поверхность прошли большую область охлаждения. Эта область требует самого тщательного научного исследования, особенно в связи с режимом в ней углекислоты.

15

Обращаясь к проявлениям области охлаждения в указываемом разрезе, можно отметить следующие явления, на которые надо обратить внимание.

1. В буровых скважинах температура может понижаться по мере углубления, пока не достигнет минимума, и затем начнется повышение. Но, сверх сего, само повышение во всей такой области будет ослаблено, т.е. должен существовать очень большой термический градиент. Один-два примера.

В области Великих Озер Северной Америки, лежащей в районе распространения великого оледенения, термический градиент местами превышает 130 м, т.е. почти в четыре раза больше нормального для Европы, а для Северной Америки отклонение от среднего еще больше. Едва ли можно объяснить это иначе, как в связи с бывшим оледенением, с нахождением вблизи или ископаемого льда мерзлоты, или холодных вод.

На гидрогеологическом съезде, бывшем в 1931 г. в Ленинграде, Н.Ф. Погребов сообщил данные о скважине в б. Петроградской губернии, которая как раз сперва дала уменьшение температуры, а затем температура стала повышаться.

К сожалению, факты, сюда относящиеся, не собраны и не обращают на себя внимания. Больше того, наблюдения над термическими градиентами, несмотря на огромную работу бурения, у нас не организованы, и научные возможные результаты теряются безвозвратно.

2. Должны встречаться при бурении воды, которые будут с больших глубин нести *холодную* воду, ниже средней температуры воздуха данной местности. Американский геолог Роджерс давно, в 60-х годах XIX в., описал такой район в области Великих Озер, в области высшего оледенения Северной Америки; он указал на вхождение в геологические отложения в ближайших местах ископаемого льда и как его остатков – холодных вод.

Очевидно, точное определение температуры верховодок и пластовых вод должно быть проведено во всем районе нашего бывшего оледенения и вечной мерзлоты. Оно должно быть учтено в связи с термическими градиентами.

3. Совершенно ясно связаны с этим явлением нахождения ископаемого льда, о чем уже не раз сообщалось в литературе о вечной мерзлоте. Я об этом не буду говорить, но отмечу, что необходимо обратить внимание на нахождение жидкой углекислоты в этом льде.

4. Должно наблюдаться в этих областях усиление нахождения жидкой углекислоты и резкое изменение ее распределения и проявления в природных подземных водах.

Здесь можно ждать резкого проявления тех явлений, о которых я недавно указывал для Океана¹. В Океане жидкая углекислота может и должна находиться во всех случаях, когда связь ее с подводной атмосферой Океана (так надо называть и считать раствор газов Океана) или отсутствует, или сильно заторможена. Поэтому CO₂ должна быть жидкой в замкнутых полостях животных и растений, нарушать их дыхание, быть жидкой в замкнутых полостях минеральных и горных пород дна Океана и морей. Вероятно, нахождение ее в газовом составе подводной атмосферы резко нарушено, и оно переходит в состояние ионов или гидратов. Процессы выветривания океанических и морских илов на больших глубинах должны идти по новому.

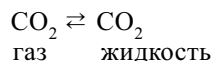
Аналогичные явления должны проявляться на суше. Они должны проявляться в той или иной форме в пресных «морях», глубоких холодных озерах, каким является Байкал. Они должны резко проявляться в вечной мерзлоте и в льдах суши. В пустотах льдов при обогащении их углекислотой и при уменьшении содержания воздуха, может встречаться жидкая углекислота. Режим газов вечной мерзлоты должен быть исследован под этим углом зрения. В горных породах этих мест всюду благодаря низкой температуре углекислота замкнутых пор массивных пород и минералов превратится в жидкость.

На эти явления особенно надо сильно обратить внимание в пластовых водах областей охлаждения. Здесь давление может достигать десятков и сотен атмосфер, подводная атмосфера этих вод богата углекислотой, а временами углекислота должна в них резко господствовать, температура должна быть

¹ Ср.: В. Вернадский. ДАН СССР. 1931. С. 292; Nature. V. 130. 1932. P. 661.

много ниже критической температуры CO_2 , т.е. 32°C . Весь газовый углекислый режим этих вод должен иметь необычайный характер.

Помимо всего прочего, в пластовых водах, где вода в значительной мере является волосно-пленчатой, она не однородна даже в своем химическом составе. Тем более в ней заторможен газовый обмен. Здесь должна быть область вод, в которых равновесие



должно играть большую роль.

Область этих явлений не изучена и настоятельно требует исследования.

При изучении вечной мерзлоты на эти явления надо обратить большое внимание. История углекислоты в этих областях должна быть выдвинута в первую очередь.

И механические явления, вертикальные нарушения почвы и подпочвы, могут быть связаны с расширением углекислоты при переходе ее из жидкой в газообразную. Надо, таким образом, для их объяснения учитывать и углекислоту, а не только расширение воды при замерзании.

Наблюдения над термическим градиентом, ископаемым льдом (и его порами), характером углекислоты, температурой всех восходящих вод и вод пластовых, в том числе и верховодок, должны быть количественно и систематически установлены на всем протяжении области охлаждения в нашей стране.

ОКЕАНОГРАФИЯ И ГЕОХИМИЯ

(Доклад, прочитанный 2 апреля 1932 г. в Москве в Государственном океанографическом институте, и 20 июня 1932 г. в Геттингене, в Минералогическом институте университета)

Min. petrogr. Mitt. 44, 1933, Н. 2-3, 168–192

Печ. по: В.И. Вернадский, Избранные сочинения. Т. V.

М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 271–288.

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

1. Моя задача – подойти к химии Океана с геохимической точки зрения.

Систематически это еще никогда не было сделано, а между тем пересмотр с геохимической точки зрения химии Океана должен вызвать в этой важной отрасли океанографии, изучение которой было до сих пор чрезвычайно запущено по сравнению с физикой Океана, новую постановку проблем и новую оценку уже известного.

Геохимия, корни которой восходят глубоко ко времени начала научной химии в XVII веке приобрела значение лишь в нашу эпоху, в последнее десятилетие, и начинает только теперь оказывать все растущее влияние на геологию, минералогию, учение о рудных месторождениях, биологию и геофизику.

Появление геохимии на научной арене в XX столетии произошло так внезапно, что о ней можно было говорить, как о совершенно новой науке. В известном смысле это так и есть на самом деле, но по существу этого нет.

Это только видимость. Исторический ход развития этой науки нам еще не известен. Позволю себе привести пример. Кто создал слово «геохимия» и определил область геохимии как особую отрасль науки, одновременно связанной с геологией и с химией? Принято считать, что это сделал Ф.В. Кларк, когда он в 1908 г. опубликовал первое издание своей важной книги «Data of geochemistry». Но за 70 лет до него (в 1838 г.) оригинальный швейцарский химик и мыслитель Х. Шёнбейн уже это ясно сознавал¹. В 1842 г. он написал следующие строки, которые для нас звучат пророчески. «Уже несколько лет тому назад я публично высказал мнение, что мы должны иметь геохимию, прежде чем может идти речь об истинной геологической науке, которая должна по крайней мере столько же принимать во внимание химическую природу масс, образующих наш земной шар, и способ их происхождения, как относительную древность этих образований и похороненных в них остатков допотопных растений и животных»². Геохимическое содержание творческой работы Х. Шёнбейна осталось незамеченным его биографами, но оно оказывало влияние в его время и имеет влияние до сих пор, бессознательное для нас.

Влияние каждой науки определяется действительным ходом ее развития. Мы можем этого развития не знать, как это имеет место для геохимии, но влияние ее существования чувствовать на каждом шагу.

2. Теперешнее проявление геохимии после ее долгого скрытого действия, мне кажется, вызвано совпадением двух важных моментов в истории научного мышления.

Одним является новое, создавшееся в XX столетии представление об атомах, выдвинувшее физику и другие науки об атомах в первые ряды научной мысли. В новом представлении устанавливается, что атомы или основные мельчайшие элементы, их строящие, являются основой всего мироздания, что разные химические элементы отвечают разным атомам и что атомы сами имеют сложные различные строения, которые могут быть подвергнуты вычислению и могут быть геометрически построены. Геохимия есть история атомов в нашем планетном теле и должна поэтому быть наукой совершенно исключительного значения для всех геологических, а следовательно, и для биологических наук. Мысль о таком важном значении атомов в истории Земли отмечал уже М. Фарадей, друг Х. Шёнбейна, в своих записных книжках конца 1830-х годов, как раз в то самое время, когда Шёнбейн размышлял о геохимии³.

3. Это новое мировоззрение совпадает с глубоким изменением во взглядах на содержание и задачи геологии, часть которой составляет геохимия. В последние десятилетия в геологии, которая по существу есть вполне исто-

¹ Ch. Schönbein, Ann. Phys., **45**, 1838, 277. На его работы обратил внимание впервые Эрдманс-дерфер (O. Erdmanskörfer, Mineralogie einst und jetzt, Heidelberg, 1931, S. 11).

² Ch. Schönbein, Mitteilungen aus dem Reisebuch eines deutschen Naturforschers. Basel, 1842, S. 99.

³ В.И. Вернадский, Очерки геохимии, Л., 1934.

рическая наука, выступили на передний план факты, которые вполне или в главной мере независимы от времени, от геологического времени.

Геология в последние десятилетия оказалась в состоянии выявить закономерности и тесную связь многих геологических явлений, выявить научное содержание, отвечающее, по-видимому, постоянным, неизменным элементам строения нашей планеты.

Раньше, в XIX веке, главное внимание геологов было направлено на факты, отвечающие резко необратимым природным процессам. Классический пример их можно видеть в эволюции жизни в геологическом времени. Историческая геология переполнена такими фактами. Точное описание такого необратимого движения геологической истории, проявлявшегося в морфологических изменениях жизненных форм или в изменении соотношений суши и моря, было целью работы геологии в XIX веке.

Но эти необратимые процессы соответствуют лишь части геологических фактов. Они одни не могут дать ясного понятия о содержании геологии.

Есть в геологии процессы, которые являются обратимыми или неизменными и иначе проявляются, чем эволюция форм жизни на фоне бытия нашей Земли. Это, во-первых, круговые процессы, которые правильно повторяются и численно выражаются в ходе земного времени. Как пример их можно привести ледниковые периоды или орогенетические движения. Их повторение показывает, что они периодически замирают, но взятые в целом составляют часть постоянно существующей организованности планеты.

Существует еще одна форма того же явления, того же постоянства строения планеты в земном длении.

Такое постоянство соответствует организованности, которая может быть выражена в числе и мере. В науке мы иначе, как проявление структуры, его рассматривать не можем.

Как раз такой случай можно видеть в общем итоге в *неизменяемости земных химических реакций*, начиная с самых древних глубоких слоев Земли, какие доступны научному исследованию. Со времени лаврентьевской эпохи неизменно образовались такие минералы, какие образуются и сейчас. Это явление огромного масштаба, обнимающее весь земной шар. Лишь органо-генные минералы, по-видимому, составляют исключение, но это исключение лишь один из бесчисленных фактов, доказывающих особое положение жизни в строении нашей планеты.

Биосфера – область жизни, которая благодаря новой форме энергии, чистой энергии Солнца, приобщена к космической энергии, является во многих отношениях чуждым телом на нашей Земле.

Это постоянство морфологии земных минералов и горных пород может получить еще более глубокое выражение, ибо минералы и горные породы могут быть выражены как особые физико-химические состояния равновесий.

Можно, таким образом, утверждать, что подвижные состояния равновесий минерального состава Земли образуют глубокий, постоянный, неизменный скелет структуры земной коры¹.

4. Эта идея получила в геологии оригинальное выражение, стоящее в связи с ее историческим развитием и отвечающее старым, давно забытым ее

¹ E. Kaiser, Zs. deutsch. geol. Ges., 83, 1931, 392.

учениям. Это выражение – актуализм в геологии – может быть понято только исторически, как одна из стадий развития геологии.

Уже 150 лет тому назад говорили об актуализме в геологии, со времени Д. Хэттона (J. Hutton) – в конце XVIII века (1786 г.), Н.К. фон-Гоффа и Ч. Ляйеля – в первой трети XIX столетия.

Но что понимают под актуализмом? Это просто утверждение, что в течение всего геологического времени большинство повседневных геологических явлений происходит на Земле в той же форме и отчасти с той же интенсивностью, как они идут теперь.

Обыденные геологические явления всегда были в общем те же, какие мы наблюдаем теперь.

Актуализм в геологии указывает, что геологический исторический процесс происходит в геологически неизменной или почти неизменной среде.

Это можно выразить иначе и, как мне кажется, гораздо более удобно для научной работы. Можно сказать: *в течение всей длительности нашей планеты большая часть геологических явлений остается неизменной; она должна рассматриваться как своеобразная форма организованности, в которой происходит ход необратимых геологических изменений*¹.

Эти неизменные процессы господствуют в геохимии; в ней существует бесчисленное количество круговых процессов, которые охватывают геохимические миграции химических элементов. Физико-химические равновесия элементов часто с очень незначительными числовыми колебаниями неизменно длятся в течение целых геологических периодов.

Но в геохимии есть свой большой необратимый процесс в геологическом длении времени – радиоактивный распад химических элементов, совершающийся в самой устойчивой части земной структуры и вызывающий в ней глубокие изменения.

Можно сравнить этот необратимый геохимический процесс с геологическим необратимым развитием форм жизни; ее эволюция также совершается в постоянной части структуры биосферы и также закономерно ее изменяет.

Радиоактивный распад проникает всю земную кору и идет еще глубже; он соответствует непроборимой брэнности химических элементов².

Эволюция жизни – поверхностное явление в биосфере, вызванное космической солнечной энергией.

5. Такое своеобразное строение фактического содержания геологии часто забывается; забывается проявление в ней двух совершенно противоположных частей планеты. Необходимо их резко различать при дальнейшем изложении.

Постоянные, неизменные части строения Земли соответствуют явлениям, которые, согласно старинному научному выражению, управляются «вечными законами природы». О таких «вечных» законах, «вечных» природных процессах говорили в науке постоянно до второй половины XIX века, когда эволюционная мысль охватила научное мировоззрение. Механизм солнечной

¹ См. В.И. Вернадский, Проблемы биогеохимии, I, Значение биогеохимии для познания биосферы, изд. 2, Изд-во АН СССР, 1934, с. 1–47.

² В.И. Вернадский, Проблемы времени в современной науке, Изв. АН СССР, сер. VII, ОМОН, № 4, 1932, 511–541.

системы есть классический пример таких вечных законов, или «вечных природных явлений».

Понятие «вечный» имеет здесь совершенно определенное значение, одно из многих, которое этому придают¹. Оно показывает, что явление независимо от хода времени.

Очевидно, «вечный» надо понимать не в философском значении, а в научном. Может идти речь не об абсолютной вечности, а о вечности в определенном интервале, в определенном порядке времени. Солнечная система вечна в интервале времени, в котором не сказываются и коренным образом не меняются возмущающие ее движения факторы.

Научно удобно вместо того, чтобы говорить об актуализме, различать в геологии *геологически вечные и геологически меняющиеся во времени явления*.

Удобно называть вечными те явления, которые независимы от геологического времени и практически в его длении неизменны.

Геологическое время есть дление Земли. Оно выражает возраст Земли. Все явления, соответствующие актуализму в геологии, геологически вечны и составляют часть неизменной (в пределах геологического времени), постоянной организованности нашей планеты. Это геологически постоянные явления.

6. Геохимия как геологическая наука находится под сильным влиянием такого хода геологической мысли.

В силу играющего в ней большую роль геологического вечного содержания она должна оказывать большое влияние на все географические науки — на физическую географию и особенно океанографию, в частности. Ибо описательные географические науки, изучающие современное состояние Земли, приобретают при таком их рассмотрении особое значение. Большинство теперешних явлений, теперешнего лика Земли, в них изучаемых, является частью геологически вечного строения планеты.

Можно было бы ожидать, что геохимические идеи проникнут в океанографию. Но этого нет. Причина этого ясна: не хватает основного условия для успешной геохимической работы — очень несовершенно известен количественный элементарный состав Океана.

II. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СРЕДА ОКЕАНА

7. Геохимически Океан образует определенную геосферу — *гидросферу*, входящую как часть, обладающая определенной автаркией, в состав земных оболочек (совокупности геосфер) — в биосферу.

¹ В связи с теми недоразумениями, какие вызвала эта терминология, имеющая, однако, очень большие удобства для научной работы, во время доклада в Москве (в Геттингене ее удобство было ясно понято и отмечено председателем В.И. Гольдшмидтом), считаю необходимым сделать несколько замечаний. Понятия «вечное» и «вечность» имеют много значений в философском языке. Одно из них определяет «вечное» как неизменное во времени (*R. Eisler*, *Wörterbuch der philosophischen Begriffe*, 3, Berlin, 1930, 646). Мак-Таггарт — очень оригинальный по философской трактовке времени и интересный английский идеалист-атеист — приводит длинный список различных пониманий «вечного» в философии (*J. McTaggart*, *Mind.*, 18, № 71, 1909). Он насчитывал 18 различных пониманий. Этого не принимают во внимание мои русские оппоненты-философы. Научная терминология может быть совершенно независима от философской, но, конечно, лучше, если она ей не противоречит.

Великий Океан – не чисто географическое явление, так как соответствует очень глубокой дисимметрии в строении земной коры¹. Под дном Океана отсутствуют геосферы, существующие под корой выветривания, под сушей. Так, здесь отсутствует стратисфера, метаморфическая геосфера и большей частью также гранитная геосфера². Все минералогические и геохимические явления, связанные с существованием этих геосфер, отсутствуют под дном Океана. Законности, соответствующие совокупностям подземных вод со всеми их бесчисленными геохимическими последствиями, совершенно различны на суше ниже коры выветривания и под дном океана.

Для нашей темы можно оставить в стороне дисимметрическое положение гидросферы (Океана), так как при изучении соотношения между океанографией и геохимией нас должен интересовать сам Океан, а не отношение его к суше.

При таком строении Океана можно говорить об Океане как о резко обособленной химической области, характеризующейся совершенно определенными, нигде в другом месте на Земле не происходящими закономерными миграциями химических элементов. Эта химическая область обладает автаркией, т. е. в значительной степени самодовлеющая, и охватывает большую часть биосферы.

Характерные для него геохимические миграции химических элементов определяются следующими условиями:

- 1) температурой и давлением Океана,
- 2) его газовым составом,
- 3) его химическим составом (содержание химических элементов),
- 4) его радиоактивностью,
- 5) состоянием в нем жизни.

8. Океан резко отличается от других геохимических областей биосферы низкой температурой и высоким давлением.

Его средняя температура (по О. Крюммелю) около 4°, но есть большие области, где она опускается до –1° и ниже; на дне Океана часто, но не всегда, царят самые низкие температуры. Вообще в самой большой доле (больше 9/10) объема Океана существует температура ниже 1–2°.

И вместе с тем давление Океана может превышать 1000 атмосфер на 1 см². Наибольшая часть объема Океана – более 98% – обладает давлением, превышающим 100 атмосфер на 1 см², и больше 90% – давлением, превышающим 300 атмосфер на 1 см². Эти термодинамические отношения определяют в основных чертах всю геохимию Океана и его химию.

9. Прежде чем об этом говорить, нужно точнее определить характер давления в Океане. Для Океана очень характерно, что, с барической точки зрения, *вода в Океане представляет разнородное тело, которое не может быть воспроизведено в наших лабораториях.*

Газы Океана, проникающие всю воду Океана от тропосферы до дна, находятся в неразрывной связи с тропосферой. Поэтому газы, находящиеся в рас-

¹ В.И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934; История природных вод, часть первая, вып. II, 1934.

² Надо различать области собственно Океана, к которым это относится, и области морем, так называемый шельф (Schelf) в первую очередь. Эти последние отвечают суше, и под ними строение геосфер отвечает суше.

творе в воде Океана, не могут подвергаться тому высокому давлению, какое характерно для более глубоких слоев воды Океана. Непрерывная связь газов с тропосферой этого не допускает. Газы образуют «*подводную атмосферу*»¹, являющуюся непрерывным продолжением тропосферы.

Для содержания газа в Океане давление определяется тяжестью газовых (не водяных) столбов, мощность которых соответствует атмосфере (тропосфера плюс стратосфера) и подводной атмосфере (т.е. равняется давлению атмосферы на уровне Океана плюс давление подводной атмосферы).

Здесь мы имеем дело с такого рода состоянием вещества, которое невозможно воспроизвести в лаборатории, так как это состояние имеет *планетный характер*. Об этом всегда нужно помнить, когда говорят о геологических явлениях.

Есть ряд таких свойств вещества и энергии, которые проявляются только в больших пространствах и больших длениях времени. Изучение астрономических явлений давно нас к этому приучило. Планетными будут такие явления, которые требуют для своего бытия размеров или дления, отвечающих планете². Примеры лучше определений пояснят мысль.

Нельзя, например, в наших лабораториях воспроизвести газовую массу, которая морфологически соответствовала бы космическому газовому шару. Подобные шары могут существовать в космическом пространстве; нашу атмосферу можно сравнить с ними, так как она может иметь совершенно определенную газообразную поверхность ограничения в космическом вакууме. Такая верхняя пограничная поверхность не может быть воспроизведена для газов в наших лабораториях.

Давно ясно и проявление планетного времени, например в попытках синтеза разных видов организмов, требующих длительного воздействия среды или старения природных гелей и т. п.

10. Такая барическая разнородность планетного характера океанической воды должна иметь большие последствия для двух соединений, играющих крайне важную роль в биосфере: для молекул угольной кислоты и воды.

Оба соединения могут быть устойчивыми в просторах Океана лишь в состоянии: жидкое $\rightleftharpoons$ газообразное. Вода (может быть, и CO_2 ?) может еще существовать при известных условиях в твердом состоянии.

Жидкая фаза угольной кислоты должна существовать лишь в тех случаях, когда она не находится в соприкосновении с тропосферой или подводной атмосферой. Ввиду того, что газообразная угольная кислота очень сильно химически реагирует с водяными растворами, давая ионы, и что жидкая угольная кислота нерастворима в водных растворах, в воде Океана должны происходить различные, очень мало изученные процессы, которых я тут не буду касаться. Во всех теоретических представлениях о щелочности океанических вод оставался, сколько знаю, без внимания характер в них термодинамического поля углекислоты, значение ее жидкой фазы³.

¹ В.И. Вернадский. О классификации природных газов.

² Очевидно, это общее явление, на котором я здесь останавливаться не буду. Некоторые проявления в огромных частях пространства – времени, например в небесных туманностях, не могут быть воспроизведены в планетных пространствах – временах.

³ В.И. Вернадский, О влиянии живых организмов на изотопические смеси химических элементов. Докл. АН СССР, № 6, 1931, 141–147.

Но есть много природных явлений, когда жидкая угольная кислота находится вне соприкосновения с тропосферой в воде Океана, например в случаях сильных газовых струй угольной кислоты на дне морей или образования угольной кислоты в биогеохимических процессах.

Низкая температура и высокое давление в океанической воде должны своеобразно изменять химические миграции и других химических элементов и их соединений.

Так, здесь резко изменяется химический характер благородных газов – Аг, Кг, Хе¹. Они могут образовать в Океане жидкие гидраты, растворимые в воде. Геохимия благородных газов, как показал В.Г. Хлопин, должна быть в Океане иной, чем в других геосферах: они входят здесь в соединения².

11. Низкая температура Океана имеет огромное значение в его геохимии. Она, как это сейчас начинает выясняться, находится в тесной связи со своеобразным строением газовых оболочек нашей планеты.

Следующие новые явления заставляют критически пересмотреть господствовавшие до сих пор взгляды: во-первых, новая картина теплового режима верхних газовых слоев Земли, сейчас находящихся в стадии созидания, во-вторых, тоже только что слагающееся представление о существовании на суше, в коре выветривания, и в стратосфере областей охлаждения и, в-третьих, резко различное распределение радиоактивных элементов на суше и в Океане.

12. Нельзя сейчас оставлять без внимания то, что температура высших областей атмосферы, над стратосферой, гораздо выше, чем температура воздуха жарких тропических областей. Между этими двумя горячими зонами лежит холодная область стратосферы, где температура опускается до -98° , если не больше.

Оба эти своеобразных явления – нагревания и охлаждения разреженных газов, по-видимому, вызваны термическими свойствами двух газов – *озона и водяного пара*. Оба газа находятся в теснейшей связи с биосферой и ее геохимическими миграциями химических элементов.

Здесь не место углублять эти в высшей степени важные с точки зрения геохимии явления. Нужно только отметить, что всякое вертикальное перемещение этих и сейчас колеблющихся газовых холодных и теплых оболочек может сказываться очень мощными эффектами в биосфере³.

Также необходимо учесть, что холодная масса воды Океана имеет свой аналог в холодных водах суши. Едва ли правильно, как это сейчас делают, не принимать во внимание их существование. *Области охлаждения*, области холодных вод на суше, идущие за пределы биосферы, не охваченные жизнью, являются мощным явлением, упущенным научной мыслью. Они проникают в стратосферу. Эти области охлаждения лежат под теперешними ледниками – массами льда, под вечной мерзлотой, под областями, которые в недавнее геологическое время покрыты были ледниковым покровом последнего оледенения.

¹ См. статью «О классификации природных газов».

² В холодных водах областей охлаждения на суше и в глубоких слоях холодных озер биосферы должно наблюдаться то же явление.

³ Эти явления должны быть приняты во внимание при объяснении ледниковых периодов. В.И. Вернадский. Об областях охлаждения в земной коре, Зап. Гид-рол. ин-та. **10**, 1933, 5–16.

нения или холодными водами моря – трансгрессиями плейстоцена. Влияние этих поверхностных холодных масс длится еще после их (в нашем масштабе) давнего исчезновения. Мне представляется, что оба эти явления – области охлаждения на суше и низкая температура воды в Океане – должны объясняться одной общей причиной. Возможно, что они находятся оба также в связи с только что указанным своеобразным термическим строением высоких газовых слоев планеты¹.

13. Наконец, есть еще одно явление, имеющее еще большее значение, оставленное без внимания, – это радиоактивный распад химических элементов в воде Океана и на суше.

Это явление должно быть рассмотрено в теснейшей связи с геохимией воды Океана и его химией, но я его коснусь ниже.

14. Очевидно, необходимо в океанографии подвергнуть коренному пересмотру господствующие воззрения о причине низкой температуры воды Океана. Эти объяснения сводятся к физико-астрономическим явлениям: наклону земной оси к эклиптике, к излучению тепла в холодный космический вакуум.

Эти объяснения – теории Цеппритца и их новейшие переработки – слишком схематичны и абстрактны. Реальное явление гораздо сложнее.

III. О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ОКЕАНА С ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

15. Химия Океана не может, конечно, быть исследована только геохимически. Физико-химические явления играют в ней не менее важную роль.

Но геохимическое изучение должно быть положено в основу также и физической химии воды Океана.

Следует обращать на геохимию воды в Океане тем больше внимания в данный момент, что некоторые поставленные ею проблемы могут быть легко, точно и быстро разрешены.

Хочу здесь кратко затронуть три такие проблемы:

- 1) элементарный химический состав воды в Океане,
- 2) радиоактивный состав воды в Океане,
- 3) биогеохимический состав воды Океана.

Моей ближайшей целью является обратить внимание на большие пробелы наших знаний в области этих проблем и необходимость общей систематической, организованной работы для быстрого их пополнения. При такой организации, мне кажется, возможно достигнуть очень больших результатов в немногие годы.

16. Вода Океана как тело планетного характера имеет определенное строение, которое геологически вечно. Оно выражается прежде всего в том, что в разрезе всегда в каждой точке Океана можно различить три разных воды, которые являются разными видами, т. е. разными минералами группы воды².

Для точного познания океанической воды надо для каждого места в Океане знать химический состав следующих тел, начиная сверху:

¹ В.И. Вернадский, О классификации природных газов.

² В.И. Вернадский. История природных вод, часть первая, вып. II, 1934; Пластовые воды биосферы и стратисферы, Соц. реконструкция и наука, вып. 2, 1932, 52–70.

- 1) химический состав общей массы воды Океана от его поверхности до донной воды – *вода Океана*;
- 2) химический состав нижних слоев воды Океана, прилегающих к его дну, – *донная вода Океана*;
- 3) химический состав воды, проникающей морские осадки (илы), – *иловая вода Океана*¹.

Очевидно, существует много разных океанических иловых вод; это образования, аналогичные почвенным растворам наших наземных почв. Донных вод должно быть несколько видов, совершенно не изученных. Но есть всего один вид океанической воды, образующей одну однородную массу очень определенного состава, неизменного во времени.

Для нее одной имеется большое число химических количественных данных; все же недостаточно, к сожалению, для проблем, которые теперь ставятся. Для донных и иловых вод имеются лишь отдельные, случайные, неполные количественные анализы.

17. Для точного знания атомного состава океанических вод должна быть еще сделана другая огромная предварительная работа, не связанная с химическими анализами.

Нужны еще многие другие данные, из коих некоторые – почти не изученные – очень важны и сильно влияют на точность чисел элементарных анализов.

Это, во-первых, химические органические соединения, продукты жизни, растворенные в воде Океана, и во-вторых, твердые и коллоидные тела тончайшего ила или пыли, дисперсных частиц, проникающих всю массу воды Океана в тонкорассеянном состоянии². Оба стоят в тесной связи с биогеохимическими явлениями гидросферы в океанических областях.

Все числа о весовом содержании органических веществ в воде Океана не выдерживают критики. Вода Океана является раствором органических веществ, могущих служить пищей организмам. Точное расследование этого предмета крайне необходимо для научного охвата основных проблем геохимии биосферы и соприкасающихся с ней других геосфер. Мы не знаем даже химического характера самых обычных, проникающих всякую океаническую воду органических соединений.

Для муты у нас также нет никаких данных.

18. Взятая в общей своей массе вода Океана почти соответствует гидросфере. Массы донных вод и вод иловых по сравнению с общей массой воды Океана очень малы, они, может быть, соответствуют по весу тысячным долям процента. Поэтому возможно принять числа среднего состава воды океана как первое приближение к химическому составу гидросферы, т. е. массы воды средней мощности от 3,8 км и весом 10^{24} г.

Этот состав должен считаться *планетной постоянной*, так как если бы даже существовали колебания в составе гидросферы в длении Земли, ничто

¹ Раньше я употреблял название «грязевые воды»; может быть, лучше называть их «иловыми водами», в отличие от «морских грязей», являющихся частным случаем иловых вод. Обычное в русской литературе название «грунтовые воды» недопустимо, так как термин «грунтовый» в гидрохимии обычен для подземных вод – верховодок.

² В.И. Вернадский, О рассеянии химических элементов, 1927; W. Correns, Neus Jb. Min. (A), 57, 1927, 1109; J. Murray a. R. Irving, Proc. roy. soc. Edinburg, 18, 1891, 1227.

не указывает на изменения (в одном и том же направлении) химического состава морской воды в течение этого времени¹. По-видимому, средние числа геологически неизменны.

19. Океаническая и морская вода должны быть рассматриваемы как совокупность бесконечного количества самых разнообразных, непрерывно происходящих динамических, химических, физико-химических, геохимических, биогеохимических равновесий.

Все беспрестанно происходящие их нарушения быстро и вполне восстанавливаются.

«Механизм» этот (своеобразная организованность) по своей точности сравним с астрономическими законами «природы». В последнее время изучение электропроводности океанической воды, ее щелочности, величины рН открыло форму организованности необыкновенной, недостижимой для нашей экспериментальной техники точности².

IV. ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОМ ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ВОДЫ ОКЕАНА

20. Можно было предполагать, что столь важные для познания биосферы данные о количественном составе океанической воды давно известны.

К сожалению, наши знания в этой области очень неточны. Полных новых хороших количественных химических анализов нет. Для многих обыкновенных элементов, как, например, Al, Mn и т.д., нет бесспорных числовых данных, для других, как, например, для Fe, Pb, Rb и т.д., эти числа почти наверное не точны.

Для элементов, которые преобладают в океанической морской воде, как то давно было доказано (1840–1860 гг.) И. Форхгаммером, наблюдаемые колебания в самых различных морях и океанах, на разных глубинах и в разные времена года незначительны и могут быть сравнимы с колебаниями химического состава тропосферы. Средние числа, по-видимому, постоянны, геологически неизменны.

Но для более редких элементов, встречающихся в меньших количествах, это обобщение И. Форхгаммера как будто не так строго доказано. Средние числа и здесь могут быть постоянными, но границы колебаний в некоторых случаях кажутся сравнительно большими. Вода Океана может быть разнородной для этих элементов.

Сейчас необходимо организовать систематический пересмотр этих данных, систематическое новое определение количественного содержания в воде Океана всех элементов. Может быть, следовало бы по примеру астрономов разделить работу между разными лабораториями, чтобы ее в кратчайший срок окончить. Раз она сделана, можно будет только от времени до времени делать новые проверки.

¹ Д. Вальтер (*J. Walther*. Ber. Ksr. Leopold. Deutsch. Acad. Naturforsch. z. Halle, 5, 1929, 34) допускает медленно идущее однозначное изменение, но в общем это изменение в течение сотен миллионов лет, по его расчету, приводит к числам, очень мало отличающимся от современного химического состава океанической воды.

² L. Henderson. *Die Umwelt des Lebens*, Wiesbaden, 1914, S. 67.

С геохимической точки зрения, химический состав каждой геосферы есть геологически вечная планетная константа. Одной из важнейших задач геохимии, стоящих в порядке дня, является определение химического состава всех геосфер.

Для гидросферы это простая задача, не представляющая больших трудностей¹.

V. О РАДИОАКТИВНОМ СОСТАВЕ ВОДЫ ОКЕАНА

21. В этом вопросе количественное определение содержания в гидросфере *радиоактивных элементов* имеет особенное самостоятельное и важное значение, методологически оно стоит отчасти отдельно.

Это знание важно не только для геофизики, но и для океанографии. Задача эта должна быть изучена независимо от общего выяснения количественного элементарного состава Океана.

Радиоактивные элементы должны играть особую большую роль в океанической воде, так как они влияют на температуру Океана.

Эти элементы – U, Th, K и Rb – находятся в постоянном распаде, и атомы их постоянно излучают тепло. Некоторые из их производных – Ra, Ms, Th, эманации – могут собираться в океанической воде независимо от этих своих предков благодаря химическим свойствам своих атомов или их газообразному состоянию. Их миграции также связаны с тепловым эффектом.

Эти излучающие тепло атомы нарушают и все бесчисленные физико-химические равновесия океанической воды.

К сожалению, только для калия этот тепловой эффект может быть количественно учтен, так как только для него мы имеем заслуживающие доверия количественные определения.

22. Для *рубидия* имеются старые определения для различных морей и океанов, сделанные хорошим химиком – профессором А. Шмидтом в Дерпте. К сожалению, числа его, по-видимому, слишком велики². Его методы не были достаточно точны. Нельзя внести нужные исправления, так как никто после него по делал новых определений³. Методика прямого количественного определения рубидия недостаточно разработана.

23. Для *урана* не имеется химических количественных определений, даже качественные указания сомнительны. Неясно, не вносится ли радий, который, несомненно, находится в морской воде, в Океан путем новых миграций, независимых от породившего его урана. С геохимической точки зрения, следовало бы ждать накопления атомов урана в воде Океана. Но возможно также, что уран фиксирован из этого раствора организмами или продуктами их распада (см. Очерки геохимии). Этот вопрос может быть разрешен лишь пу-

¹ Сейчас эта задача поставлена в Академии наук в связи с определением среднего атомного состава биосферы, по инициативе Биогеохимической лаборатории Академии наук СССР. См. В.И. Вернадский. История природных вод, часть первая, вып. II, 1934.

² В.И. Вернадский. Заметки о распространении химических элементов в земной коре, VI, История рубидия в земной коре, Изв. АН, 3, № 12, 1909.

³ Определения Бурксера (E. Burkser, Biochem. Zs., 233, 1931, 58), дающие значительно меньшие числа, касаются таких морей, как Черное и Азовское, очень ясно отличных по составу воды от океана.

тем точного химического количественного исследования воды Океана и связан с изучением находящихся в ней организмов и органических веществ.

24. Относительно *тория* также существует больше сомнений, нежели точных знаний. С геохимической точки зрения, существование атомов тория в воде Океана сомнительно (см. Очерки геохимии). Правда, из определения торона даются числа и для тория. Но эти числа¹ уже своей большой величиной вызывают сомнения. К тому же новые русские работы над глубокими подземными пластовыми водами (Cl–Na–Ca), вероятно лежащими в стратифере, точно изученными на радиоактивные элементы, могут, может быть, разрешить противоречие между геохимическими выводами и научным наблюдением. В этих водах (нефтяные области СССР и Кавказа) находили $MsTh_1$ и ThX , которые генетически связаны с радием и тороном: но воды не заключают Th и его изотопов, связанных с распадом урана – $RaTh^2$.

Из этого следует, что из нахождения торона в природных водах лишь тогда можно заключить о существовании самого тория, когда он там будет химически доказан. Такие опыты должны быть сделаны для вод Океана.

Из этого очевидно, насколько неточны наши знания о распространении радиоактивных элементов в воде океана. И, однако, никаких особых трудностей для точного количественного определения урана, тория, рубидия в океанической воде нет.

25. Эти данные должны способствовать разрешению важнейших проблем строения Океана.

Очевидно уже теперь, что вода Океана значительно беднее радиоактивными элементами, чем горные породы суши. Калий и радий в тысячи и в десятки тысяч раз больше сконцентрированы в твердом веществе суши по сравнению с их содержанием в океанической воде. Очень вероятно, что такое явление подтвердится для всех других радиоактивных элементов.

Из этого следует, что то же самое различие должно проявляться и в термическом эффекте этих элементов, т.е. в повышении температуры вещества на суше и в гидросфере. Каждый объем гидросферы постоянно согревается в тысячи и в десятки тысяч раз медленнее или находится в состоянии неизменной температуры, гораздо более низкой, чем то имеет место для суши.

К сожалению, теперь нет точных данных. Необходимы новые анализы. Необходимо немедленно приступить к их получению³.

Едва ли есть сомнение, что отношение R между числом калорий, излучаемых веществом Океана A и веществом суши B, имеет большое значение в механизме планеты.

По-видимому, оно постоянно, т.е.

$$\frac{A[\text{кал} \cdot \text{км}^3 \cdot \text{год}]}{B[\text{кал} \cdot \text{км}^3 \cdot \text{год}]} = R = \text{const.}$$

¹ H. Mache. Anzeig. Akad. Wissensch. Wien, **51**, 1914, 345.

² См. В.И. Вернадский, Торий и мезоторий в морской воде, Природа, № 5, 1932, 414.

³ V. Chlopin u. W. Vernadsky. Radium- und Mesothoriumhaltige natürliche Gewässer, Zc. Elektrochem., **38**, 1932, № 8a, 527–509.

Излучение тепла, вызываемое распадением атомов, не может быть изменено никакими природными явлениями: оно пропорционально числу радиоактивных элементов в веществе твердой Земли и в воде Океана.

Это отношение, по-видимому, геологически постоянно, хотя число таких атомов уменьшается в геологическом длении времени, так как их распределение в Океане и на суше, по-видимому, должно оставаться неизменным.

26. Для суши получаемое таким путем тепло достаточно для объяснения всех самых больших геологических явлений (также величайших тектонических), прежде объяснявшихся внутренней исконной теплотой нашей планеты.

Число радиоактивных атомов K, U, Ra, Th и т. д. здесь так велико, что наблюдаемая высокая температура глубоких слоев Земли вполне может быть объяснена этим источником тепла.

Для гипотетического остатка тепла догеологического расплавленного состояния нашей планеты не осталось места.

Реальный источник тепла вполне достаточен, чтобы объяснить температуру вещества суши, независимую от поверхности солнечного тепла. Эта температура может достигать многих сотен градусов.

Тот же источник тепла, очевидно, является причиной низкой температуры воды в Океане.

Эта низкая температура соответствует, по-видимому, слабым радиоактивным растворам Океана¹, малому количеству в нем радиоактивных атомов.

27. Эта низкая температура приобретает еще большее значение, если окажется верным одно из господствующих представлений о строении земной коры, по которому океанические бассейны и щиты суши неизменны в своих основных чертах в своем положении на лике планеты в течение всего геологического времени.

Если бы это было так, то область радиоактивной константы должна была бы постоянно существовать на том же месте на планете – геологически вечно – и вызвать глубокое охлаждение частей Земли, находящейся под дном Океана.

Океанические бассейны являются в таком случае не географическим, а *геологическим* явлением; этот их характер очень хорошо отвечает представлению об Океане как о геосфере. Геологические и геофизические основания, доказывающие постоянство Тихого океана (его геологическую вечность), кажутся мне очень убедительными. Неизменность большей его части с кембрийского времени даже несомненна. Следует, таким образом, допустить, что холод воды Океана должен бы воздействовать, по крайней мере в течение миллиарда лет, на одну и ту же совершенно определенную область планеты и должен был бы произвести в ней глубокое охлаждение².

Даже если бы океанические бассейны не были достаточно прочны, вода Океана все же существовала бы во все время бытия Земли как единое тело

¹ Очень вероятно, что эта температура определяется не исключительно содержанием атомов K, Rb, U и Th. Вероятно, все химические элементы радиоактивны, в том числе и почти неизвестные, может быть сильно радиоактивные 85 и 87 (виргиний и алабамий). До сих пор невозможно подвергнуть точной проверке эту столь часто высказываемую гипотезу о радиоактивном распаде как об общем свойстве атомов.

² В.И. Вернадский. История природных вод, часть первая, вып. II.

и всегда имела бы то же самое слабое излучение атомного тела, была бы все время холодной. В этом случае нужно было бы допустить, что холодные воды Океана геологически медленно переливаются из одной области планеты в другую и задерживаются миллионы лет на одном месте.

28. Таким образом, ясно, что для гидросферы радиоактивная энергия чрезвычайно мала по сравнению с средней радиоактивной энергией литосферы, кислых массивных пород в особенности, т.е. с гранитной геосферой. По-видимому, это общее свойство биосферы (и стратисферы). Для биосферы в воздушной оболочке, в тропосфере, количество радиоактивных атомов в данном объеме еще меньше. Для коры выветривания (суши) явление значительно сложнее, так как почвы кажутся образованиями более богатыми радиоактивными элементами, чем подстилающие их породы (по крайней мере, осадочные и основные массивные).

Однако это явление может быть связано с другим процессом, который начинает вскрываться перед нами и который должен наблюдаться и для гидросферы.

По-видимому, живые организмы концентрируют по крайней мере некоторые радиоактивные элементы, такие, как радий и калий.

VI. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ ОКЕАНА

29. В биосфере вообще и в Океане (гидросфере) в частности выступает на первое место другая активная энергия – геохимическая энергия жизни.

Вся химия Океана больше всего меняется жизнью. Один химический: состав воды Океана не может сам по себе объяснить даже важнейших химических реакций гидросферы.

Для того чтобы их понять, необходимо точно количественно знать *биогеохимический* состав воды Океана.

Для этого нужно, во-первых, узнать точный количественный химический состав биоценозов и организмов, живущих в воде, и определить, во-вторых, характер концентрации всей жизни в Океане. Если химический состав теперешних организмов неизбежно определенно отличен от состава растений и животных других, былых геологических эпох¹, то по отношению к биологическим условиям их жизни этого не только нельзя утверждать, но, наоборот, можно с несомненностью утверждать обратное, стоя на твердой почве геологически вечных явлений. Концентрация жизни, ее сгущения неизменно всегда повторялись во всех геологических эпохах в тех же формах биоценозов независимо от геологического времени.

Палеобиология нас учит с огромной точностью, что во всех древних геологических эпохах существовали в природе те же биологические соотношения, какие существуют и теперь, несмотря на происшедшие в процессе эволюции видов глубокие изменения в форме организмов при создании их новых видов и родов. Во всех геологических эпохах, от которых у нас сохранились остатки, существовали непрерывно автотрофные, гетеротрофные,

¹ В общем средний химический состав жизненных форм, по-видимому, неизменен, т.е. средний химический состав живого вещества геологически вечен (Очерки геохимии).

миксотрофные организмы, бегающие, летающие животные, хищники, травоядные и т. п. и их биоценозы.

Строение жизни всегда было одинаковым, геологически вечным. Состав морфологических форм постоянно изменчив.

Палеостратиграфия является здесь надежным путеводителем вплоть до древнейших морских остатков кембрийской эпохи и даже глубже.

30. Жизнь в Океане сосредоточивается лишь в определенных местах; эти места характеризуют *биогеохимическое строение Океана*. Вне этих мест Океан беден жизнью, видимой или невидимой, часто почти безжизнен.

Для большинства геохимических проблем достаточно изучить лишь эти области жизненных сгущений – концентрации жизни: они охватывают большую массу жизни.

Эти концентрации жизни располагаются на поверхности Океана или на границе между Океаном и твердыми частями биосферы.

Можно различить четыре концентрации жизни (Биосфера, 1926): две *жизненных пленки* – *планктонную* и *бентосовую* (или *донную*), охватывающие весь объем гидросферы, и два *сгущения жизни*, обогащения более местного характера, одно, связанное с планктонной живой пленкой – *саргассовое жизненное сгущение*, и второе, связанное с бентосовой, отчасти с планктонной пленкой – *прибрежные сгущения* на берегу и в мелях Океана, на границах с твердыми частями планеты.

Пленки жизни имеют наибольшее значение с геохимической точки зрения как содержащие наибольшее количество организмов.

31. *Планктонная пленка*, значение которой понято было уже давно великим биологом Иоганном Мюллером, обнимает непрерывно всю поверхность Океана. Поверхность этой живой пленки отвечает приблизительно $4,10^8$ км², т.е. 400 млн км². В этой пленке господствуют парящие маленькие, микроскопические и субмикроскопические организмы; среди них зеленые автотрофные растения играют важнейшую роль. Здесь происходит превращение лучистой энергии Солнца в земную химическую энергию. В этой части планеты производится большая часть свободного кислорода; в ней, следовательно, сосредоточивается важнейшее биогеохимическое явление Земли – образование свободного кислорода. Взятая в общем оболочка планктона – главная основа жизни Океана. Здесь синтезируются вещества, которые делают возможным существование всей для Океана столь характерной животной жизни. Только благодаря планктонной пленке создается вторая оболочка, донная живая пленка Океана, охватывающая бентос. Пленка планктона не мощная – в среднем, вероятно, меньше 100 м толщиной; в каждом ее кубическом сантиметре находится несколько десятков тысяч организмов. В весе воды, заключающейся в планктонной пленке, вес организмов, по-видимому, составляет гораздо менее 1% – лишь небольшие его дробные доли.

Но в этих ничтожных количествах вещества, соответствующих объемам – часто микроскопическим – планктонных организмов, заключается огромная по мощи геохимическая энергия жизни, изменяющая всю химию Океана.

Организмы планктонной пленки вниз и вверх быстро редуют: они идут вглубь на многие сотни метров, но в таком разрежении, что в общем химическом строении Океана могут быть оставлены без внимания.

32. Донная, или *бентосовая*, пленка отделяется от планктонной иногда многими километрами, в среднем 3,8 км. Огромные массы воды Океана, бедной жизненными формами, разделяют эти две оболочки. Но пленка бентоса в своем существовании, несомненно, зависима от планктонной пленки. Здесь, как правило, нет зеленых растений; господствует мир животных; его жизнью вновь биохимически перерабатываются падающие на дно остатки планктонных и промежуточных организмов и через нее вновь вводится в жизненный цикл их вещество.

Поверхность бентосовой, донной, пленки, ее площадь, соответствующая орографии дна Океана, гораздо больше, нежели площадь планктонной пленки; она, вероятно, охватывает больше биллиона квадратных километров; мощность пленки соответствует нескольким десяткам метров, но масса жизни на квадратном метре, по-видимому, гораздо больше, чем в планктонной пленке.

33. Сгущения жизни, саргассовые и прибрежные, хотя и занимают – в человеческом масштабе – огромные площади, по сравнению с планктонной и бентосовой пленками отходят на второй план, они не дают сплошной оболочки.

В биосфере ими нельзя пренебрегать: в них, по-видимому, встречаются такие обогащения жизнью в расчете на площадь, ею занятую, какие не существуют для планктона и бентоса. Но это в сущности местные явления, если сравнить их по размерам с пленками жизни.

34. Химизм всех этих больших скоплений жизни, можно сказать, почти неизвестен. Исследование его должно начаться заново. При таком состоянии наших знаний нужно вначале выбрать самую важную проблему. Биогеохимически планктонная пленка кажется самой важной. Ее химический состав должен прежде всего – во всех его формах – быть возможно полнее исследован. Это самый грандиозный биоценоз нашей планеты; здесь, вероятно, существует геологически вечное химическое равновесие:

вода планктонной пленки $\rightleftharpoons$ организмы этой пленки.

Эта задача систематически ставится в последние годы в нашей Биогеохимической лаборатории Академии наук. Работа ведется под руководством моим и А.П. Виноградова.

В табл. 1 дан (в вес. %) первый, еще не опубликованный анализ одного вида планктона Мурманского моря – определенного типа, зоопланктона. Химический анализ сделан А.П. Виноградовым.

Это первые наиболее полные анализы морского планктона.

Не буду касаться здесь методики анализов и техники сбора планктона. Это будет дано в другом месте¹. Конечно, этот планктон, почти нацело состоящий из ракообразных *Calanus*, не дает полного понятия о составе всего зоопланктона Мурманского моря, где он собран. Ибо это только часть зоопланктона, большая по массе, уловленная сетями определенного диаметра. Надо сделать анализ и других частей морского планктона, здесь упущенных. Только тогда получится цельная картина.

Но уже и этот неполный анализ дает важные указания. Он показывает, что *состав планктона в общем остается чрезвычайно постоянным*. Очень возможно, что мы имеем здесь дело с геологически вечным явлением.

¹ А.П. Виноградов. Геохимия живого вещества, Л., 1932.

Состав живого планктона. Зоопланктон (*Calanus finmarchicus*)

	Мурманское море		
	Александровская гавань 1930 г.	Море 1930 г.	Море 1931 г.
O	79,99	—	—
H	10,26	—	—
C	6,10	—	—
N	1,52	1,65	1,51
Cl	1,05	1,18	1,07
Na	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	—
K	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	—
S	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
P	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Ca	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Mg	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
Fe	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—
Si	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—
Br	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—
J	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	—

Данное указание, которое получается от этих первых определений, заставляет еще настойчивее добиваться анализа обычных основных океанических биоценозов — планктонной и бентосовой пленок, саргассовых и береговых жизненных сгущений. Не является ли их состав определенным и во времени, лишь колеблющимся около неизменного, геологически вечного среднего, как это мы наблюдали для среднего солевого остатка океанической воды? Даже если считать, что это постоянство отвечает постоянству состава вида¹ — *Calanus finmarchicus*, то это не меняет дела, ибо зоопланктон этого именно видового состава получается здесь из года в год. Мы знаем, что морфологический состав других, оставшихся в стороне частей планктона, столь же в среднем постоянен во времени.

Можно надеяться, что анализы планктона мы получим в ближайшем будущем.

Государственный океанографический институт в Москве поставил задачу организовать этим летом для нашей работы сбор нужного материала по определенным правилам во всех морях нашего Союза.

В планктонной пленке соответственно временам года происходит, по-видимому, геологически вечное чередование — численное и закономерное — зоо- и фитопланктона; происходят постоянные биогеохимические круговые процессы и совершенно определенные миграции определенных атомов для образования разных форм планктонной пленки.

Все эти явления могут быть количественно научно охвачены.

¹ Тр. Биогеохимической лаборатории, 1, Л., 1930, 414–426.

35. Перед нами лежит широкое и важное поле работы. Необходимо знать химически точно состав скоплений жизни. Только тогда можно будет понять удивительную химическую структуру гидросферы. Твердые массы, непрерывно, закономерно выделяющиеся из воды Океана, образующие сотни минеральных видов и строящие горные породы, не могут быть объяснены и численно определены, исходя из представления об океанической воде как о простом растворе. Из раствора такого состава при температуре и давлении Океана и составе его дна и берегов ничего бы не выделялось в форме твердых фаз. Минералы, выделяющиеся в Океане, суть продукты биогеохимических явлений; это органогенные образования, создаваемые геохимической энергией жизни в ее живых пленках и сгущениях.

36. В этом докладе я кратко коснулся только немногих из множества проблем, выявляемых при геохимическом охвате океанографии, проблем, стоящих на очереди дня. Они стоят на очереди дня не только благодаря их большому значению, но и потому, что путь к их разрешению ясен и на нем нет сколько-нибудь значительных методических трудностей.

Идя этим путем, можно получить количественное представление об установившихся статических равновесиях химического (атомного) радиоактивного и биогеохимического характера. Лишь на этой основе можно идти дальше и глубже и подойти к энергетике гидросферы. Но и здесь геохимическая точка зрения должна играть большую роль, ибо энергетика гидросферы, по видимому, является сложной функцией строения атомов. Химическая океанография должна неизбежно все время изучаться в тесной связи с геохимией.

О КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

(Доклад на второй Всесоюзной конференции по газам в 1931 г.)

Впервые опубли.: Природные газы, сборник второй, Л., 1931, с. 9–20.

Печатается по: В.И. Вернадский Избранные сочинения. Т. V.

М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 377–386¹.

1. Двадцать лет тому назад на Втором Менделеевском съезде, говоря о газовом режиме земной коры, я, указывая на исключительную важность изучения природных газов, характеризовал наше знание в этой области следующими словами: «... едва ли есть еще область каких-нибудь других разноточных явлений, которая бы так мало обращала на себя внимание, вызывала бы так мало систематической упорной работы»².

Эта характеристика остается целиком правильной и сейчас, поскольку мы имеем дело с геохимией и минералогией газовых находений в земной коре.

Несмотря на то, что за эти двадцать лет накопился огромный фактический материал, он не охвачен в должной мере обобщающей мыслью. Он не поставлен в рамки глубоких изменений, которые пережили за эти годы наши

¹ С дополнениями, сделанными для французской статьи 1934 г.: Bull. Soc. franç. Minér., 1934, 57, № 7 – 8, с. 338–360. (Прим. ред.)

² В.И. Вернадский. О газовом обмене земной коры // Известия Академии наук, 6, № 2, 1912, с. 141.

представления о земной коре, ее структуре, изменениях, которые на наших глазах перестроили минералогию и геохимию, в проблемах которых, значение природных газов возросло до неузнаваемости.

2. Жизнь опередила научную мысль. За двадцать лет изучение природных газов приобрело значение в культурном строительстве, раньше небывалое. Открываются новые приложения, новые практически важные свойства природных газов. С этой точки зрения особенно обращают на себя внимание газовые струи – понятие, которое в 1911 г. я вводил с некоторой нерешительностью, но которое с тех пор вошло в жизнь. Газовую конференцию из всех форм газовых находений должны интересовать именно газовые струи, т.е. восходящие снизу на земную поверхность – в биосферу – под давлением газовые тела, ибо только они сейчас являются большой ценностью в народном хозяйстве.

3. Только два класса газовых струй могли жизненно (не теоретически) нас тогда, в 1911 г., интересовать: струи горючих газов как источник тепловой энергии и углекислые газовые струи как источник углекислоты для немногих производств, имевших очень ограниченную область применения.

Четыре класса газовых струй были мною тогда выделены, пятый был лишь указан как долженствующий явиться – водяные газовые струи. С тех пор этот пятый класс не только был установлен, но благодаря инициативе и энергии принца Конти и инженера Бричкенти в Италии получил практическое значение как новый серьезный источник энергии. Мне кажется, именно в нашей стране мы должны пойти по этому пути, по которому вслед за Конти пошли в Калифорнии американцы. Значение этой новой силы, распоряжаться которой научился человек, должно расти. Сейчас наши научные знания недостаточны для полной оценки ее возможной мощности, но изучение истории природных вод позволяет думать, что она окажется значительной.

Число классов газовых струй, реально известных, больше чем удвоилось за это время, и жизнь выявила впервые значение не господствующего по весу и объему газа газовой струи, но ее незначительных примесей. Выросла гелиевая промышленность, которая должна глубочайшим образом интересовать научную мысль не только по полной загадок и по значению превышающей все самые смелые догадки научной фантазии естественной истории гелия, но и потому, что она дает в руки ученых, к сожалению не в нашей стране, новое орудие для изучения научно неведомого.

4. Область жизненного использования газовых струй только зарождается; ее расширение всякий раз научно не предвидится, но выявляется неожиданно. Это как раз служит лучшим указателем недостаточной научной исследованности – отставания науки от жизни. Основной причиной является недостаточность материальных средств, которые человечество тратит на научную работу в ее широком, не узко прикладном охвате. Как бы то ни было, мы постоянно встречаемся с неожиданностями там, где должны были бы предвидеть.

В области газовых струй такая очередная неожиданность выявилась в 1930 г. Ф.Ф. Гинтце, профессор университета в Ута, описал для одной из буровых скважин, выделяющих газ, в графстве Джонстон в Колорадо углекислую струю такой интенсивности, что выделяющаяся углекислота благодаря охлаждению при внезапном чрезвычайном расширении превращается в твер-

дое тело¹. Гинтце указывает на возможность практического применения этой новой формы холодной энергии².

5. Таким образом, материал, которым мы располагаем, значительно расширился за протекшие 20 лет, по отношению к газовым струям в частности. Но расширение не отразилось на нашем понимании истории природных газов в земной коре. Оно в целом не использовано научной обобщающей мыслью.

История природных газов только одной области земной коры – стратосферы и выше – за эти годы коренным образом изменилась в нашем представлении. Здесь мы сейчас встали на научную почву, чего не было в 1911 г., и научно связали с историей нашей планеты газовые процессы, здесь наблюдаемые. Но это как раз область газовых процессов, которая наименее интересует нашу конференцию. Для всех других областей этого нет, хотя данные для пересмотра в глубоком и широком масштабе газового режима планеты есть.

6. Согласно теме моего доклада, я коснусь этого пересмотра только постольку, поскольку это необходимо для понимания частной задачи, передо мной стоящей, – классификации природных газов.

Природные газы – минералы, и для них научная классификация может быть только минералогической классификацией. Если, однако, при наличии минералогической классификации приходится специально говорить о классификации природных газов, то это связано с тем, что газообразные жидкие минералы, такие, как природные газы, воды и нефти, являются пасынками в минералогии. Их существование не принималось во внимание при построении минералогической классификации. И вследствие этого в ней слабо отражаются особенности, которые характеризуют газообразные и жидкие минералы.

7. К выявлению этих особенностей необходимо прежде всего обратиться. Но прежде несколько слов о научной классификации. Научная классификация есть эмпирическое построение, а не построение чисто логическое или математическое. Она имеет задачей разместить изучаемые тела или явления в систему, сколько бы их ни было, хотя бы миллионы, как это мы видим для видов организмов, или сотни миллионов, как мы это наблюдаем для звезд.

Необходимо построить систему так, чтобы все их можно было всегда точно и удобно найти, в каждом определенном случае точно определить и представить, сколь возможно менее субъективно, на место, т. е. в установленную систему этих тел.

Классификация не есть логическое построение, стройное и отвлеченное, это форма научного охвата бесчисленных тел природы, которая только одна позволяет в них разбираться и в них не теряться. Без нее мы не можем в точном описательном естествознании научно работать, мы теряемся в безграничном разнообразии природных тел. Когда, как в данном случае, среди минералов мы встречаемся со случаями, которые не укладываются просто и точно в классификацию, надо для научной работы быстро изменить классификацию, внести в нее поправки, как бы велики они ни были. Классификации

¹ F.F. Hintze, Trans. Amer. inst. min. a. met. eng., Petroleum div., N. Y., 1930, 533.

² Это такое же проявление газовых струй, какое в аналогичных продуктах других не углекислых – воздушных – струй в льде ледяных пещер давно имеет ограниченное, правда, но все же приложение к потребностям жизни.

естественных тел есть не самоцель, а орудие научной работы. Она важна и необходима только постольку, поскольку она научной работе помогает.

8. Современные научные минералогические классификации являются классификациями химическими. В основу их кладется химический состав тела, а затем вторым основным признаком является физическая фаза вещества: кристаллический класс, коллоидная или аморфная структура, жидкое или газообразное строение тела. Для твердых тел никаких дальнейших существенных поправок, дополнительных понятий в классификации принимать во внимание не нужно.

Основываясь на определении физических состояний, можно спокойно и точно идти, точно определять твердые природные тела в рамках их химического состава.

9. Это нельзя делать ни для жидких, ни для газообразных минералов. Здесь необходимо вносить новые серьезные поправки в классификацию, без которых определение тела становится неустойчивым и по своей неопределенности недостаточным. Ибо в отличие от твердых тел это тела самодвижущиеся, они перемещаются в планете, закономерным образом меняют при этом свой состав и форму проявления. Это должно учитываться в классификации, ибо, не учитывая этого, мы потеряемся в химической характеристике жидких и газообразных минералов, не сможем характеризовать газ или жидкость как минерал.

10. Следующие свойства газообразных тел резко отражаются на их химическом характере и отсутствуют в твердых минералах. Очевидно, они должны учитываться в химической классификации минералов и в определении газообразного минерала прежде всего. Во-первых, все газы при соприкосновении, если только они взаимно не вступают в химическую реакцию, дают физически однородную смесь, они смешиваются, сохраняя неизменной свою индивидуальность. Газы образуют при этом очень легко атмосферы, ибо они обладают свойством безграничного захвата пространства, постепенно разрежаясь, но оставаясь однородной средой, если пространство, им доступное, очень велико по сравнению с их массой. Атмосферы – физически однородные смеси газов – отражают в своей структуре тяготение планеты и вес газовых молекул. Они становятся все более и более разреженными по мере удаления от земной поверхности вверх, если есть свободное пространство для этого; на равном расстоянии от центра Земли разрежение одинаково; газовые молекулы распределяются по своему весу: легкие – проникают в большом количестве дальше от центра Земли, тяжелые – отходят меньше. Для каждого химического соединения вес молекул один и тот же, но есть случаи нескольких молекул одного и того же соединения, которые в атмосферах распределяются, как разные тела.

11. Из такого характера газов следует, что всякая наблюдаемая в атмосфере газовая примесь, химически различная, химически индивидуальная является самостоятельным минералом, хотя мы иногда можем иметь дело с ее разрозненными молекулами, рассеянными в массе смешанного с ней другого газа. Один и тот же химический газ с разной величиной молекул дает столько разных минералов, сколько разных величин молекул ему отвечает.

12. Очевидно, при таком строении атмосфер однородность их теоретически, если нет нарушающих причин, будет существовать только на одном

уровне от центра Земли. Чем дальше от центра Земли, тем атмосфера будет более разреженной, чем ближе к центру – более плотной. Подземная атмосфера будет более плотной. Возможно, что для газовых молекул, находящихся в атмосфере в ничтожных количествах, их распространение в атмосфере зависит не только от их веса, но и от их количества. Однородность состава атмосфер постоянно нарушается появлением в некоторых их точках по тем или иным причинам новых газов, но эти газы распределяются в атмосферах по тем же законам. В достаточно долгое время достигается устойчивое динамическое равновесие указанного характера.

13. Наша обычная воздушная атмосфера, так называемая тропосфера, не заканчивается на земной поверхности, она проникает внутрь Земли по всем пустотам и трещинам. Эта подземная атмосфера, начинаясь в коре выветривания, идет глубоко внутрь земной коры, на несколько километров, по крайней мере в стратисферу, проявляясь во всех пустотах, трещинах, пустых промежутках и непрерывно закономерно меняясь в своем химическом составе. Подземная атмосфера соприкасается с тропосферой, в которой мы живем, но химический характер ее резко различен, ибо на всем ее протяжении в нее входят различные газы, новые соединения, многие из которых благодаря химическим реакциям не выходят в тропосферу и заканчиваются в подземных атмосферах. Обмен между атмосферой в обычном понимании и между подземными атмосферами заторможен.

14. Я вернусь еще раз к рассмотрению химического характера подземных атмосфер, здесь же отмечу, что в систематике природных газов изучение этих атмосфер и их химического изменения в вертикальном разрезе является основным.

Газообразные минералы все выделены в единую область сообщающихся атмосфер с той основной поправкой, связанной с действием природных вод, о которой я сейчас скажу. Очевидно, вся их классификация должна считаться с таким своеобразным их проявлением. Замкнутые, не сообщающиеся с атмосферой газовые полости играют в истории газов второстепенную роль. Они образуются в биосфере в исключительных случаях, частью в связи с жизненными процессами, например «пузыри» чистого кислорода, непрерывно на свете образующиеся в наземных водах в связи главным образом с процессом фотосинтеза зеленых насаждений. Все они имеют небольшие размеры. Другие, большей частью микроскопические полости, переполняют в отдельных случаях массивные породы и многие минералы, захватывают газы при застывании магмы и кристаллизации минералов из той подземной атмосферы, в которой процесс происходил. При разрушении горных пород и минералов заключающийся в них газ входит в соответствующую атмосферу.

Сколько-нибудь большие замкнутые «пузыри», как тот пузырь водорода, который был встречен в Нижнем Тагиле при бурении в дуните или при бурениях на о. Кокшер в Эстонии, – «пузыри» метана кажутся нам исключением.

Возможно, что это представление при дальнейшем изучении изменится и что такие не зависящие от атмосферы полости – не только микроскопически мелкие – окажутся несколько более распространенными, чем мы думаем, но общий характер явления едва ли от этого изменится.

Оставляю в стороне газовые пленки, которые захватываются поверхностными силами твердых веществ, ибо о них мы почти ничего не знаем.

Их масса, вероятно, неизменна. Уловить их в изучаемых процессах мы пока не умеем.

15. Самоподвижность газов вызывает другое явление, кроме образования атмосфер, не менее важное для учета их прикладного жизненного значения.

Газы при соприкосновении с жидкостями неизбежно стихийно в них проникают и дают с ними однородную среду, как мы говорим, дают газовый раствор. Но газовый раствор не есть обычный раствор.

В природных условиях жидкость, с которой газ встречается, есть обычно и главным образом вода – различные водные растворы, число видов которых достигает многих сотен и которые коренным образом определяют все геологические, геохимические, минералогические и биохимические явления Земли.

Воды составляют не менее 1/6 части веса земной коры; приблизительно половина природных вод верхней части земной коры, в 20 км мощностью, сосредоточена в океане. Воды неизбежно захватывают газы и дают форму их нахождения, отсутствующую для другого физического состояния.

Есть еще один тип газовых растворов – газовые растворы нефтей. Они играют значительную роль, главным образом, в стратисфере, но для земной коры в целом и геохимии газов их значение несравненно меньше, чем значение водных растворов.

16. Водный газовый раствор характеризуется тем, что растворенный газ находится в неразрывной физической связи с той газовой атмосферой, с которой водный раствор соприкасается. Так, в Океане газы проникают воду до самых больших глубин, до 10 км; они находятся в неразрывной связи, в динамическом равновесии с тропосферой.

Газовая атмосфера всемирного Океана – так можно ее назвать – является невидимым глазу продолжением нашей воздушной оболочки. Океан получает газы сверху. Состав этой океанической атмосферы – воздушной гидросферы – иной, так как кислород растворяется в воде больше, чем азот.

Каждый водный наземный бассейн, соприкасающийся с тропосферой, находится в таком состоянии. Он получает из тропосферы и ей отдает газы строго закономерно в зависимости от температуры, давления, коэффициентов растворения газов и т.п.

Новый синтез этих газов всегда имеет место, особенно вследствие биохимических процессов.

17. Каждая вода, находящаяся в подземных частях земной коры, находится в том же отношении с соприкасающейся с ней подземной атмосферой. Она, выходя на земную поверхность, дает понятие, – конечно, требующее поправок ввиду многочисленных идущих в газах воды, химических процессов, – о свойствах и составе подземной атмосферы, с которой она соприкасалась.

18. Исходя из этого явления – грандиозного и основного, необходимо внести поправку в обычное представление о минерале.

Растворенный в воде газ остается таким же минералом, индивидуальностью, как и газовая молекула атмосферы. Этим растворенные газы отличаются от растворенных в природных водах твердых и жидких компонентов, которые, входя в раствор, как минералы, прекращают свое существование.

19. Итак, газы наблюдаются в земной коре в следующих *первичных формах нахождения*:

1) *В атмосферах*, причем мы можем проследить совершенно правильную смену химически разных, составляющих одно целое атмосфер, начиная с разреженных газов вольной атмосферы, на 700 км, по-видимому до 1000 км над уровнем океана, до сдавленных, более плотных подземных атмосфер на глубину нескольких километров – в пределах суши – от того же уровня. Мы имеем ряд атмосфер от гелиевых или водородных в отдаленных от центра планеты точках до водных (с преобладанием водяного пара) на самых больших доступных нам глубинах земной коры.

2) *В водных растворах*. Весь океан представляет собою одну такую водную атмосферу, в верхних слоях которой господствуют CO_2 – N_2 – O_2 , а в глубоких N_2 – O_2 . Эта водная атмосфера с закономерно меняющимся составом представляет продолжение тропосферы, с которой она находится в непрерывном материальном обмене. Каждый водный бассейн является таким же продолжением тропосферы. С другой стороны, все подземные воды в газовой своей части являются продолжением подземных различных газовых атмосфер.

3) *В пустотах и порах* замкнутых – как среди твердых, так и жидких пород земной коры. Этот третий способ нахождения газов охватывает меньшую их массу и является преходящим, ибо при разрушении и изменении пород и минералов газы замкнутых полостей возвращаются в атмосферу.

Вторичные формы нахождения газов представляют неустойчивые образования, это следствия непрерывных внутренних перемещений, присущих газообразному состоянию материи.

Имеются два типа вторичных форм нахождения газов:

1) Газовые струи.

2) Газовые испарения, длительные выделения газов, вызываемые различными геологическими процессами: молекулярным обменом между газовыми атмосферами, выделением газов при химических процессах (например, при разложении карбонатов), при испарении жидкостей, растворяющих газ (воды и нефти), при разрушении пород, заключающих газ в пустотах, и т. д. Все эти продукты скопляются в атмосферах.

В сущности устойчивой формой нахождения газов на нашей планете являются только атмосферы.

20. С практической точки зрения могут нас интересовать все эти основные формы скопления газообразных минералов.

Благородные газы, имеющие сейчас практическое приложение, как неон, например, могут быть добываемы из тропосферы и, может быть, водных наземных пресных растворов. Гелий добывается из некоторых своих окклюзий, т.е., по-видимому из микроскопических пор в определенных минералах. Но главный интерес сейчас представляют для конференции газовые струи – проявления подземных атмосфер и подземных водных растворов.

Прежде чем к ним перейти, необходимо отметить еще одну сторону истории газов – пределы их возможного бытия и то изменение, которое в этом отношении производится водными растворами.

21. Вода, входя в соприкосновение с газами, прекращает в целом ряде случаев их существование как газов или немедленно, как это наблюдается для HN_3 , SO_2 , SO_3 , или через более или менее долгое время, как это имеет место для H_2S , CSO и CO_2 . Она дает с ними химические соединения. Поэтому

водные растворы газов имеют во многом другой состав, чем окружающую их атмосферу.

Водные растворы в то же самое время являются новыми источниками газов. В них закономерно химически и биохимически создаются новые газы – O_2 , CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 и т.д.

Испаряясь на границе с атмосферой, наземной или подземной, водный природный раствор вводит в атмосферу водяной пар, – согласно принципам классификации, новый в ней минерал.

Таким образом, всякий водный раствор частью воспринимает газы как таковые, создавая водную атмосферу, частью меняет ее состав, создавая новые газы, частью прекращает существование некоторых газов, переводя их в соединения, ионы.

22. В земных условиях чрезвычайно важен другой предел, который устанавливается для газов: существование в земной коре давлений, которые являются критическими для некоторых газов, и температур более низких, чем температуры кипения других из них.

Первый случай мы имеем для такого обычного газа, как углекислота. Ее критическая температура равна 30° , а критическое давление – около 73 атмосфер. Из этого ясно, что очень значительная часть биосферы лежит в поле устойчивости жидкой углекислоты и в том числе весь всемирный Океан – гидросфера¹. Уже при 0° и 33 атмосферах (330 м глубины) углекислота (в чистом виде) легко превращается в жидкость. На морских глубинах ниже 730 м (ниже критического давления) жидкая углекислота должна быть устойчивой, а не газообразной, подобно тому как мы это наблюдаем на поверхности планеты для воды: устойчива жидкая вода, а газообразная является ее паром. Газообразная углекислота в морских холодных пучинах должна являться паром жидкой углекислоты. Ввиду того, однако, что жидкая углекислота не смешивается с водой, а газообразная – легко (при давлениях) переходит в ионы, т.е. химически соединяется с водой, в морских пучинах газообразная углекислота может сойти на нет и там могут встретиться эмульсии жидкой углекислоты и ионы, отвечающие углекислым солям и гидратам.

Другой пример представляют углеводороды предельного ряда. Из гомологов этого же ряда только CH_4 может наблюдаться всегда в газообразном состоянии в земной коре; для газообразного этана область нахождения, по-видимому, значительна, но уже пропан и бутан будут находиться в атмосферах только при температуре выше $60-70^\circ$.

23. Вернемся теперь к газовым струям. Газовые струи, которые поднимаются на земную поверхность естественным путем или при бурении, дают нам понятие о химическом характере подземных атмосфер или же о некоторых идущих в глубинах процессах, связанных с массовым местным в подземной атмосфере образованием определенных газов.

Нормально первое явление, характерное для огромного большинства жизненно интересных случаев. И на нем позволю себе остановиться в нескольких словах.

¹ См. об этом мою заметку в Докладах Акад. наук за 1931 г. (Докл. АН СССР, сер. А, № 11. Л., 1931, 287–295. – *Прим. ред.*)

24. газовые струи приходят снизу, подымаясь под давлением многих – до многих десятков – атмосфер или в форме чисто газовых струй, или же в форме свободно выделяющихся газовых пузырей в водах, в минеральных источниках в частности.

Чрезвычайно важно точно определить и учитывать все эти газовые струи, так как они могут дать понятие о характере газового режима – смены подземных газовых атмосфер в вертикальном разрезе земной коры.

25. Необходимо при этом иметь в виду следующие три обстоятельства:

1) Водяной пар, составляющий от 1 до 4% веса тропосферы, увеличивается в своем значении в подземных атмосферах и, по-видимому, является в конце концов в них господствующим.

2) Большая часть газовой струи поднимается кверху и приходит к нам не в форме свободного газа, а в водных растворах. Масса газа, так приходящего, тем больше, чем больше давление. К сожалению, анализы этого газа почти отсутствуют в наиболее интересных и важных случаях.

3) Магматические очаги, которые наблюдаются в земной коре и дают местные мощные выделения газов подземной атмосферы, не могут менять характер явления и не могут быть источниками грандиозного газового процесса, который мы наблюдаем, изучая газовые струи. Ибо приходится считать, что магматические газы, связанные с магмами, влияние которых чувствуется в биосфере, теряются среди газов другого происхождения. Сейчас нам известно всего не больше 500 действующих вулканов, с ними связанных; если прибавить третичные вулканы, сохранившие газовые выделения – струи углекислоты, число отдушин увеличивается, но порядок явления остается тем же. Едва ли среди всех орогенетических процессов, которые давали начало магматическим очагам, надо принимать во внимание какие-нибудь, кроме третичных, например, альпийскую дислокацию. Все остальные давно нацело замерли.

Главная масса к нам приходящих газов связана не с магматическими очагами, а с водоносными и газоносными породами стратисферы; она образует подземные газовые атмосферы и дает начало газовым струям.

26. Попробуем схематически, в общих чертах, выяснить, какие струи мы можем ждать и в каком порядке (в общем, а не в частностях) они расположатся в земной коре¹.

Во-первых, исходя из тропосферы, мы можем считать, что она в некоторых местах проникает как таковая в земные глубины, например, в карстовых областях. В таком случае мы встретимся с холодными азотно-кислородными струями. Существование их давно известно, но не охвачено обобщающей мыслью. В России их отметил уже в 1903 г. Э.А. Штебер², явление было вновь подчеркнуто А.И. Лукашук (1925) и выяснено как новый класс струй проф. В.Г. Хлопиным³ в 1930 г.

Уже в почвах газовая атмосфера начинает меняться – начинает выступать на видное место углекислота, а затем уже, на глубине немногих десятков мет-

¹ Оставляя в стороне всегда находящиеся пары воды, т.е. газообразную легкую H_2O .

² Э.А. Штебер, Изв. Кавказск. отд. Русск. географ. об-ва, 16, № 5, 1903, 56 сл.

³ В. Хлопин, Природа. № 5. 1930.

ров от земной поверхности, исчезает кислород, источник образования которого находится в биосфере.

Это исчезновение кислорода может происходить вне всяких химических его изменений. Воздух тропосферы, несущий кислород и обогащающийся углекислотой, вступает в подземную газовую атмосферу бескислородную и без источника его образования; свободный кислород будет в нее жадно входить, распространяться на огромном пространстве и сходить на нет в процентном составе. Это просто явление диффузии газов.

Здесь будет область углекисло-азотных и, может быть, углекислых струй, ибо здесь, в застывающих вулканических и магматических очагах современной и третичной дислокаций, находится источник выделения углекислоты.

На некоторой относительно небольшой глубине – на суше достигается критическое давление для углекислоты: в водных растворах углекислота ниже своей критической температуры как газ становится неустойчивой – переходит в ионы. В водных растворах из газов будет только азот и, по-видимому, метан. Не может в связи с этим скопиться углекислота и в подземных атмосферах, пока температура значительно не повысится. Отсюда идут азотные, азотно-метановые струи и, вероятно, вторичные азотно-углекислые, связанные с образованием CO_2 из двууглекислых солей при уменьшенном давлении уже при выходе вод в биосферу.

27. Дальше, за пределами немногих километров, наши знания становятся все более шаткими не потому, чтобы их нельзя было иметь, а потому, что на это не тратят сил, ни времени, ни средств.

Мне кажется, что дело конференции организовать получение необходимых сведений.

Дело в том, что дальше, по-видимому, начинает исчезать азот. Есть указание на чрезвычайное уменьшение его содержания в глубоких минеральных источниках – в сотни раз против обычного содержания: он достигает $10^{-50}\%$ (по весу) вместо нормальных $10^{-3}\%$ (по весу) при отсутствии углекислоты.

Есть две возможности объяснения: или 1) в подземных газовых атмосферах исчезают на некоторой относительно небольшой глубине *все* газы, кроме водяных паров, и получается безгазовая в целом земная оболочка, или 2) азот вступает в соединения (аммиачные) и как газ исчезает. Здесь выступает метан, увеличивается значение газообразных углеводородов (в парах воды).

Мы можем здесь у этой границы ждать азотных, азотно-метановых и метановых струй (может быть, этановых) ибо есть серьезные указания на увеличение содержания метана и углеводорода для этих глубин. Эти метановые струи не должны смешиваться с теми метановыми и этановыми струями, которые связаны с нефтяными месторождениями, лежащими ближе к земной поверхности.

Существование безгазового слоя весьма вероятно в указанном понимании, ибо газы связаны в своем происхождении в значительной мере с биосферой и стратисферой. Колоссальные их количества сосредоточены в пластовых водных растворах – в осадочных рыхлых водопроницаемых породах; однако едва ли в среднем эти породы идут глубже 5 км от земной поверхности.

28. В вопросах, жизненно нас интересующих, мы так глубоко не заходим. Газы, которые мы изучаем, идут только из верхней части суши. И здесь точное определение порядка чередования подземных газовых атмосфер и орга-

низация систематического научного учета получающихся при технической работе фактов является культурной обязанностью, от которой мы не можем отказаться.

Для этого необходимы, кроме точного геологического наблюдения, точные термометрические измерения, количественный анализ растворенных в водах газов одновременно с анализом свободно выделяющихся газов, полный количественный химический анализ связанных с газами вод; газовый количественный анализ свободно выделяющихся газов должен быть количественно выражен в единицах, сравнимых с количеством газов растворенных.

Не могу не высказать пожелания, чтобы в пределах своей компетенции конференция двинула систематическую организацию таких наблюдений.

О ГАЗОВОМ ОБМЕНЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ

(Доклад на II Менделеевском съезде в С.-Петербурге 22 декабря 1911 г.
и на заседании Физико-математического отделения Академии наук
18 января 1912 г.)

Известия Академии наук, 6, № 2, 1912, 141–162.

Печ. по: В.И. Вернадский, Избранные сочинения.

Т. V. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 337–351.

1

На каждом шагу, во всех окружающих нас явлениях на земной поверхности мы сталкиваемся с исключительной важностью природных газов, обуславливающих и химические, и физические процессы земной коры¹.

Между тем едва ли есть еще область каких-нибудь других равнозначных явлений, которая бы так мало обращала на себя внимания, вызывала бы так мало систематической, упорной работы.

При изучении природных газов мы имеем дело: 1) с их морфологией, т.е. с формами нахождения их в земной коре; 2) с их химическим составом; 3) с их историей в пространстве и времени.

Морфологически мы должны выделить две большие их группы: 1) газы в свободном состоянии и 2) жидкие и твердые растворы газов.

Свободные газы довольно резко различаются по формам своего нахождения в земной коре. Часть их входит в газообразную оболочку земли, в *атмосферу*, другая – заполняет полости земной коры, находящиеся вне прямого общения с атмосферой. Эти полости, всегда мелкие, нередко микроскопические, заполняют и переполняют незаметным для нас образом твердые породы – как массивные, так и осадочные. Назовем эту форму *газовыми скоплениями*, а в случаях микроскопически мелких включений, подчиняющихся законам окклюзии газов, – *газовыми сгущениями*.

Наконец, газы могут выходить из земных глубин под давлением в виде газовых *струй* или *вихрей*.

¹ Литературные указания см.: В.И. Вернадский, Опыт описательной минералогии, т. I, вып. 4, СПб., 1912, с. 589 сл.

Однако эти три типа не охватывают всех выделений свободных газов: газы нередко выделяются в виде ничтожных паров, быстро исчезающих и переходящих в другие тела или растворяющихся в жидкостях, входящих в атмосферу, в газовые струи или скопления; назовем их *газовыми испарениями*.

2

Из этих форм газовых находений наиболее привлекала к себе внимание исследователей *атмосфера*. Однако количественно она далеко не является господствующей формой нахождения газов в земной коре. Количество азота и кислорода, растворенных в океанах, вероятно, равно или очень немногим отличается по весу от того количества этих газов, которое сосредоточено в атмосфере. Углекислота океанов, по Крогу, в 30 раз, по крайней мере, превышает по весу углекислоту воздуха. Газы, находящиеся в газовых скоплениях и газовых сгущениях в твердых породах или образующие твердые растворы, несомненно, во много раз превышают по весу всю атмосферу. Количество, например, CO_2 в массивных породах, по Ласпейресу, раз в пять, если не больше, превышает количество CO_2 воздуха. Количество азота должно быть еще больше, судя по тем его массам, которые выделяются в газовых струях, источниках, вулканических извержениях. Только количество кислорода может быть в главной своей массе сосредоточено в атмосфере и растворе в воде океанов. К сожалению, за недостатком точных измерений мы здесь лишены возможности идти дальше этих общих заключений.

Земная атмосфера является наибольшим скоплением газов, непосредственно доступным нашему изучению, и с этой точки зрения она ставит перед нами любопытнейшие задачи, тесно связанные с основными представлениями о строении материи. Как мы знаем, состав окружающей нас атмосферы является почти постоянным в пределах точности наших измерений. Выражая этот вывод другими словами, мы можем сказать, что химические реакции, выделяющие в атмосферу ее составные части, имеют характер замкнутых круговых процессов. На этом я остановлюсь ниже, на конкретных примерах.

Однако такое постоянство состава отвечает лишь низшим слоям атмосферы. Свойства верхних слоев иные, и мы можем предвидеть их теоретически. Кинетическая теория газов, которая целиком приложима к объяснению природных газовых явлений, указывает нам на своеобразные изменения состава атмосферы, связанные с тем явлением, что атмосфера представляет огромное, по существу ничем не ограниченное, свободное скопление химически различных газов.

Во-первых, свойства верхней газовой оболочки земной атмосферы совершенно изменены благодаря ее разрежению. Разреженный холодный газ, который уже на 100 км от земной поверхности едва ли заключает более одной молекулы в 1 м^3 , приобретает новые свойства, резко отличающие его от обычного для нас газового вещества. По своим свойствам эти разреженные газовые пространства во многом напоминают среду наших безвоздушных трубок. По-видимому, слой такой разреженной материи, следующий за суточным движением Земли, совершенно незаметно переходит в не зависящую от Земли среду межпланетного пространства. И весьма возможно, что как газовая атмосфера нашей Земли, так и атмосферы других планет нахо-

дятся между собою в известном материальном равновесии и соприкосновении. Ирландский ученый Джонстон Стонэй давно указал на одно следствие кинетической теории газов, которое должно иметь место в этих областях. Отдельные частицы легких газов – водорода или гелия – могут достигать в них такой скорости движения, которая делает их не зависимыми от земного притяжения. Этим путем отдельные мельчайшие частицы могут непрерывно уходить из Земли в небесное пространство. В данный момент нам представляется это особенно важным по отношению к гелию, так как для него есть все данные предполагать постоянное возникновение его на земной поверхности вследствие разрушения тяжелых элементов. В течение бесконечного ряда веков процесс, идущий в высоких частях атмосферы, может приобрести для Земли трагическое значение, ибо этим путем уходит в небесные пространства строящее нашу планету вещество.

Нельзя, однако, отрицать, что в свою очередь на этих же пограничных высотах постоянно улавливаются земным тяготением другие мелкие атомы-странники, ушедшие из других, меньших небесных светил. Как везде в земных процессах, может быть, и здесь установилось в этом отношении известное равновесие, по крайней мере на некоторое время.

Но и те части атмосферы, которые остаются связанными с земной корой, должны химически меняться. В тесной связи с атомным весом составляющих ее частиц, с быстротой их движения, их диффузии в пространстве атмосфера должна химически расслаиваться. Эта мысль, которая мелькала у ученых начала XIX века, на наших глазах приобретает реальное значение. После открытия Тейссеран де Бором и Ассманном слоя воздуха с постоянной температурой целый ряд фактов заставляет склоняться к мнению, что выше 11–12 км в наших широтах лежит не принимающий участия в движениях нашей атмосферы – тропосферы – слой довольно постоянной температуры, меняющий свой состав в связи с законом Генри – Дальтона. Наблюдения и теоретические исчисления Дьюара, Гемфрейса, Джинса, Вегенера указывают, что в высоких слоях, выше 70 км, атмосфера состоит главным образом из водорода, и может быть, при дальнейшем удалении от земной поверхности она заменяется на высоте около 200 км каким-нибудь другим неизвестным газом, на существование которых указывает нам спектральное исследование газообразных небесных светил. Таким образом, разреженная и тем измененная атмосфера на высоте 80–100 км и по химическому составу отлична от обычного для нас воздуха. Но она генетически тесно с ним связана, ибо ее химическое расслоение является простым следствием газообразного состояния.

Как указано выше, значительно большее количество газов в земной коре сосредоточено не в атмосфере, а заключено в порах и пустотах твердых пород. Все осадочные и обломочные породы пронизаны газами, но газы, по-видимому, проникают в такие породы, которые кажутся нам на вид для них непроницаемыми.

Явления, которые здесь имеют место, разнородного характера. С одной стороны, мы имеем здесь дело с обычными чисто механическими *скоплениями* газов в пустых пространствах, хотя бы и мелких. Почти сто лет тому назад были уже найдены Брюстером и изучены Дэви такие микроскопические газовые выделения в порах минералов и горных пород. Эти механически уединенные от атмосферы скопления газов химически резко отличаются от газов

атмосферы: в них нет кислорода, господствуют N_2 , CO_2 , углеводороды и т.д. Никогда не встречались в земной коре большие скопления газов, полости, ими заполненные, не связанные с атмосферой. Это все мелкие, едва ли достигающие в немногих случаях кубических метров газовые поры. Они имеют значение своим количеством, так как редок минерал, где бы их не было; нет породы, от них свободной.

При все меньшем их размере мы имеем совершенно незаметный переход от таких газовых полостей к газовым растворам и окклюзиям.

Но все же мы должны отделить от этих скоплений *газовые окклюзии, сгущения*; в них газы тоже находятся в порах и пустотах, но удерживаются не замкнутыми стенками пор, а поверхностными силами, подчиняются мало изученной способности твердых и жидких тел удерживать газы в связанном состоянии, особенно резко в пористых и рыхлых массах, вопреки обычным газовым законам. Такие газы сгущаются на поверхности порошкообразного тела, хотя бы оно свободно охватывалось атмосферой. Мелкие поры, находящиеся в общении с атмосферой, не отдают в нее газы и почти не имеют с ней обмена, если только давление газов в них немного выше атмосферного. Огромное количество газов сосредоточено в таких порах и пустотах, сгущено на поверхности твердого вещества. Можно сказать, что ими пронизаны все породы земной коры, рыхлые вулканические туфы, значительная часть пород метаморфических и некоторые массивные. Окклюзия газов увеличивается, когда поры содержат жидкости – воду или нефть. Ее законы различны для разных газов и для разных температур. К сожалению, сложные равновесия, здесь существующие, совсем почти не изучены, так как здесь мы имеем дело с той областью химических равновесий, где могущественную роль играют мало изученные молекулярные поверхностные силы твердых и жидких тел. От газовых сгущений мы имеем также все переходы в газовые твердые растворы¹.

В природе газовые сгущения играют огромную роль, и газы, собранные в атмосфере, являются по сравнению с ними ничтожным придатком. Для того чтобы иметь понятие об их количестве, достаточно, например, вспомнить, что в Северо-Американских газовых областях путем бурения десятки лет берут колоссальные количества газов из таких сгущений. В год здесь добываются более 12 млн. м³ газа!

Проявлением существования в природе газовых скоплений и газовых сгущений служит для нас четвертый морфологический тип газовых образований земной коры – тип *газовых струй* или *вихрей*. Под этим именем надо понимать выделения свободных газов, идущие под давлением из земных глубин. С морфологической точки зрения, принимая во внимание исходные области земной коры, которые дают начало газовым струям, их можно разделить на три группы: *струи вулканические, тектонические и поверхностные*.

Вулканические струи являются результатом химических реакций, идущих при высокой температуре; очень вероятно, что они связаны с взрывами, кото-

¹ Частным проявлением газовых сгущений являются *газовые пенистые структуры*, точно так же в своем общении с атмосферой стесненные молекулярных свойств жидкостей. Пенистые структуры, наблюдаемые в природных жидкостях – в воде, нефти, магме, по-видимому, только в магме временами играют крупную роль в истории земной коры.

рые происходят при нагревании различных пород до определенной температуры взрыва. Вулканические струи действуют пароксизмами; они теснейшим образом связаны с вулканическими извержениями; но иногда они идут еще долго, спустя десятки тысяч лет после окончания извержений. В области третичных вулканов Италии, Оверни, Германии еще до сих пор продолжают местами выделения струй углекислоты как отдаленные отголоски извержений третичной эпохи, т. е. извержений, происходивших раньше образования человека. Количество очагов вулканических газовых струй равнозначно с количеством вулканов; в настоящий момент в земной коре оно не менее 450 (415 по Меркалли). В каждом очаге мы наблюдаем десятки и сотни струй. Нет ни одного геологического периода в истории Земли, когда бы эта сторона земной жизни совершенно замирала, но были эпохи, когда она проявлялась более и менее резко. Количество газовых продуктов таких струй подвержено сильным колебаниям, но в общем оно в сотни раз превышает по объему твердые и рыхлые продукты вулканического извержения и соизмеримо с ними по весу. Газы составляют самую характерную активную силу вулкана, обуславливающую все его морфологические проявления.

Тектонические газовые струи связаны с областями земной коры с нарушенным напластованием; они сосредоточены главным образом в областях, где процесс дробления земной коры продолжается; в этом легко убедиться, если нанести на карту области распространения тектонических газовых струй. Газы, которые выходят в таких струях, вовсе не являются газами, образовавшимися на месте или вблизи места выхода струи. В этом состоит их резкое морфологическое отличие от вулканических газовых струй. В тектонических струях выходят газы, собравшиеся в данном участке коры под влиянием постоянно идущих в земной коре изменений давления. Они нередко пришли сюда издалека и часто разного происхождения. Места земной коры, в которые под влиянием изменения давления отовсюду в течение тысячелетий собираются различные газы, можно назвать *газовыми областями*. В них сосредоточиваются газовые скопления и газовые сгущения, и лишь иногда они проявляются в виде газовых струй. Постепенно, в течение веков, давление газов этих областей, их упругость все более и более увеличиваются. При каких-нибудь случайностях происходит взрыв, иногда временный, – и тогда газовая струя быстро прекращается после выхода накопившихся газов, – иногда довольно длительный, иногда периодически повторяющийся.

Временный тип представляют *диатремы*, на которых не буду здесь останавливаться.

Тип периодически повторяющихся газовых струй представляют *грязевые сопки*. Грязевые сопки дают струи временами; обычно они связаны с выделениями газовых источников. Таким образом, хотя медленно, газ всегда в них выделяется. Количество газовых сопки не подвергалось исчислению. По моим предварительным подсчетам, количество их очагов достигает нескольких сот и, вероятно, превысит количество действующих вулканов. Известны огромные области сопочных отложений, где газы уже перестали выделяться.

Наконец, третий тип тектонических газовых струй представляют *струи постоянные*. Они очень распространены в природе и никем не исчислены. Но о их значении мы можем иметь представление по некоторым цифрам, ко-

торые получены для искусственных струй, созданных бурением в газовых областях. Таких струй в Северо-Американских Штатах в 1908 г. было в действии более 18 000. Без истощения и уменьшения газа некоторые из них делятся десятилетиями. Количество выделяемого газа различно, но доходит для отдельной струи до 83 000 м³ в сутки. Газ выходит под давлением в несколько атмосфер, с несомненностью до 25 атмосфер; даются числа и большие.

Отдельно должны быть поставлены *поверхностные газовые струи*, происходящие благодаря химическим реакциям коры выветривания, — наименее изученный и во многом загадочный тип газовых образований. Нередко при объяснении газовых струй, получающихся при бурении артезианских или нефтяных скважин, прибегают к этому типу объяснения скопления газов. Однако нельзя не отметить, что мы имеем в этом объяснении дело с гипотезой, близость которой к фактам весьма сомнительна. Несомненные случаи этого типа, например, газы каменноугольных копей, количественно никогда не могут быть сравниваемы с тектоническими газовыми струями. Однако известны богатые водородные струи, связанные с поверхностными слоями земной коры, с отложениями солей калия. Но для них как раз приходится искать необычное объяснение — в радиоактивных свойствах калия.

Последний тип скоплений свободных газов — *газовые испарения* — является типом незаметным; но, может быть, как раз его роль в химии земной коры самая большая. Мы видим эту незаметную форму газовых выделений в дыхании организмов, в испарении воды и других жидкостей. Медленные процессы разложения минералов постоянно сопровождаются выделением газовых компонентов. Наблюдая результаты этих процессов в природе — создание коры выветривания и коры метаморфизма, мы можем мысленно воссоздать всю их грандиозность. Но непосредственно наблюдать эти газовые испарения мы не можем. Выделяющиеся газы или сейчас же входят в новые соединения, или растворяются в природных жидкостях. Очень вероятно, что газовые испарения, связанные с процессами изменения минералов, являются исходным источником газовых скоплений и сгущений, собираются в газовых областях, и их проявлением главным образом служат тектонические газовые струи.

3

Эти типы свободных газовых выделений земной коры отнюдь не охватывают всех газов нашей планеты. Вероятно, гораздо большая их часть сосредоточена в *твердых и жидких растворах*. Характер газовых растворов во многом отличен от того, что мы наблюдаем для растворов жидкости или твердых тел в жидкостях или в твердых телах. Как уже указано, между газовым раствором в твердых телах и окклюзией в нем газов — газовыми сгущениями — есть все переходы. По-видимому, мы имеем огромную область аналогичных явлений в природе; из металлических природных соединений и силикатовых пород при нагревании их в безвоздушном пространстве, иногда даже при простом истирании, выделяются газы. Грамм породы дает иногда десятки кубических сантиметров газа. Однако толкование этих опытов, в последнее время предпринятых Институтом Карнеги в Америке, дающем возможность научно работать в условиях, недоступных для нас, русских ученых, очень затрудни-

тельно. Не исключена возможность образования большей части этих газов во время опыта благодаря выделению газообразных продуктов при разрушении соединений, разлагающихся на газообразные компоненты при температуре опыта, или благодаря кипению и испарению находившихся в твердой породе готовых соединений. Как известно, этим путем Брен объясняет процесс вулканических извержений.

Однако нельзя отрицать, что эти объяснения тоже возбуждают сомнения, ибо одновременно с газами, которые могут образоваться разложением химических соединений, выделяются при тех же условиях газы, как гелий и благородные газы, которые химических соединений не дают.

Как бы то ни было, вся литосфера является или вмещалищем таких газов, или может легко давать газовые компоненты в колоссальных количествах при обычных на Земле условиях.

Точно так же переполнены газами и природные жидкости. Принимая во внимание жидкую магму, может быть, окажется, что и количественно в них газов не меньше, чем в твердых породах литосферы.

Количество газов, растворенных в океане, огромно и соизмеримо по весу с атмосферой. Эти газы находятся в теснейшей связи с атмосферой и как бы составляют ее продолжение. В общем для газов океанов характерно, что их количество в нижних слоях не зависит от давления верхних слоев, а отвечает давлению на поверхности, т. е. газы получают океанами сверху. Не буду касаться больше газового обмена океанов ввиду тесной связи его с атмосферой; точно так же в полной зависимости от атмосферы – и в связи с биосферой – находятся газы озер, прудов, рек. В действительности, *с точки зрения газового режима, гидросфера является простым придатком земной атмосферы.*

Гораздо большее значение в этом режиме имеют *источники*, которые несомненно приносят часть газов из земных глубин и в этом отношении играют ту же роль, какую играют газовые струи. В источниках мы имеем явления, во многом аналогичные газовым струям. И здесь мы наблюдаем *источники вулканического характера*, тесно связанные с химическими реакциями, идущими при высокой температуре; гейзеры, соффионы и т. п. представляют характерные примеры этого типа. Другим типом являются источники *поверхностного характера* и, наконец, источники *тектонические*. Для нас наибольший интерес имеют сейчас образования этого последнего рода, так как именно они связаны с приносом газов из недр земли на земную поверхность. Огромное количество источников горячих, с так называемой ювенильной водой, относится к источникам тектоническим. Можно даже выделить здесь по отношению к режиму газов те же типы тектонических источников, какие мы нашли в газовых струях: временные, быстро иссякающие газами, периодические, более и менее богатые газами, и постоянные. Но не буду останавливаться на этих частностях классификации.

Газовые источники нередко выделяют газы при выходе на земную поверхность в свободном состоянии, так как они насыщены газами при больших давлениях в местах своего начала; поэтому такие источники как бы дают переходы в газовые струи.

Однако было бы ошибочным соединять их в один класс с газовыми струями, так как такие газовые источники имеют в растворе состав газов, отличный от состава газов атмосферы, и вследствие этого они в отличие от газовых

струй жадно поглощают газы атмосферы в местах своего выхода, образуя как бы вихри входящего в них воздуха. Главным образом это относится к кислороду, так как газовые источники обыкновенно лишены кислорода. Лишенная кислорода вода их немедленно захватывает его в воздухе. Но то же самое имеет место нередко по отношению к азоту или углекислоте.

4

От морфологии природных газов перейдем к их *химическому составу*.

По составу природные газы распадаются на три большие группы: 1) газы земной поверхности; 2) газы, связанные с высокой температурой; 3) газы, проникающие в земную кору.

Мы оставим в стороне первую из них, связанную исключительно с поверхностными испарениями, поверхностными струями и нижними слоями атмосферы, так как эти газы не играют никакой особой роли в истории земной коры. Помимо обычных газов атмосферы, это будут разнообразные продукты человеческой техники или жизнедеятельности организмов, запахи животных и растительных организмов, летучие продукты сложных процессов в горах, фабриках, заводах и т.д.

Другую группу составляют газы, образующиеся при высокой температуре – в *вулканических* процессах: газы вулканов, газовые испарения лав, вулканических газовых струй. Мы должны допустить аналогичные процессы в глубоких частях земной коры, в области пород плутонических.

Состав этих летучих газовых выделений меняется при разных температурах и известен нам в очень слабой степени. Несомненно, мы имеем здесь дело с многими десятками, если даже не сотнями, химических соединений, так как в твердых продуктах вулканов, в образовавшихся из них возгонах, нам известно в настоящее время более сорока химических элементов. Едва ли при относительно невысокой температуре вулканических взрывов, в сложной, переполненной разнообразными химическими элементами среде мы имеем все эти элементы в свободном состоянии. Несомненно, некоторые из них так находятся – He, H, N, Ar, O, S, Se, Cl, Te...; но другие являются в виде различных хлористых (например, Fe, Cu, Pb, K, Na, Am....), фтористых (Ca, Am, Si...), сернистых (H, As, Sb...), кислородных (C, S, H, B...), азотистых (Fe, Ti, H...), углеродистых (H, O...) тел.

Огромное большинство этих газов не может сохраниться в газообразном состоянии при температурных условиях земной поверхности и земной коры. Они быстро сгущаются. Есть, однако, такие, которые остаются в газообразном состоянии и по охлаждении и могут путем вулканических процессов попадать в атмосферу или собираться в газовых областях. Таковы, H, He, O, N, Ar, Cl, HCl, SiF₄, HF, H₂S, CO, CO₂, SO₂, SO₃, H₂O, CSO, CH₄, C_nH_m... Лишь часть их сохраняется в конце концов в газообразном состоянии: большая часть переходит в новые твердые или жидкие продукты.

Гораздо важнее с точки зрения газового обмена земной коры те газы, которые находятся в газообразном состоянии в термодинамических условиях земной коры, проникают ее всю. Они проявляются нам в атмосфере, тектонических газовых струях и тектонических источниках. С их помощью окклюдируемые газы газовых областей попадают в атмосферу.

Газы этого, третьего химического типа могут быть сведены на две большие группы химически различных природных газов: 1) газы атмосферы и 2) газы тектонических газовых струй и газовых источников.

Теоретически, в атмосфере должны были бы находиться все газообразные тела, которые попадают на земную поверхность и на ней могут существовать в газообразном состоянии. Однако некоторые из них очень быстро изменяются в атмосфере, не сохраняются в ней – переходят в другие соединения или как гелий, куда-то из нее уходят.

В атмосфере, считая и ничтожные, но *постоянно* в ней находящиеся составные части, мы наблюдаем следующие газы:

N, O, Ar, H₂O, CO₂, Kr, Xe, Ne, He, H, окислы азота,
может быть NH₃, C_nH_m, (CH₄?), CSO.

Газы газовых струй тектонического характера и аналогичных им газовых источников несколько более разнообразны: N, O, Ar, H₂O, CO₂, Kr, Xe, Ne, He, H, CO, H₂S, CH₄, C₂H₄, C_nH_m – в меньшем количестве, но в них наблюдаются NH₃, CSO, B₂O₃ (?), может быть также PH₃, SO₂. Между этими двумя группами газов гораздо более важна разница количественная, чем качественная.

В атмосфере только первые пять газов наблюдаются в относительно значительных количествах; в ней всегда преобладает N, составляющий, как известно, почти ¾ веса атмосферы, кислород дает около 23%, Ar – около 1,1%, водяной пар в самых влажных местностях – до 2%, CO₂ – до 0,03%. Количества всех остальных исчисляются в десятитысячных, сотысячных и меньших долях процента. Только благодаря точности химического анализа можем мы знать кое-что об этих ничтожных примесях. Можно сказать, что мы имеем на земле *азотную* или, пожалуй, *азотнокислородную* атмосферу.

Совершенно иным представляется нам состав тектонических газовых струй и газовых источников. Их можно подразделить на классы в зависимости от господствующих газов. До сих пор наблюдались следующие классы газовых струй: 1) *азотные газовые струи*, в которых господствует азот; 2) *углекислые газовые струи* с преобладанием CO₂; 3) *метановые газовые струи* с преобладанием CH₄ и 4) *водородные газовые струи*, кажется наиболее редкие, с преобладанием H₂. Вероятно, мы должны допустить, что в более глубоких слоях земной коры существуют еще газовые струи пятого типа – *водяные газовые струи* с преобладанием H₂O, которые на земной поверхности превращаются в некоторые типы горячих источников, богатых газами и бедных растворенными телами.

Но, оставляя их в стороне и обращаясь только к несомненно наблюдавшимся четырем типам, нельзя не обратить внимания на одну, чрезвычайно характерную их особенность. В тех случаях, когда анализ делается достаточно точно и осторожно, в огромном большинстве случаев, если не всегда, мы имеем в них дело с преобладанием одного какого-нибудь газа над остальными. Получается впечатление, как будто бы газы газовых струй уже в земной коре перегнаны. Можно сделать два предположения о причине этого странного явления, связанного, очевидно, с характером газовых сгущений тех областей земной коры, откуда достигают к нам газовые струи.

Во-первых, может быть, газы достигают к ним *издалека* и таким образом действительно группируются в участках разного химического состава, в

химически различных газовых областях в зависимости от своего молекулярного веса. Во-вторых, возможно, что они являются компонентами разных химических процессов или одного химического процесса, дающего во времени разные газовые компоненты.

Решить, с какими из этих объяснений мы имеем дело, сейчас нельзя, но все же нельзя не указать еще на одну особенность, скорее склоняющую чашку весов к химическому объяснению. Мы имеем различные газовые струи рядом в одной местности, иногда даже в одной глубине. Например, недавно в Самарской губ. вблизи метановых газовых струй встретились струи углекислоты, если верны предварительные указания состава этих газовых струй. Аналогичные явления известны в Канзасе и т. д.

Дальнейшие исследования выяснят нам это явление.

5

Обратимся теперь к *истории природных газов* в наиболее важной для газового обмена группе тектонических газовых струй и газовых источников. Она нам известна лишь в очень общих чертах. Прежде всего необходимо отметить, что все эти газы попадают к нам из самых глубоких, доступных нашему изучению, участков земной коры. Как известно, мы не имеем никаких указаний на химические реакции земных глубин. Изучаемые в минералогии химические процессы целиком сосредоточены в верхней пленке Земли, в небольшой ее коре, едва ли превышающей 20–30 км, не идут глубже $\frac{1}{300}$ или $\frac{1}{400}$ земного радиуса. Из глубоких частей этой коры проникают на земную поверхность и тектонические газовые струи, и газовые источники.

Важно также отметить как довольно ясное следствие морфологического характера тектонических струй что: 1) разные струи – N, H, CH₄ и CO₂ – *одинаково* выходят из слоев сравнительно равнозначной глубины; 2) так же мало, как всей CO₂, можно приписывать происхождение, связанное с биохимическими процессами Земли или всему N газовых струй связь с азотом атмосферы, так же мало можно приписывать и всему CH₄ связь с биохимическими процессами. Все эти газы являются отражением гораздо более мощных и глубинных химических процессов нашей планеты.

Есть даже указания, которые как будто заставляют думать, что мы имеем в них дело с продуктами наибольших нам доступных глубин, и может быть, газы являются телами, с помощью которых можно более точно, чем путем космогонических теорий или аналогий с метеоритами, дойти до представления о химии нашей планеты, а не только одной ее поверхностной пленки, как это мы делаем до сих пор, изучить химию земного шара глубже его коры.

Дело в том, что в истории всех без исключения минеральных тел на земной поверхности мы имеем ясно выраженный *круговой процесс* их образования. Проследивая историю любого минерала в земной коре, мы так или иначе приходим к замкнутому циклу: при нормальной смене физических условий – после ряда перипетий – данное тело придет вновь в прежнее состояние. Особенно резко это сказывается, когда станем изучать земную химию отдельных химических элементов. Мы можем найти для них немногочисленные первичные соединения, путем изменения которых образуются все разнообраз-

разные минералы, заключающие данный химический элемент, и в которые превращаются вновь эти соединения при дальнейшем течении времени.

Такой циклический процесс может происходить только до тех пор, пока существует поддерживающая его внешняя энергия. Эту внешнюю энергию получают минералы на земной поверхности, в виде ли солнечной энергии, привходящей в нашу планету, или той ее части, которая собрана и превращена в удобную для химической работы форму в живой материи.

Сразу бросается в глаза, что все газы, характерные для газовых струй, являются первичными минералами для данных элементов, причем генезис их в земных глубинах не может быть объяснен химическими реакциями, какие нам известны на земной поверхности. Мы наталкиваемся в них или на огромный, не вполне ясный, за исключением CO_2 , дефект в наших фактических знаниях, или в газах мы видим указатели на какие-то процессы глубже земной коры. Решить, с какой из этих двух возможностей мы имеем дело, нельзя сейчас с достаточной достоверностью.

История этих газов в этом отношении отличается от газов морфологически иных, например кислорода.

6

Кислород аналогично другим минералам земной коры в своей истории приводит к циклическому процессу. Он в свободном состоянии составляет по весу ничтожную часть кислорода земной коры – едва ли одну миллионную долю. Остальной кислород входит в соединения, строящие нашу земную кору, половину веса которой он составляет.

Нахождение его в вулканических и тектонических струях возбуждает сомнения, и во всяком случае он не играет в них видной роли. Главная его масса находится в атмосфере и гидросфере. Всякая вода, находящаяся в соприкосновении с атмосферой, поглощает из нее кислород в большем количестве, чем азот. Поэтому всякая вода обогащена кислородом по сравнению с воздухом; всякий дождь обедняет атмосферу кислородом, и в то же время природная вода, более богатая свободным кислородом, чем воздух, является всегда окислителем. Такую роль играет вадозная вода, – если не вся, то значительная ее часть. Значительная часть окислительных процессов земной поверхности происходит при помощи этого растворенного в воде кислорода.

Кислород на земной поверхности постоянно поглощается организмами; однако, как заметили уже в 1841 г. Ж. Дюма и Ж. Буссенго, здесь установилось известное равновесие: количество кислорода, необходимого организмам, остается почти или совершенно неизменным: сколько его поглощается организмами – животными и растительными – для жизни, столько же его вновь выделяется при свете зелеными хлорофиллоносными растениями. Этот процесс постоянно регулируется большим или меньшим развитием живой материи, несущей хлорофилловые аппараты или их лишенной. Таким образом, известное равновесие количественно устанавливается между животными и растениями, большую часть которых составляют хлорофиллоносные организмы. Когда в какой-нибудь среде будет недостаток кислорода и в то же время в нее не проникают лучи света, в ней замирает жизнь. Стоит появиться лучам света, начинают развиваться хлорофиллоносные организмы, и на

их основе в обогащенной кислородом среде развиваются организмы животные. В этом отношении природа дает нам изящные опыты: во всяком пруде и замкнутом озере развивается максимальное количество организмов, ночью они почти нацело поглощают кислород, днем или даже лунной ночью этот кислород вновь выделяется работой хлорофилла. На поверхности моря, где развивается богатый хлорофиллом планктон, нередко получается слой воды, пересыщенный кислородом, выделенным деятельностью организмов.

В общем, при известном установившемся постоянстве в количестве живого вещества, количество кислорода, им потребного, вероятно, постоянно и неизменно; во всяком случае, сами организмы регулируют его изменением темпа и характера своего размножения.

Кроме биохимических процессов, часть кислорода атмосферы соединяется с азотом под влиянием электрических разрядов. Другая, гораздо большая его часть, идет на разнообразнейшие изменения минералов, процессы выветривания, *на реакции окисления*. Несомненно, в земной коре эти реакции идут в масштабе, при сравнении с которым бледнеют все биохимические процессы земной коры, какую бы важную роль организмам в поверхностной пленке Земли мы ни придавали. Они идут всюду: окисляется тонкая пыль, носящаяся в воздухе, и еще больше та, которая во взмученном состоянии находится в природной воде, в частности в воде океанов: окисляются все твердые продукты поверхностной оболочки литосферы. Целый ряд химических элементов *на земной поверхности* дает химические соединения, отвечающие максимальному количеству кислорода, который может входить в эти тела; соединения их с другими элементами здесь распадаются и переходят в кислородные соединения. Такими элементами, *поглотителями кислорода*, будут 22 следующих: Fe, C, As, V, Sb, Cu, Hg, Zn, Br, Cd, Mn, Mo, S, Se, Ni, N, Co, Pb, Te, Bi, H, J.

Несомненно, часть этих элементов очень редка и едва ли играет заметную роль в истории земной коры, но зато другая играет в ней огромную роль. Достаточно заметить, что все сульфаты получили кислород из атмосферы, почти все соединения окиси железа земной поверхности получили из нее третью его часть. Уже Эбельмен заметил, что одни эти последние тела, находящиеся в осадочных породах, поглотили количество кислорода, равное или большее всему кислороду атмосферы. По новым исчислениям Смита, кислород окисных соединений железа, образовавшихся из закисных в метаморфических и осадочных породах, составляет не менее 68% кислорода атмосферы.

Колоссальные количества кислорода, фиксированного поверхностными верхними слоями земной коры, вызвали предположения о постепенном обеднении этим путем атмосферы свободным кислородом.

Однако это не так; в более глубоких слоях земной коры – в областях метаморфической или магматической – целый ряд химических элементов не дает соединений с кислородом при термодинамических условиях этих слоев или, если дает, то соединения, кислородом бедные. Так, для железа в этих слоях характерны соединения закиси, марганец никогда не дает в них соединений двуокиси, и т.д. Можно составить список этих элементов, и мы увидим, что это будут как раз те же самые 22 элемента, которые на земной поверхности поглощают кислород. *Поглотители кислорода в коре выветривания являются его источником в области метаморфизма.*

Мы имеем здесь, таким образом, ярко выраженный *круговой процесс* – исходные и конечные продукты одни и те же.

Никаких затруднений в этом отношении кислород не представляет. Процесс тесно связан с нагреванием Земли Солнцем и его лучистой энергией. Как мы знаем, та же энергия в значительной мере поддерживает и геологические процессы, вызывающие вертикальные перемещения природных химических соединений из одной термодинамической области земной коры в другую.

7

Обратимся теперь к *азоту*. Как известно, азот в общем составе земной коры составляет незначительную часть; по весу он измеряется дробями процента – 0,04%. Значительная часть его собирается в газообразном состоянии. Он господствует в атмосфере; немногим меньше его в газах, растворенных в океанах. Заметные количества его выделяются во время вулканических извержений; он входит в постоянной примеси временами до 20%, в состав газов сопочных извержений, струй углекислых и метановых. Наконец, всюду на земном шаре рассеяны азотные струи; среди грязевых сопки есть сопки, выделяющие главным образом почти чистый азот (например, некоторые сопки Сицилии), огромные количества азота выделяются в газовых источниках, в них азот является господствующим газом. Несомненно, количество газовых азотных струй должно достигать тысяч, может быть, десятков тысяч. Еще больше выделяется азота газовыми источниками и всякими артезианскими водами: здесь мы имеем дело с сотнями тысяч выделений в земной коре, так как уже в одних Соединенных Штатах отмечено более 10 тыс. минеральных источников, а всякий такой источник содержит в растворе азот, а не кислород. Брен и другие серьезно ставили вопрос об обогащении азотом атмосферы даже из вулканических струй, но количество азота такого происхождения меркнет перед тектоническими азотными струями и источниками.

Таким образом, постоянно разными путями на земную поверхность идут огромные количества азота из земной коры. Этот процесс продолжается века и тысячелетия, миллионы лет.

Куда азот девается и что с ним дальше делается?

Мы знаем в природе два разных типа процессов, связывающих газообразный азот. С одной стороны, азот входит в химические соединения – аммиачного и кислородного типа, с другой – в биохимические процессы. На земной поверхности господствуют эти последние, и мы знаем, какие оригинальные, своеобразные соединения азота строит живое вещество.

Можно было бы думать поэтому, что этот постоянный приток азота идет на биохимические процессы, и живое вещество представляет из себя тот аппарат, которым земная поверхность постоянно фиксирует азот, притекающий из земных недр. Этим путем она не дает возможности нарушаться из века установившемуся химическому равновесию земной атмосферы. Количество живого вещества как бы растет.

Однако это не так, ибо органическому миру притока азота недостаточно. Он не только фиксирует свободный азот, но и денитрифицирует азотистые природные соединения, превращает их в свободный азот. Мы видим здесь повторение того цикла, который наблюдается по отношению к кислороду, но

цикл этот гораздо уже; роль хлорофиллоносных растений здесь играют денитрифицирующие бактерии, а роль организмов, лишенных хлорофилла, — разнообразные низшие аэробные и анаэробные растительные организмы, способные фиксировать свободный азот.

И те, и другие организмы облекают весь земной шар. Они кишат в планктоне, почве, речных, морских водах. Между их количеством быстро устанавливается равновесие, аналогичное отношению, существующему между количествами растительных и животных организмов. Оно выяснено за последнее время изучением жизни океанов.

Организмы имеют определенный запас азота, за его утилизацию идет борьба за существование, и не видно влияния постоянного нового его прихода.

Нельзя думать, чтобы каким-нибудь иным путем азот собирался в земной коре, ибо нигде нет богатых отложений азотных соединений. Сохранившиеся при каких-то особых условиях отложения селитры Южной Америки являются ничтожным и неважным исключительным случаем не только по сравнению с азотными соединениями, входящими в состав земной коры, но и с азотом живой материи.

Если от биохимических процессов мы обратимся к другому типу связывания азота, чисто химического характера, — образованию из свободного азота аммиака и окислов азота (путем ли действия электрических разрядов в присутствии H_2O и N воздуха или чисто химическими реакциями, идущими, например, в почвах), то и здесь увидим, что эти реакции принадлежат к циклическому процессу. Ибо одновременно существуют обратные, чисто химические, не биологические реакции, переводящие на земной же поверхности эти соединения азота вновь в свободный азот. Таким образом, и этим путем возвращаемся к нашей дилемме: накапливается ли свободный азот в атмосфере, постоянно приносимый в нее газовыми струями, газовыми источниками, вулканическими извержениями, сопочными выбросами? И если накапливается, то из каких соединений земной коры он все время получается? Где та лаборатория в природе, которая переводит вновь этот азот в первичные тела, разложением которых этот азот получается?

Нельзя сейчас дать точные ответы на эти вопросы, но можно поставить задачи, ожидающие в этой области разрешения. Несомненно, мы не видим никакого изменения в составе атмосферы; не только не видим его, но у нас и нет никаких твердых указаний на ее изменение в геологические периоды.

Исходя из этого положения, можно сделать два различных заключения:

- 1) азот входит в неизвестные еще нам соединения в пределах земной коры и
- 2) азот выходит из неизвестных недр земного шара и в них уходит.

Гипотезы первого рода были высказаны в последнее время. Готье и Брен принимают необходимым допустить в обычных массивных и вулканических породах нахождение неизвестных и неуловимых пока азотистых соединений металлов и кремния. Азотистый кремний получил даже название *мариньяки*-та, но это не сделало его более достоверным.

Возможно, однако, и иное предположение, отличное от гипотезы Готье — Брена: можно предположить нахождение азота в алюмосиликатах в виде изоморфной подмеси *аммонийных соединений алюмосиликатов*, ибо тела этого рода действительно иногда наблюдаются в коре выветривания и количест-

венные анализы алюмосиликатов и силикатов производятся в условиях, в которых аммоний не улавливается анализом и теряется, если он есть. Принадлежность его к изоморфному ряду калия при термодинамических условиях земной коры несомненна.

Возможна, однако, гипотеза и совсем другого рода: свободный азот является минералом не земной коры, но земных недр. О химических реакциях, в них происходящих, как я уже сказал, мы не имеем никаких представлений. А потому мы ничего не знаем и о химических соединениях, какие мог бы в них дать азот. Вполне возможно, что азот вообще не дает никаких соединений в земной глубине и находится в ней в свободном состоянии, аналогично тому, как это приходится допускать для его благородных спутников, для аргона, неона, ксенона, криптона, выходящих вместе с ним в вулканических извержениях, газовых струях, газовых источниках и не отвечающих при этом тем числовым соотношениям, какие существуют между ними в свободной атмосфере нашей планеты. Аналогичные идеи для благородных газов и азота были высказаны Мурё. Свободный газообразный азот может проникать в земную кору из земных глубин ниже той оболочки, какая выясняется нам из сейсмических наблюдений, и затем медленно диффундировать в нее *обратно*, поддерживая этим наблюдаемое в земной коре равновесие.

Решить вопрос может только точное научное наблюдение, констатирование существования или отсутствия азотистых тел или аммониевых соединений в обычных породах земной коры и наблюдение над взаимной связью азота и его благородных газообразных спутников. Сейчас имеют право на существование обе гипотезы. Но пока что и теперь история азота не схожа с историей других минералов.

8

Вместе с азотом постоянно поднимаются на солнечный свет не только благородные газы; на земную поверхность постоянно привходят водород, метан и его спутники, углекислота. Для метана и водорода мы опять станем перед той же дилеммой или большого пропуска в области известных нам фактов их истории, или выхода этих тел из пределов земной коры, с какой мы только что встретились для азота. Для углекислоты можно свести явление к круговому процессу, так как углекислота дает первичные соединения из группы карбонатов и алюмосиликатов.

За недостатком времени вкратце остановлюсь только на *водороде*.

Водород постоянно образуется в земной коре. Огромные количества его выделяются во время вулканических извержений, он входит, как постоянная составная часть в состав тектонических газовых струй, иногда тектонических газовых источников. Но, кроме этого, водород образуется и биохимическими процессами: он выделяется при разложении органических веществ, испускается в почвах или на земной поверхности разными низшими организмами, бактериями. Несмотря на всю незначительность подобного процесса, это медленное испарение водорода с земной поверхности могло бы иметь значение с течением времени благодаря особым свойствам водорода, его исключительной легкости. Но и здесь запас водорода, связанного с организма-

ми, фиксирован. И здесь мы наблюдаем циклический процесс – третий, еще более узкий цикл, чем для О и N.

Живая материя содержит не только организмы, выделяющие свободный водород из его соединений. Недавно открыты организмы – *Hydrogenomonas* и другие, живущие во влажных почвах, поглощающие свободный водород, употребляющие его на постройку живых тканей и не допускающие, таким образом, ухода его с земной поверхности. Не говоря уже о том, что употребление водорода как питательного вещества при его исключительной энергии является одной из высших форм утилизации химической энергии, роль этих низших организмов огромна, так как они фиксируют ту составную часть, которая может уйти из земного притяжения, привести к диссоциации нашей планеты в продолжение веков течения земных процессов, которым несть числа!

Так или иначе, водород все же найден в земной атмосфере как ничтожный, но постоянный ее спутник. Он уходит из нее вверх, и если нет фиксирующих его процессов, может, скрывшись из тропосферы и поднявшись на большие высоты, образовывать там легкую верхнюю атмосферу, выше 70 км от земной коры, на вероятное существование которой я уже указывал. Из высот этой атмосферы отдельные атомы водорода могут уходить в небесное пространство, и с другой стороны, другая их часть, может быть чуждая Земле, может входить к нам назад.

История водорода как бы рисует нам обратную картину того, что мы имеем для азота: водород уходит из земной коры вверх и переходит в другие области нашей планеты, не имеющие с земной корой правильного общения, азот уходит из нее вниз, также в чуждое земной коре земное недро.

Так это или нет, покажет только будущее.

Заканчивая свое сообщение, мне хочется еще раз подчеркнуть значение, которое имеют реакции газов, газовый обмен в истории земной коры. Газы не только охватывают всю химию земной коры; при их изучении для каждого газа родятся новые вопросы, требующие разрешения. Так, для метана мы приходим к ряду загадок. Или нам его природные соединения еще неизвестны, или он испаряется из земных недр и обогащает углеродом наружную пленку земной коры. Еще темнее история гелия и благородных газов. Гелий, подобно водороду, может быть, уходит из земного притяжения и уносит в небесное пространство саморазрушающуюся частичку нашей Земли. Тяжелый криптон непонятным образом открывается на самых больших высотах земной атмосферы. Свободный хлор выделяется из всех вулканов, и его химическая энергия дает начало едва затронутым научной работой соединениям...

На каждом шагу мы стоим перед загадками. Чем больше загадок, тем интенсивнее должна быть работа. Работники должны найтись. Для русских ученых здесь огромное поле работы, ибо газы, выходящие из земных глубин, в пределах России совсем не изучены. А между тем это исследование имеет не только один научный интерес. Природный газ есть могучий источник энергии, и эта энергия у нас в России или не тронута, или безумно растрачивается даром и без пользы. Она может быть разумно использована только тогда, когда будет научно изучена.

СЕРОВОДОРОД В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Природа, 1915, № 7–8, ст. 941–958

Газы земной коры до последнего времени не обращали на себя достаточно внимания в метеорологии, минералогии и в геологии. Только обычные газообразные тела нижних слоев атмосферы – кислород, азот, вода, углекислота – составляли исключение. Но и они исследовались гл[авным] обр[азом] не с точки зрения их значения в химических процессах земной коры. В последнее время, несомненно, наблюдается в этом отношении значительное изменение. С одной стороны, замечательные работы **Муре** и его учеников над распространением в земной коре благородных газов и поднимаемые этими исследованиями важнейшие задачи, связанные с далеким догеологическим прошлым нашей планеты, с другой, работы **Брена** и Геофизического института Карнеги в Вашингтоне (**Дэя** и др.) над вулканическими газами выдвинули изучение земных газов на очередь дня. К тому же сейчас должны обратить на себя внимание натуралистов новые представления о строении высоких слоев нашей атмосферы в связи с преобладанием в них легких газов, главным образом водорода, т.к. они совершенно меняют наши идеи о ходе многих обычных процессов на поверхности и в недрах нашей планеты.

Сейчас ясно, что все газы нашей планеты играют огромную роль в ее истории и без них не могут быть поняты ее химические реакции. Чрезвычайно характерной чертой газов является их легкая подвижность и их энергичное участие в химических процессах в тех случаях, когда газы способны давать соединения в физико-химических условиях земных реакций. Эта способность к химическому соединению еще более увеличивается тогда, когда газ растворяется в жидкостях или проникает адсорбционные системы. В этих случаях газы, легко способные к химическим изменениям, быстро меняются и переходят в тела, в которых иногда очень нелегко найти первоисточник их генезиса.

Уже по одному этому наше представление о количестве газов и их значении будет превышать те числа, какие получаются при исчислении их весового количества в земной коре. Ничтожные в процентном составе следы газа могут иметь огромное значение, т[ак] к[ак] полученные их оборотом продукты могут составлять уже не следы, но проценты по весу в земной коре. Газы представляют в природном хозяйстве небольшой капитал, который оборачивается в год тысячи раз.

Значение газов не определяется их весовыми процентами еще и потому, что газы занимают огромные объемы и потому распространяются на значительные массы вещества; поэтому чрезвычайно обычно, что газ, находящийся в каком-нибудь месте земной коры, через некоторое ничтожное время может быть открыт на расстоянии сотен от него километров. Предел такому его распространению ставится только отношением между скоростью его диффузии и быстротой его химического изменения. Эта способность проявляется чрезвычайно резко, когда мы имеем дело с растворами или абсорбциями газа в жидкой или твердой среде. Выделяющийся из такой среды газ занимает сразу объемы, во много раз превышающие объем жидкости или твердого тела, в котором он находился. Так, из одного объема воды, насыщенной сероводо-

родом, его может выделиться больше, чем четыре объема, и он очень быстро распространяется на значительное пространство.

К числу химически чрезвычайно активных газов земной коры принадлежит и сероводород. Уже поэтому он должен в ней играть гораздо большую роль, чем та, которая рисуется нам теми ничтожными долями процента, в виде которых он в ней наблюдается.

В земной коре, доступной нашему изучению, количество всех сернистых соединений, лишенных кислорода, в максимальном пределе достигает 0,15–0,2%¹. Сероводород составляет их небольшую часть. Из 0,2–0,15% сернистых металлов, несомненно, большинство когда-либо в своей истории прошло через H_2S ; но, очевидно, это было в разное время. Этот факт несомненно имеет значение для истории H_2S , но не увеличивает его количества. Другая часть H_2S независима от сернистых металлов, связана с распадением и образованием других соединений серы: алюмосиликатов, сульфатов, вещества организмов, нефтей; но она в общем является ничтожной частью всего сероводорода, ибо количество алюмосиликатов и нефтей, заключающих серу, ничтожно в общей массе земной коры. Это видно уже из того, что все сульфаты дают по **Кларку** 0,02–0,3% серы осадочных пород, а сами осадочные породы являются небольшим привеском в земной коре (в массивных породах их нет); с другой стороны, углерод в земной коре составляет не больше 0,2% ее веса, причем нефть и живое вещество являются небольшой его долей. Таким образом, нельзя сомневаться, что H_2S составляет во всяком случае очень небольшую долю (0,1%) земной коры – его значительно меньше, чем сернистых металлов.

Сероводород имеет в земной коре разную форму нахождения и различное происхождение. Во-первых, он находится временами кое-где в жидком состоянии и, во-вторых, в газообразном. Это последнее состояние является для него наиболее обычным, тогда как жидкий сероводород находится в немногих местах земной поверхности благодаря тому, что H_2S легко сжимается в жидкость при невысоких температурах.

Так, при температуре в 11,1° он сжимается в жидкость при давлении ниже 15 атмосфер, при 3° С – при давлении около 6¹/₂ атмосфер. Такое давление не представляет ничего необычного в мелких порах, напр[имер], в кварцах некоторых жильных местностей.

Главная масса сероводорода несомненно находится в газообразном состоянии, причем можно отличать следующие формы его нахождения: 1) выделения в *струях*, 2) в форме *испарений*, 3) в мелких *порах* и тонких газовых *пленках* и, наконец, 4) нахождение в *растворах* в природных жидкостях, гл[авным] обр[азом] в воде и нефти. Очень возможно, что сероводород входит и в коллоидальные системы, образующиеся на земной поверхности, например, проникает некоторые из образований земной поверхности в торфах, грязях, осадках, вроде бережина.

Эти формы нахождения сероводорода отнюдь не связаны с определенной формой его генезиса. Как для всех жидких или газообразных продуктов зем-

¹ См. В. Вернадский. Опыт описат[ельной] минералогии. II. П. 1915. 24–25. Всюду в дальнейшем ссылки на литературу не делаются. Она сведена в моем «Опыте минералогии», в главе о сероводороде – см. II. 41 сл.

ной коры, мы наблюдаем и для сероводорода нахождение в одних и тех же формах сероводорода самого различного происхождения, ибо при подвижности жидкой и газообразной материи формы ее нахождения гораздо менее связаны с происхождением составляющего ее вещества, чем формы минералов твердых. С этой точки зрения почти что во всяком природном жидком или газообразном теле мы имеем дело с генетически разнородной смесью. В воде или нефти частицы их имеют разную историю и соединились вместе лишь благодаря общим свойствам жидкости. Это еще более резко выражено для газообразных тел, и мы должны всегда принимать во внимание такую разнородность скопления сероводорода, когда мы имеем дело с каким-нибудь природным его нахождением. Но все же обычно возможно выяснить происхождение большего количества H_2S , находящегося в данном месте, а в случаях дробных его нахождений – при испарениях или в порах, мы можем судить и о генезисе почти что всего сероводорода.

Прежде чем перейти к рассмотрению форм нахождения H_2S в земной коре, удобно остановиться на отношении его к другим соединениям серы в природе.

Все соединения серы в природе могут быть разбиты генетически на две большие группы:

1) соединения *вторичные*, т.е. на такие, для которых мы можем найти первоначальное, исходное природное соединение серы же, и

2) соединения *первичные*, форма нахождения которых при наших современных знаниях никак не может быть сведена к другим соединениям серы.

Огромная часть природных соединений серы является в этом смысле вторичной; напр[имер], все те ее соединения, которые встречаются только в коре выветривания. Так, вторичны серная кислота, ангидриды серы и сульфаты. Огромная часть сернистых соединений, как производных сероводорода, так и более сложных минералов типа серного колчедана, также являются вторичными соединениями; наконец, к вторичным соединениям приходится отнести и часть более сложных соединений, заключающих серу, богатых мышьяком или сурьмой и не помещающихся в рамки производных сероводорода. Всегда вторична самородная сера.

Только небольшая часть минералов, заключающих серу, несомненно является первичной, причем число их уменьшается по мере нашего изучения.

Таковыми телами, казалось бы, могли быть: SO_2 , SO_3 , бариты, H_2S , серные производные маберита и других нефтей, сернистые металлы, связанные с жилами или массивными породами, такие же многосернистые соединения, серные производные теллуристых тел, серу содержащие алюмосиликаты, такие же производные арсинов и стибинов, некоторые асфальты¹. Очевидно, среди них есть такие тела, которые могут быть сразу оставлены без рассмотрения, если мы имеем в виду не изучение частных, а выяснение главных черт истории серы в земной коре, т[ак] к[ак] эти минералы встречаются в ничтожных количествах. Таковы теллуристые соединения серы, производные арсинов и стибинов, асфальты, мабериты и другие нефти, бариты. Из остальных первичными могут быть только следующие:

¹ Я оставляю гипотетические сульфoалюминиевые и сульфoкремневые тела, которые никто не видел, и такие редкости, к тому же вторичные, какими являются сульфoкисы.

H_2S
 SO_2, SO_3
сернистые металлы
полисернистые металлы
алюмосиликаты.

Из этой группы, несомненно, должны быть исключены ангидриды серы. Едва ли можно сомневаться, что там, где они встречаются в возможном первичном нахождении, они *всегда вторичны*. Именно такой парагенезис они имеют в вулканических областях или в сольфатарах, где они образуются окислением H_2S . Ибо никаких их следов мы не видим в более глубоких слоях земной коры. Единственное сомнение могло бы возбуждать образование баритов в некоторых жильных местностях: бариты можно было бы рассматривать как зафиксированные остатки свободных серных ангидридов, подымавшихся из магм. Однако этому противоречит состав минералов магматических пород, застывших далеко от земной поверхности, где мы никогда не имеем сульфатов, и самый характер жильного барита, образующегося, сколько можно судить, из сернистого бария. Точно так же едва ли можно сомневаться во вторичном происхождении алюмосиликатов, заключающих серу. Таковы, несомненно, все их контактовые находения, напр[имер] для ультрамаринов. Но и в тех случаях, когда такие алюмосиликаты находятся в виде минералов группы нозеана, гаюина или девина, они образуются в породе под влиянием вторичных химических изменений ранее образовавшихся алюмосиликатов, вер[оятно] нефелина, главным образом при действии газообразных, серу содержащих, тел. Чрезвычайно характерно, что мы нигде не имеем для этих тел случаев их застывания в глубоких частях земной коры. Все гаюиновые и нозеановые породы – породы вулканические.

Остаются, т[аким] о[бразом], как возможные важные первичные минералы серы, изменением которых могут образоваться все другие ее природные соединения, лишь H_2S , сернистые металлы и полисернистые металлы. В своем первичном нахождении все эти соединения так или иначе могут быть сведены к магматическим процессам, идущим в более глубоких слоях земной коры, прямо или косвенно связанных с магмой, т. е. со смесью жидких и газообразных тел, находящейся в условиях высокой температуры и высокого давления. Очевидно, всякие наши суждения об условиях нахождения этих тел в магмах очень проблематичны, но важно заметить, что в результате сложных химических реакций, здесь происходящих, постоянно образуется первичный сероводород – легко подвижный, очень растворимый в воде и очень химически активный газ, который непрерывно выводит серу из магмы.

Сероводород легко изменяется в земной коре под влиянием кислорода, углекислоты, самых различных металлических кислот, давая при своем разложении при соприкосновении с другими телами, как выяснено наблюдениями в природе, водород, серу, серную кислоту, серный ангидрид, сернистый ангидрид, воду, углекислоту, соляную кислоту, сернистые соединения натрия, кальция, тяжелых элементов и т.д.

Чрезвычайно характерно огромное количество тел, начало которых так или иначе может быть прослежено в земной коре до сероводорода. Таких тел можно насчитать многие десятки.

Обращаясь теперь к формам выделений такого первичного сероводорода, т.е. сероводорода, связанного с магматическими процессами в земной коре, мы можем отметить различные типы его проявления на земной поверхности. Несомненно, на земную поверхность попадает только небольшая его часть, другая, по пути, в глубоких слоях земной коры, фиксируется в виде нерастворимых сернистых или кислородных соединений. Мы должны это постоянно иметь в виду, когда станем оценивать тот H_2S , который поступает к нам из земных недр: он может к нам доходить только из ближайших к поверхности слоев. Больше того, подобно всем случаям магматических реакций, мы, конечно, не можем утверждать, чтобы H_2S , пришедший к нам из земных недр, был составлен из химических элементов, раньше не бывших на земной поверхности. Наоборот, все указывает на то, что все массивные породы, непосредственно доступные нашему изучению, и что тем более все газообразные или жидкие вещества, в связи с ними выходящие на земную поверхность, уже проходили в былые времена цикл превращений в коре выветривания. Всякая массивная и метаморфическая порода, нагретая до высоких температур, выделяет газы, среди которых чрезвычайно часто – если не всегда – будет находиться и сероводород. Поэтому всегда в глубоких слоях земной коры, в магматической ее области, H_2S будет выделяться из всякой породы, туда попавшей геологическими процессами, даже раньше, чем она превратится в магму. Очевидно, у нас нет способа отличать такой H_2S от H_2S , прямо приходящего из земных глубин. Для нас тот и другой будет первичным, будет связан с магматическими процессами.

Нередко сероводород поступает из земных глубин на земную поверхность не в свободном виде. Оттуда поднимаются в растворах сернистые соединения щелочей, реже щелочных земель, которые затем уже на земной поверхности разлагаются с выделением свободного сероводорода. Но отнюдь нельзя обобщать это явление и распространять этот тип генезиса на весь H_2S , выходящий на земную поверхность в связи с магматическими процессами. Его нахождение в свободном состоянии в земных недрах доказывается хотя бы уже нахождением газовых включений, содержащих в различных минералах глубоких слоев земной коры свободный H_2S , напр[имер], в кварцах жил оловянного камня (напр[имер], около Валледер во Франции), пневматолитических слюдах (напр[имер], в контактовых флогопитах Онтарио), и т. д.

Первичный сероводород непрерывно выделяется на земную поверхность несколькими путями: 1) при извержениях вулканов и, гл[авным] обр[азом], разнообразных сольфатар; 2) при выделении газов грязевых сопок и горячих соффиони; 3) в газах водных источников – горячих терм; 4) в газовых струях, не связанных с источниками или сольфатарами; 5) медленным испарением, напр[имер] при выветривании пород, содержащих H_2S или такие тела, как сернистые щелочные земли, которые выделяют его на земной поверхности при соприкосновении с воздухом.

Этими путями на земную поверхность поступает непрерывный ток сероводорода, постоянно немедленно окисляющегося и переходящего в различные новые соединения. Поэтому каждый его выход есть место энергичнейших химических изменений в земной коре.

К сожалению, сейчас очень трудно и почти невозможно дать ясное представление о количестве H_2S , этим путем поступающего в земную атмосферу,

гидросферу или на земную поверхность. Можно сказать только, что такого H_2S очень много. Мы имеем сейчас на земном шаре не менее 240 действующих групп сольфатар, несколько сот групп сопков, несколько десятков тысяч горячих терм и огромное количество газовых струй, которые, однако, обычно не регистрируются. Однако, вероятно, больше, чем все эти количества сероводорода, дают те его незаметные для глаза выделения, которые связаны с постепенным его испарением при разрушении пород, содержащих H_2S . Эти ничтожные следы и здесь, как всегда в геологии, имеют первостепенное значение.

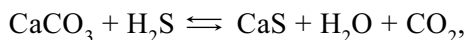
Количества H_2S , сосредоточенные в породах, к сожалению, при современных наших знаниях не подвергаются учету. Мы знаем, что всякая массивная порода при нагревании будет выделять H_2S , и этот процесс будет всегда происходить, когда она вследствие тех или иных обстоятельств геологического характера попадет в зону высокой температуры земной коры. Выделяющийся в этой зоне сероводород несомненно должен постоянно испаряться из нее в окружающие породы, и если он не даст начала газовым скоплениям и не будет выходить в виде струй, выделяться в сопках, вулканах или термах — он, несомненно, должен оставаться в земной коре, пропитывать окружающие породы.

Если мы рассмотрим в указанные раньше формы выделения первичного сероводорода, то увидим, что все они тесно приурочены к тектонически нарушенным областям земной коры, и карта его выделений на земном шаре будет вполне совпадать с выходами действующих вулканов или сольз (сопок), горячих источников или газовых струй. Чрезвычайно характерно и давно было доказано, что содержащие H_2S горячие источники тоже как раз сосредоточиваются или в областях вулканических, или же в областях молодых тектонических нарушений. Их нигде нет в областях древних нарушений равновесия земной коры. Все это может быть выражено другими словами так, что *H_2S в первичной форме своего выделения выходит на земную поверхность только там, где есть возможность подняться в нее газообразным и жидким продуктам глубоких частей земной коры.* В общем область выделений первичного сероводорода совпадает с неустойчивыми областями земной коры, т. е. охватывает земной шар узкими неправильными полосами: здесь сосредоточены и вулканы, и сольфатары, и сользы, и соффионы, горячие сероводородные источники и газовые струи. Некоторое понятие об этой полосе дает карта распределения на земной поверхности ныне действующих вулканов или областей новейших дислокаций и тектонических землетрясений. В России такие выделения первичного сероводорода чрезвычайно многочисленны на Кавказе — в Терской, Кубанской обл., Бакинской, Черноморской губ., в области северо-восточных окраин Байкала, в Фергане, на Камчатке и т.д.

Вне области новейших дислокаций, т.е. на большей части земной поверхности, выделений первичного сероводорода нет. Очевидно, однако, в земных глубинах он и здесь продолжает выделяться и, не выходя на поверхность, оставаясь в глубоких слоях земной коры, вызывает в ней разнообразные реакции или проникает находящиеся там породы.

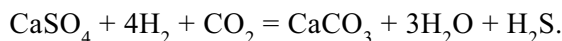
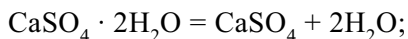
Среди таких пород, пропитанных сероводородом, нельзя не обратить внимание на некоторые метаморфические породы, гл[авным] обр[азом] метаморфические известняки или реже доломиты, содержащие H_2S . Нередко

мы имеем огромные толщи таких известняков, покрывающих иногда огромные пространства, – напр[имер], богатые H_2S мраморы известны во многих местах Канады. Мраморы Канады заключают около 0,02% H_2S , – т. е. колоссальные его количества. К ним принадлежат и некоторые (м[ожет] б[ыть], все?) вонючие кристаллические известняки среднего Урала. Несомненно, мы имеем здесь явление, заслуживающее гораздо большего внимания, чем мы ему обычно посвящаем. В этих телах мы имеем или включение H_2S как такового, или образование его на поверхности под влиянием действия воды или кислорода воздуха на заключающиеся в таком известняке сернистые щелочноземельные металлы. Происхождение таких известняков возбуждает величайшие сомнения: обычно объясняют их происхождение восстановлением бывших в известняках сернокислых соединений под влиянием находящегося в них органического вещества. Однако эта реакция крайне сомнительна. У нас нет ни одного точно констатированного случая восстановления сульфатов при отсутствии жизнедеятельности организмов при низких температурах; все известные и изученные случаи связаны с притоком энергии из организмов при процессах, аналогичных брожению. Весьма вероятны, однако, здесь явления другого характера, выражаемые реакцией:



причем H_2S , может быть, и является тем продуктом, который проникает в известняки при их метаморфизации снизу, в тех областях земной коры, которые далеки от новейших дислокаций, не дают выхода газам на земную поверхность.

Но нельзя не отметить, однако, и другой возможности образования таких известняков; очень возможно, что мы имеем в них конечные продукты изменений гипсовых залежей при процессе метаморфизма. Как известно, гипсы наблюдаются только в поверхностных областях земной коры. Их нет среди сильно метаморфизованных пород. При метаморфизме они исчезают, и мы увидим ниже, что это явление, неизменно происходящее в земной коре, не есть случайность. Такие гипсовые залежи, напр[имер], в геосинклиналях или в областях высокого давления должны подвергаться постоянному воздействию горячих газов, поднимающихся из земной коры, в частности не только H_2S , но водорода, углеводородов и углекислоты, и должны, следовательно, чрезвычайно легко давать здесь H_2S и CaCO_3 , теряя и образуя воду:



Лишь дальнейшее изучение может решить вопрос о том или ином генезисе вонючих известняков¹.

Во всяком случае, в тесной зависимости от тектонических явлений земной коры, мы наблюдаем для *первичного сероводорода* два процесса: 1) непрерывное, в весьма больших количествах, выделение его в относительно уз-

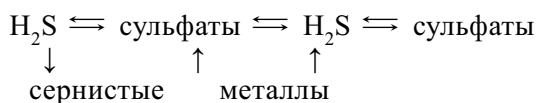
¹ Далеко не все вонючие известняки обладают запахом H_2S ; по-видимому, мы имеем в них и более сложные, богатые углеродом, тела. Вопрос заслуживает серьезного внимания и изучения. О водороде и его значении в земной коре см. мой «Опыт описат[ельной] минералогии». I. С.-Пб. 1914, стр. 666, сл. 775.

ких областях тектонических нарушений в еще не замерших участках земной коры и 2) испарение первичного сероводорода без выхода на поверхность в ее участках, более далеких от областей тектонической нарушенности.

Однако на этом процессе выделение H_2S на Земле не кончается.

Есть другой – самостоятельный – цикл его образования, связанный с изменением соединений серы на земной поверхности – цикл *вторичного сероводорода*.

H_2S , выделяющийся на земную поверхность, немедленно изменяется. Частью он дает газы – SO_2 , SO_3 и H_2O , частью же жидкие и твердые продукты – серную кислоту и сульфаты, выделяет самородную серу или же дает сернистые металлы. Получаемые этим путем тела отнюдь не являются на земной поверхности телами прочными и в биосфере легко дают H_2S *вторичного происхождения*, который нередко наблюдается одновременно и вместе с сероводородом первичным. Наблюдаемый при этом цикл химических изменений есть один из характернейших круговых процессов земной поверхности:



Для того, чтобы разобраться в этих явлениях, необходимо остановиться в общих чертах на главных источниках такого вторичного сероводорода. Едва ли будет ошибочным утверждать, что его количество сравнимо с количеством первичного сероводорода.

Вторичный сероводород, – если мы оставим в стороне некоторые мало выясненные, да и к тому же сомнительные случаи выветривания некоторых сернистых тел в жилых местностях, – всегда на земной поверхности, как общее правило, образуется при теснейшем участии организмов; его образование является одним из характерных и важнейших процессов биосферы. Больше того, его образование этим путем является одним из необходимых условий жизни. Звучит несколько парадоксом, но, кажется мне, это так – *образование H_2S на земной поверхности столь же необходимо для живой материи, как выделение на Земле CO_2* .

Прежде чем перейти к этому вопросу, нам необходимо остановиться на характере поверхностных – вторичных – соединений серы нашей планеты.

Таких соединений, в сущности говоря, есть всего три типа: 1) сульфаты в твердом виде, главным образом сульфаты кальция, в растворе сверх сего еще сульфаты натрия и магния; можно оставить в стороне менее важные, довольно редкие разнообразные сернокислые соединения аммония, калия, алюминия, железа, никеля, цинка, меди, бария, стронция, свинца, урана и т. д., не играющие заметной роли в истории серы; 2) сложные органические соединения, строящие наш организм – белки, цистины и т.п. и 3) многосернистые соединения железа. В виде неустойчивых и промежуточных соединений встречаются многочисленные органические соединения, связанные с распадом живого вещества, или различные сернистые производные металлов, которые или являются продуктом побочных реакций, не имеющих значения в общем процессе (образование вторичных сернистых соединений Zn , Pb , Fe , Cu , Ag и т. д.), или промежуточными, нестойкими переходными соединениями (соединения Fe).

В общем, таким образом, при изучении истории серы мы можем остановиться только на трех классах тел: 1) сульфаты Ca, Na, Mg, 2) серу содержащие органические тела живого вещества и 3) двусернистое железо.

В них переходит подавляющее количество соединений серы на земной поверхности, и только они являются остановками на пути изменения сероводорода. При этом необходимо обратить внимание еще на то, что и двусернистое железо в конце концов неустойчиво на земной поверхности: оно дает гидраты окиси железа, а бывшая с ним в соединении сера дает начало или содержащим серу органическим соединениям, или сульфатам. Следовательно, если бы мы хотели осветить вопрос геологически, т. е. считать время, имеющееся в нашем распоряжении, безграничным, то оказалось бы, что как H_2S , так и сернистые металлы первичного характера на земной поверхности разрушаются и отдают серу в конце концов только легким сульфатам Ca, Mg, Na и серу содержащим телам, строящим живое вещество. Из них всех наиболее устойчивы и наиболее обычны на земной поверхности сульфаты кальция (главным образом гипс).

Все эти вещества, содержащие серу, строящие ли организмы или сульфаты, всегда на земной поверхности переходят в сероводород под влиянием жизнедеятельности низших организмов – разных родов бактерий и лучевых грибов. Характер их влияния не ясен; очень возможно, что они влияют только косвенно, действием того водорода, который часто несомненно получается при химических процессах, идущих в их организме; однако вероятнее, что этот водород лишь усиливает процесс, связанный с отнятием кислорода из сернистых соединений жизнедеятельностью этих анаэробных организмов.

Процессы такого распада серных тел совершаются непрерывно в земной коре с неуклонной правильностью; вызывающие его бактерии поселяются во всех местах, где находятся на земной поверхности сульфаты.

Можно отличить две очень различных области такого выделения H_2S . С одной стороны, этим путем разлагаются сульфаты вновь образовавшиеся, принадлежащие текущему геологическому периоду, с другой, процессу распада подвергаются сульфаты, собранные в древние геологические периоды, не успевшие распасться и сохранившиеся в поверхностной, богатой кислородом, оболочке Земли.

Наибольшее значение имеют выделения сероводорода второго рода, связанные с распадом сульфатов, оставшихся от древних геологических периодов. Эти сульфаты (гл[авным] обр[азом] гипс) не только распадаются в тех случаях, когда подвергаются процессам метаморфизма, попадая в глубокие слои земной коры, они разлагаются и на земной поверхности; там и здесь они являются могучими источниками сероводорода.

Но прежде чем перейти к их рассмотрению, необходимо остановиться на выделении сероводорода за счет сульфатов, ныне образующихся на земной поверхности, принадлежащих к нашему периоду истории Земли. На счет них идет развитие флоры, поглощающей кислород и выделяющей H_2S всюду на земной поверхности в присутствии воды как в океанах, так и на суше.

В воде океанов мы имеем две области образования сероводорода. Во-первых, он выделяется постоянно на дне – в синем и сером иле, как в откры-

том море, так, особенно, в замкнутых бассейнах – узких заливах, фиордах, прибрежных областях прилива и отлива, в так назыв[аемом] шельфе, где меняются очень резко условия химических процессов. Здесь идет образование морской грязи, которая в некоторых случаях считается целебной и в которой выделение H_2S имеет своим источником как сульфаты, растворенные в морской воде, так и новообразования – нестойкие сернистые соединения, гл[авным] обр[азом] железа, или гниющие отмирающие части живого вещества.

Этим путем в таких областях образуются придонные водные растворы сероводорода, временами даже мешающие жизни других организмов, кроме анаэробных.

Область такого сероводорода определяется картой распространения синего ила океанического дна и, сверх того, образует узкую полосу серых или черных грязей вдоль всех континентов и островов. Здесь выделение H_2S не связано прямо с неустойчивыми участками земной коры. У нас такой сероводород отмечен в лиманах Черного моря, у берегов Новой Земли, по побережью Балтийского моря и т.д. Очень часто к нему всецело относят и тот сероводородный раствор, который представляют из себя глубокие воды Черного моря, безжизненные или населенные только бактериями; однако генезис этого сероводорода еще не может считаться выясненным. Черное море как раз лежит в области молодых, еще не законченных дислокаций.

В океанах есть еще другая – тоже постоянная область выделения H_2S – это их поверхность. Здесь он выделяется в случаях, когда резко меняются условия жизни планктона. В устьях рек жарких тропических областей, где приносятся значительные массы пресной воды, покрывающей большие или меньшие участки моря (наиболее резко отмечены эти явления вдоль береговой Африки), или в периоды зимних дождей, когда изменяются условия жизни на поверхности моря – H_2S начинает выделяться на его поверхности аналогично тому, как он выделяется в грязи дна. Точно так же такой поверхностный сероводород выделяется в областях прилива и отлива, где собираются скопления гниющих водорослей.

Аналогичные процессы наблюдаются на суше – в прудах и озерах. Чрезвычайно своеобразно идут они в нашем климате в связи с замерзанием озер и даже рек. Здесь зимой, к весне, под влиянием жизни водных организмов чрезвычайно уменьшается количество кислорода, растворенного в воде, и параллельно с этим начинает не только увеличиваться количество CO_2 , но и появляется H_2S , связанный с биохимическими процессами низших организмов. Каждое озеро, пруд, болото в течение всего своего существования или в известные периоды своей истории является источником сероводородных испарений, и количество такого H_2S отнюдь не является ничтожной и безразличной его частью. Закономерность этого процесса была впервые выяснена **Лебединцевым** на русских озерах, гл[авным] обр[азом] Новгородской губ. Но помимо такого временного выделения H_2S – он всюду выделяется из грязи дна озер, рек, прудов нашей климатической зоны, аналогично выделению его в морских грязях.

Области мелких соленых озер, покрывающие значительные пространства в Восточной России, Западной Сибири, Сев[ерной] Америке и т. д., являются областями такого медленного испарения H_2S .

В некоторых болотистых местностях его выделение есть также постоянное явление; он обычен в болотах приморских областей, в мангровых и других зарослях, в полосе прилива и отлива, в тех болотах, в которые обращаются при отливе низины в прибрежных местах (напр[имер], Голландии или Фрисландских островов), или у нас в топких тундровых оригинальных образованиях великих сибирских рек Ледовитого океана. Всмотревшись в окружающую нас живую природу, мы увидим много других разнообразных проявлений одного и того же процесса – поверхностного биохимического распада сульфатов, образовавшихся, как мы знаем, из первичного H_2S или первичных сернистых металлов на земной поверхности.

Несомненно, что такое распадение идет в наше время с неодинаковой интенсивностью в разных областях на земной поверхности. В то самое время, когда в одних областях образующиеся сульфаты разлагаются нацело, в других они собираются в больших количествах. Живое вещество или не успевает разлагать те их количества, которые здесь собираются, или не находит удобных мест для своей жизни, и этим путем сульфаты остаются без изменения. Мы знаем сейчас большие области такого накопления сульфатов – преобладания их образования над распадением – это области суши, не имеющие стока своих вод в гидросферу или лежащие вблизи мест выхода первичного сероводорода; это будут и участки океанов такого же характера – такие водные бассейны, обмен вод которых с гидросферой не может идти правильно (напр[имер], Карабугазский залив), или где идет мощное выделение первичного сероводорода. Здесь скапливаются, главным образом, сульфаты кальция, магния, натрия.

То же самое происходило и в былые геологические эпохи. Мы знаем, что в истории суши на одном и том же ее участке сток в гидросферу сменяется временем, когда такого стока не бывает; эти явления чередуются в связи со сложными законами распределения суши и моря в течение геологического времени. Очевидно, они не совпадают с мало устойчивыми в данное время областями земной коры и связаны с ними сложным путем; сейчас такие древние области являются на нашей земной поверхности отражением былых геологических условий, и эти условия проявляются в них нам ныне находящимися в них, когда-то собранными, при других физико-географических условиях, залежами **гипсов**. Сейчас все эти области являются наряду с тектонически подвижными участками земной коры областями выделения сероводорода. Здесь живая материя разлагает сульфаты древних периодов (напр[имер]: у нас гипсы девонских, пермских, третичных систем в Остзейском крае, Приуралье, в Поволжье и т. д.).

Распадение гипса в связи с образованием H_2S , образованием в связи с этим залежей серы и сернистых источников обратило на себя давно внимание и является одним из характернейших химических процессов коры выветривания. Вначале думали, что это распадение гипса, связанное с образованием CaS , идет чисто химическим путем под влиянием природных органических веществ (углеводородов, нефти и т.п.). Однако вскоре пришлось убедиться,

что происходящий при этом процесс гораздо более сложен и совершается под влиянием мельчайших организмов, живущих в водах, богатых гипсами или проникающих гипсовые залежи. Процесс разложения гипсов и сульфатов с выделением H_2S есть процесс биохимический, вполне отвечающий тому, какой наблюдается и в других раньше указанных случаях.

До сих пор мы не знаем ни одного случая в нашей лаборатории, где бы удалось разложить сульфат до сернистого металла при обыкновенной температуре под влиянием органических веществ, но без участия организмов. Даже водород действует только при нагревании, а органические вещества по лабораторным опытам требуют для этого еще более высокой температуры. Конечно, такие отрицательные указания не могут служить доказательством несуществования такой реакции, но надо иметь в виду, что противоположное мнение основано на наблюдении в природе при условиях, в которых всегда не исключена жизнедеятельность организмов. Несомненно, вопрос требует дальнейшего изучения. Возможно, что в таких гипсовых залежах под влиянием тектонических нарушений оказывается восстановленной связь с глубокими слоями земной коры, становится возможным ход химических процессов под влиянием горячих вод, лишенных кислорода, богатых такими газами, как водород, углеводороды или углекислота, которые в этих случаях, т. е. при высокой температуре, могут вызывать восстановление сульфатов. Такой процесс есть процесс общий для гипсовых залежей, попадающих в область метаморфизма. Очень допустимо, что он проявляется и в некоторых областях, богатых гипсами в нашей стране – напр[имер], в Самарской губ[ернии], богатой живыми тектоническими нарушениями. Здесь H_2S может быть сложного происхождения – первичный, связанный с метаморфизацией гипса, и вторичный, связанный с его биохимическим выветриванием.

Так или иначе, путем ли метаморфизма или биохимического изменения на земной поверхности, зафиксированный было в гипсе сероводород вновь выходит на свободу, пускается в химический оборот. Гипс распадается, дает известняк, серу, часть его вещества испаряется, в виде сероводорода уходит в атмосферу.

Любопытно, что все выходы H_2S на земной поверхности, в том числе и те, которые связаны с вторичным распадением гипса, связаны с вторичными процессами его биохимического окисления. В областях выделения сероводорода скапливаются новые организмы – бесцветные и пурпурные серные бактерии, окисляющие его водород и выделяющие серу, и сульфатные бактерии, дающие вновь из него сульфаты. Но помимо таких биохимических процессов, сероводород – тело очень активное, химически быстро меняется, дает вновь сульфаты, сернистые металлы и т. д. Однако при всех этих условиях часть его все же попадает в воздух. Нередко при его окислении образуются газообразные кислородные серные ангидриды; неясно, действуют ли при этом организмы или получение газообразных кислородных продуктов из сероводорода связано с характером слоев атмосферы, которые примыкают к земной поверхности. Дело в том, что эти слои носят резко выраженный окислительный характер; под влиянием ультрафиолетовых солнечных лучей, электрических разрядов и гроз, выхода радиевой и аналогичных эманации здесь постоянно образуются такие окислители, как озон и перекись водоро-

да. В то же самое время образование жидкой воды в атмосфере, содержащей свободный кислород, вызывает то, что каждая капля дождя или пузырек тумана является центром окисления, т[ак] к[ак] содержит значительно больше кислорода, чем окружающая атмосфера, ибо в воде кислород растворяется больше азота.

Благодаря этому сероводород, попавший в атмосферу, в ней не сохраняется; он быстро переходит в H_2O , SO_2 и SO_3 : с одной стороны, является источником ювенальной поверхностной воды, с другой, дает начало кислородным серным соединениям воздуха. Они в нем находятся, как таковые, или же соединяются в сульфаты аммония или натрия в зависимости от сложных реакций мелких составных частей нашей атмосферы, на которых здесь нет надобности останавливаться. *Главная масса окислов серы попадает в атмосферу только этим путем – путем окисления сероводорода.* Мы видели уже, что таково же происхождение SO_2 или SO_3 , которые выделяются вулканами и сольфатарами.

Есть еще другие источники серных ангидридов в атмосфере – деятельность человека, естественные пожары горючих веществ, ветер, поднимающий мелкую пыль. Из них только один последний может иметь некоторое значение, т[ак] к[ак] в природе есть процессы, дающие возможность этим путем постоянно питать запасы окислов серы в атмосфере. Эти процессы связаны с эфioresценцией природных солей. Сульфаты магния и натрия, постоянно образующиеся при явлениях выветривания, отличаются резко выраженной способностью давать разнообразные гидраты, легко переходящие один в другой при изменении – очень незначительном – метеорологических условий. При этом переходе они распадаются в тончайшую пыль, которая, раз поднявшись в воздух, уже не оседает, а носится в нем, растворяется в каплях или пузырьках воды атмосферы. Летом области умеренной полосы дают огромные количества таких окислов, пустыни и соляные озера дают их не меньшее количество, высохшие брызги соленой или морской воды постоянно тоже являются их источником. Но как ни значительно количество такой сульфатной пыли, едва ли она является главным источником окислов серы атмосферы. На первом месте стоят непосредственные продукты окисления сероводорода.

А между тем ничтожные следы окислов серы в атмосфере играют огромную роль в экономии природы и, главным образом, в развитии органического мира, живого вещества. Они, главным образом, дают ему серу, потребную для построения белковых тел и других содержащих серу соединений, необходимых для жизни. Они вызывают обогащение почвы серой, рассеяние серных соединений по всей земной поверхности, т[ак] к[ак] всякий дождь, снег, туман, всякий атмосферный осадок растворяет их и отлагает на том участке земной поверхности, на который он падает. Этим путем постоянно возмещается та сера, которая переводится организмами при их жизни в сложные углеродистые тела. Количество SO_3 , этим путем попадающее на земную поверхность, огромно. В последнее время в этом отношении производятся в России чрезвычайно интересные наблюдения проф. **Коссовича**, дальнейшее развитие которых чрезвычайно желательно. По его наблюдениям, количество SO_3 , попадающее в год на десятину из атмосферы, колеблется от 8 до 78

килогр[аммов]. Если бы мы имели эти данные для всей земной поверхности, мы могли бы исчислить то огромное количество H_2S , который попадает в атмосферу и дает начало ее окислам серы.

Такое исчисление – дело будущего. Оно позволит нам количественно учесть работу того аппарата, который образует круговорот серы в земной коре. Сейчас мы можем дать только общую схему главных, связанных с этим круговоротом химических и геологических процессов и выдвинуть в них главного деятеля – газообразный сероводород.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к шестому тому.....	5

ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ

От автора	8
От автора (Из четвертого – второго русского – издания).....	9

Очерк первый

Из прошлого геохимии	10
1. Геохимия – наука двадцатого столетия.....	10
2. К истории геохимии	13

Очерк второй

Химические элементы, их классификация и формы нахождения в земной коре	27
1. Геохимическая классификация химических элементов	27
2. Формы нахождения химических элементов.....	40
3. Геохимия йода и брома.....	41
4. Живые организмы в земной коре.....	44
5. Истории свободного кислорода	47
6. Живое вещество.....	50
7. Вещество в состоянии рассеяния	54

Очерк третий

Геосферы. История марганца. Энергия геосфер	57
1. Геосферы и земные оболочки	57
2. Геохимическая история марганца.....	73
3. Энергия геохимических круговых процессов.....	88

Очерк четвертый

Кремний и силикаты в земной коре	97
1. Обилие кремния в земной коре.....	97
2. Значение кремнезема.....	98
3. Простые и сложные соединения кремнезема.....	99
4. Алюминий и железо в земной коре	103
5. Алюмо- и феррикремниевые ангидриды.	105
6. Вода в земной коре	107
7. Коллоиды в земной коре.....	113
8. Вода и кремнезем	115

9. Вода и окислы железа и алюминия.....	116
10. Алюмокремниевые гидраты. Глины	117
11. Каолиновое ядро и каолиновые алюмосиликаты.....	123
12. После существования каолинового ядра	127
13. Магний в земной коре в связи с кремнием. Первичные силикаты и алюмосиликаты магния.....	129
14. Магний и кремний в верхних геосферах.....	131
15. Кремний в живом веществе.. ..	139
16. Живое вещество и каолиновые алюмосиликаты.....	141
17. Первичный геохимический круговорот кремния.....	147
Очерк пятый	149
Углерод и живое вещество в земной коре.....	149
1. Углерод в разных геосферах и его значение	149
2. Устойчивость минералов углерода	151
3. Рассеяние соединений углерода	153
4. Первичные соединения углерода.....	156
5. Нефть и ее образование.....	163
6. Первичный геохимический круговорот углерода	181
7. Земные газы и живое вещество	182
8. Живое вещество и геохимическая история углерода	184
9. Распространение живого вещества в биосфере и геохимическое значе- ние размножения организмов	184
10. Количество углерода в живом веществе.....	190
11. Постоянство массы живого вещества	194
12. Химическое строение живого вещества.....	195
13. Организмы-концентраторы химических элементов	201
14. Угольная кислота как господствующий источник углерода в живом ве- ществе.....	202
15. Динамическое равновесие угольной кислоты в атмосфере	205
16. Жизненный цикл.....	210
17. Неполная обратимость жизненного цикла	211
18. Геологический цикл углекислого кальция	213
19. Принцип Реди	220
20. Энергия живого вещества и принцип Карно.....	222
21. Свободная энергия биосферы и живое вещество	225
22. Геохимическая деятельность человечества.....	226
Очерк шестой	
Радиоактивные химические элементы рядов урана, тория и актиноурана в земной коре.....	228
1. Радиоактивные ряды урана, тория и актиноурана.....	228
2. Радиоактивные элементы ториевого и уранового рядов в земной коре	242
3. Несколько замечаний о минералах урана и тория	251
4. Торий в земной коре	254
5. Уран в водных находениях	258
6. Три типа месторождений урана и тория.....	261
7. Рассеяние радиоактивных элементов рядов урана–тория–актиноурана	272
8. Гелий в земной коре	282
9. Земная кора и радиоактивные элементы	291
Примечания, разъяснения и литературные данные.....	301

ЛЕКЦИИ,
ПРОЧИТАННЫЕ В АКАДЕМИИ НАУК
В ПЕТРОГРАДЕ В 1921 г.

Лекция I

Создание новой науки геохимии. Проблемы геохимии после Р. Бойля. Минералогия и геохимия как части химии земной коры. Химия земной коры и химия Земли 365

Лекция II

Характер фактического материала геохимии. Формы нахождения химических элементов в земной коре. Явления равновесия. Земная кора как проявление равновесия. Парагенезис химических элементов. Энергия геохимических процессов. Понятие химических элементов в историческом его развитии. Металлические и неметаллические элементы. Прут и его гипотеза. Аллотропия 379

Лекция III

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Элементы редких земель. Мозли и атомное число. Количество возможных химических элементов. Понятие об изотопах. Распространение химических элементов с четным атомным числом..... 394

Лекция IV

Изотопы и способы их определения. Новые теории материи и строение атомов. Биосфера и ее пределы 416

Лекция V

Состав биосферы из вещества двоякого рода – косного и живого. Живое вещество. Однородные живые вещества. Количества однородных живых веществ в биосфере. Вес и состав однородного живого вещества. Разности одного и того же однородного живого вещества. Смеси организмов как однородное живое вещество 435

Лекция VI

Человечество как однородное живое вещество и особенности его геохимического влияния. Структура живого вещества: организмы автотрофные и гетеротрофные. Остатки живого вещества в биосфере. Количество живого вещества как постоянная величина Земли..... 460

Лекция VII

Всюдность жизни. Явления размножения организмов в их геохимическом значении. Вопрос о составе живого вещества в его историческом развитии. Химические элементы в живом веществе. Декады химических элементов в земной коре. Значение живого вещества в химии земной коры. Свободный кислород в земной коре. Кислород по отношению к другим элементам в биосфере..... 484

Лекция VIII

Судьба элементов в живом веществе. Йод. Литий. Калий. Натрий и хлор. История кальция в земной коре. Средний состав живого вещества. История меди в земной коре. Явления рассеяния элементов 507

О ГЕОХИМИИ ВОДЫ И ГАЗОВ

Опыт гидрохимии и геохимии вод Земли (незаконченное введение к предполагаемому второму изданию «Истории природных вод»).....	531
От автора.....	531
1. Вводные замечания.....	533
2. Положение природных вод в системе минералов.....	550
3. Область водных минералов Земли.....	559
О классификации и химическом составе природных вод.....	580
О капиллярной воде горных пород и минералов.....	595
Пластовые воды биосферы и стратисферы.....	600
Водное равновесие земной коры и химические элементы	619
Об областях охлаждения в земной коре.....	625
Океанография и геохимия	638
О классификации природных газов	656
О газовом обмене земной коры	666
Сероводород в земной коре	682

Научное издание

ВЕРНАДСКИЙ
Владимир Иванович

СОБРАНИЕ СОЧИНЕНИЙ
в двадцати четырех томах

Том шестой

Очерки геохимии

*Утверждено к печати
Ученым советом*

*Института геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
Комиссией РАН по разработке научного наследия
академика В.И. Вернадского*

Печать иллюстраций соответствует
представленному архивному материалу

Художник *В.Ю. Яковлев*
Технический редактор *Н.А. Посканная*
Корректоры *З.Д. Алексеева, А.Б. Васильев,*
Р.В. Молоканова, Т.А. Печко, Т.И. Шеповалова
Компьютерная верстка *С.В. Ишутиной*

Подписано к печати 20.06.2013
Формат 70 × 100¹/₁₆. Гарнитура Таймс
Печать офсетная
Усл.печ.л. 57,3. Усл.кр.-отт. 57,3. Уч.-изд.л. 63,0
Тип. зак.

Издательство «Наука»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Е-mail: secret@naukaran.ru
www.naukaran.ru

ППП «Типография «Наука»»
121099, Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-02-038096-7



