

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ ЗЕМЛЕДЕЛИЯ СОЮЗА ССР
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА
Приложения к трудам ТСХА

Проф. М. И. КАНТОР

ГЕНЕЗИС КЕРЧЕНСКИХ РУД

*Под редакцией
акад. В. Р. Вильямса*

МОСКВА
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА
1 9 3 8

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ ЗЕМЛЕДЕЛИЯ СОЮЗА ССР
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА
Приложение к трудам ТСХА

Проф. М. И. КАНТОР

ГЕНЕЗИС КЕРЧЕНСКИХ РУД

*Под редакцией
акад. В. Р. Вильямса*

МОСКВА
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА
1 9 3 8

Введение

„Керченскую проблему“ мы в течение ряда лет рассматривали как геометаллургическую проблему освоения величайших в мире керченских железорудных месторождений в интересах социалистической промышленности и социалистического земледелия.

Термином „геометаллургия“ мы объединяем задачи, стоящие перед геологией и металлургией, науками, обособленными в настоящее время.

Практически мы ставим задачей перед геометаллургией указать пути освоения новых рудных месторождений с полным учетом поведения отдельных химических элементов в процессе подготовки руд к плавке, при использовании всех химических элементов руды.

Теоретически мы ставим задачей перед геометаллургией изучение истории рудных месторождений вплоть до момента их использования и применения.

Рудные месторождения не должны быть „законсервированы“ в мыслях исследователя. Он должен указать план разработки и пути их использования.

По вопросу керченских руд мы имеем с самого начала ценнейшее указание ЦК ВКП(б): „Необходимо срочно разработать план использования керченских руд и в связи с этим строительство приазовских заводов, учитывая особую важность широкого использования фосфористых руд как для металлургии, так и для сельского хозяйства“. (Резолюция ЦК ВКП(б) о работе Югостали от 13 августа 1929 г.)

Данная работа по изучению генезиса керченских рудных месторождений велась параллельно с изучением их огромного промышленного значения для социалистического строительства в нашей стране.

Роль фосфора в этих рудах чрезвычайно велика. „Азовсталь“, металлургический завод почти равный по масштабу „Магнитке“, который будет питаться рудой Камыш-Буруна, даст стране, начиная с 1941 г., 700000 тонн фосфористых шлаков, почти равноценных по эффективности суперфосфату.

Керченские рудные месторождения благодаря фосфору, содержащемуся в рудах, имеют для страны значение, которое можно сравнить только с Хибинскими апатитами.

Термин „агропромышленные руды“, примененный нами для обозначения керченских руд, получает полное оправдание.

Вопросы металлургической характеристики руд будут помещены во II томе „Керченской металлургии“.

•

Генезис керченских руд

Уже первый исследователь Керченского полуострова К. Г а б л и ц л ь (1) полтора года лет тому назад констатировал присутствие на нем отложений бурого железняка, сопровождаемого вивианитом, и указал два главнейших месторождения: Камыш-Бурунское и Такильское. Несколько позже П. П а л л а с (2) констатировал присутствие бурых железняков также и на Таманском полуострове. В 1832 г. Г у р ь е в и В о с к о б о й н и к о в (3) приводят указания на ряд месторождений бурого железняка на Керченском и Таманском полуостровах. Они устанавливают, что бурый железняк плотного, зернистого или землистого строения подчинен слоям глины и песка и встречается в них в виде пластов и прослоек, а также в виде валунов и кругляков.

„Зернистое изменение руды (оолитовое) состоит из округленных зерен величиной от конопляного семени до гороха и слеплены между собой на подобие того, как в икряном либо гороховом камне“.

Авторы указывают на почти постоянную примесь глины к бурому железняку; при этом количество глины может настолько увеличиться, что бурый железняк оказывается рассеянным в ней отдельными зернами.

Г у р ь е в и В о с к о б о й н и к о в указывали на присутствие в слоях бурого железняка раковин, выполненных кристаллами фосфорнокислого железа.

Впервые встречается у этих авторов предположение о возможности использования керченских руд для выплавки металла.

Фосфаты железа в виде прекрасных кристаллов вивианита привлекают внимание ряда исследователей. В 1793 г. S e g e t h (5) дает первый химический анализ фосфатов железа и характеризует их как кристаллы, большей частью голубые, зеленые или почти бесцветные, с удельным весом 2,58.

Анализ фосфата железа дал, по Сегету: FeO —48,79%; P_2O_5 —24,95; H_2O —24,26%. Авторы, как V e r n e u i l (6), D u b o i s d e M o n t p e r e u x (7), H u o t (8), наряду с фосфатами железа указывали на присутствие в керченских рудах и карбонатов железа. Последний автор указал на нахождение в керченских рудах, наряду с лимонитом, сидеритом и вивианитом также и гипса.

В статье Иванова (9) мы находим ряд анализов керченских руд из Камыш-Буруна и Катерлеза (см. стр. 30).

Эти анализы за исключением одного из них, в котором содержание марганца не указано, поражают высоким содержанием Mn_2O_3 (от 7,5 до 22%) и не типичны как средние пробы керченских руд. Содержание железа дается в пределах от 32,4% до 45,9%, содержание SiO_2 в пределах от 9,76% до 13,62%. Очень низким указывается содержание Al_2O_3 (1,17 до 2,29%). Содержание P_2O_5 (1,26 до 2,80%) и SO_3 (0,12 до 0,5%) не вызывает сомнений. Содержание CaO дается в количестве от 0,53 до 2%, MgO от 0,65 до 2,18%, H_2O от 15,53 до 19,62%.

Анализы бурого железняка и фосфатов железа приводятся и в работе Струве (10):

Состав бурого железняка из окрестностей Керчи.

Fe_2O_3	57,17	P_2O_5	1,90
MgO	1,68	SO_3	1,06
CaO	5,16	H_2O	25,53
SiO_2	6,62		<u>99,12</u>

В анализе не указаны количества MnO и Al_2O_3 . Количество CaO слишком высоко, а SiO_2 сильно понижено.

Состав вивианита:

P_2O_5	28,73	FeO	9,75
Fe_2O_3	38,20	H_2O	24,12
			<u>100,80</u>

В анализе не указаны количества MnO , MgO и CaO .

Состав железной лазури из окрестностей Керчи:

P_2O_5	29,17	FeO	21,54
Fe_2O_3	21,34	H_2O	27,50
			<u>99,55</u>

По своему составу „железная лазурь“ Струве близко подходит к установленному позднее С. П. Поповым β -керчениту.

В своих трудах Абиx (11—13) указывает на значительные залежи железных руд на Керченском полуострове. Он пишет: „Рекогносцировка геогностической природы почвы города Керчи на севере от горы Митридат показала мне, что в слободке имеется значительная залежь железных руд, мощностью в 3 м, состоящая из пизолитового бурого железняка“. Абиx дает ценное указание на полупресноводный характер отложений железных руд на Керченском полуострове.

Н. И. Андрусов (14—26) в ряде классических работ дал основные элементы геологии Керченского полуострова; на основании изучения горных пород и встречающихся в них окаменелостей он выделил ряд ярусов и горизонтов южно-русского неогена, им же дано наименование „киммерийский ярус“ (верх-

ний горизонт понта) для рудных отложений Керченского и Таманского полуостровов.

Андрусов описывает ряд выходов руды на Керченском полуострове: в Керченской, Камыш-Бурунской мульдах, в Сартской котловине, в Оссовинской и Китеньской, и Янышевской мульдах; отмечаются также выходы руды на Таманском полуострове (Железный Рог и некоторые другие месторождения).

Киммерийское „озеро-море“ (средний отдел плиоцена), в котором отлагались железные руды, по Андрусову, состояло из двух бассейнов: азовского и восточного эвксинского.

Первый из них, повидимому, занимал место южной половины современного Азовского моря, входя на западе в область современного Сиваша и прилегающих к нему с юго-запада Крымских степей. На Керченском полуострове киммерийское море образовало ряд спокойных заливов и проливов между выступавшими из-под уровня бассейна спинами плиоценовых антиклиналей, в виде полуостровов и островов, подвергшихся атмосферной денудации.

„Юго-запад полуострова был сушей. Таманский полуостров — продолжение архипелага, начавшегося на севере Кавказского полуострова. Далее на востоке мы можем проследить южный берег бассейна от среднего течения Гостагая (к северу от Анапы) через станицу Варениковскую вдоль нижнего течения Кубани, постепенно уходя от последней к югу по линии станиц Варениковская, Крым, Абинская, Илыкал, Азовская“.

А. Д. Архангельский (27) в „Геологическом строении СССР“ дает следующее описание Черноморского бассейна в киммерийское время. „Он несомненно покрывал большую, южную часть современного Азовского моря, заходя на восток в прилежащие части Прикубанской равнины и на запад в присивашскую часть Крыма. На месте Керченского и Таманского полуостровов бассейн суживался, образуя нечто вроде современного Керченского пролива. Поверхность обоих полуостровов была покрыта сплошной сетью заливов и бухт, среди которых поднимались гряды незатопленных крыльев антиклинальных поднятий и частью самых антиклинальных перегибов.

К юго-востоку от описанного сужения береговая линия киммерийского бассейна проходила вдоль Кавказского побережья до бассейна Ингура и Риона, где море довольно глубоким заливом вдавалось в область современной суши. Находки киммерийских ископаемых на дне Черного моря, у Синопа на юге и у Судака на севере, показывают, что киммерийский бассейн занимал всю восточную часть Черноморской впадины, причем береговая линия проходила очень близко от современной.

В виду отсутствия по западному побережью бассейна следов киммерийских отложений, можно думать, что берег киммерийского моря располагался на западе внутри современной Черноморской впадины“ (27, стр. 167).

Химический состав руд камыш-бурунской мулды по Баярду

	1	3	3	4	4	4	5	5	5	6	7
Влажность .	2,8	5,95	7,45	9,75	7,65	8,4	8,65	5,90	5,20	3,20	—
Потеря при прок.	—	12,65	12,45	12,90	9,10	12,40	11,20	—	—	—	21,0
SiO ₂	9,8	11,30	11,40	11,10	25,10	15,70	14,60	16,80	12,10	11,90	10,6
Fe ₂ O ₃	42,64	49,73	52,66	55,91	42,71	53,67	54,54	40,12	47,83	47,60	38,9
Mn ₂ O ₃ .	5,90	3,12	1,94	0,97	1,33	0,50	2,0	11,0	9,90	10,7	4,8
CaO	11,12	6,83	0,90	0,55	1,28	сл.	0,62	0,93	1,02	6,67	13,8
MgO	0,20	—	0,20	—	1,09	—	0,25	0,38	0,18	0,86	—
P ₂ O ₅	1,50	7,50	3,25	4,15	1,38	3,05	2,90	2,30	2,85	1,84	1,44
Al ₂ O ₃	1,85	12,90	5,50	8,68	9,63	10,33	2,97	3,56	2,13	10,00	—
Fe . .	29,85	34,81	36,96	39,19	29,9	37,57	38,18	28,83	33,43	33,3	27,7
Mn	4,07	2,17	1,34	0,67	0,94	0,35	1,39	7,64	6,69	7,42	3,37
P	0,66	3,25	1,42	1,80	0,60	1,33	1,26	1,02	1,24	0,80	0,63

Химический состав руд Керченского бассейна по Баярду

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Влажность	6,2	10,3	8,1	18,0	10,5	10,2	9,5	12,2	9,7	8,6
Потеря при прок.	10,5	16,4	13,6	10,5	12,7	12,0	9,1	6,8	14,7	11,9
SiO ₂	15,4	16,9	18,7	19,1	17,1	20,0	19,4	17,9	16,7	16,3
Fe ₂ O ₃	37,0	48,7	53,0	54,0	57,9	58,1	59,3	62,9	62,7	64,3
Mn ₂ O ₃	22,4	11,0	6,9	5,8	3,8	1,4	0,7	1,7	0,8	1,2
CaO	0,5	0,6	1,7	1,7	1,0	1,1	1,0	—	0,6	0,9
MgO	1,4	0,9	1,2	1,9	2,5	1,4	1,1	1,1	0,4	0,2
P ₂ O ₅	1,4	1,8	2,2	2,0	2,2	2,4	2,2	2,2	2,8	2,8
SO ₃	0,3	0,2	—	0,2	—	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2
Al ₂ O ₃	0,1	2,5	3,7	4,8	2,8	3,4	7,1	6,5	1,0	0,2
Fe	25,9	34,1	37,1	37,8	40,5	40,6	41,5	44,0	44,0	44,9
Mn	17,3	8,9	5,3	4,5	2,9	1,1	0,5	1,3	0,6	0,8
P	0,6	0,8	1,0	0,9	0,9	1,05	0,96	1,21	1,20	1,21

В киммерийском море, согласно Н. И. Андрусову, понтический тип фауны достигает апогея. Величина дрейсенсид и кардид достигает максимума, среди кардид замечается большое разнообразие, различные родовые группы достигают резкого обособления. Подроды: *Limnocardium*, *Phylicardium*, *Didacna*, *Stenodacna*, *Plagiodacna*, *Monodacna*, *Chartocorcha*, *Paradacna*, *Panticapaea*, *Bteradacna*, *Kaladacna*, *Arcicardium-Prosodacna* и др.

Род *Valenciennesia* представлен здесь самыми крупными формами. Расцвет киммерийской фауны Андрусов ставит в связь с теплым климатом и делает весьма ценное указание на значение климатических условий для образования железных руд.

Более холодный климат в куюльницкое время приводит к обеднению фауны и к прекращению рудообразовательных процессов.

С введением томасовского процесса для обработки фосфористых железных руд керченские рудные месторождения начинают привлекать внимание заграничных предпринимателей.

В 1896 г. французский инженер П. Баярд получил право на разведку железных руд в Керченском районе.

В опубликованной им работе (28) Баярд дает ряд химических анализов керченских и камыш-бурунских руд (см. стр. 8 и 9); правильность этих анализов вызывает сомнения.

Баярд признает за Керченскими месторождениями промышленное значение. Мощность руд в Ново-карантинном месторождении он определяет в 4—5 м, что довольно близко к действительности. Он описывает, кроме Ново-Карантинного, месторождения: Камыш-Бурунское, Эльтигенское, Яныш-Такильское и Оссовины. Баярд первый проектирует постройку металлургического завода в Керчи на базе керченских руд и в 1899 г. им была построена и пущена в Керчи доменная печь.

С. П. Попов (29—31) в 1902—1903 гг. дает описание и химические анализы нового фосфата кальция и железа из Железного Рога (на Таманском полуострове).

В сводной работе по минералогии железных руд Керченского месторождения (34) он дает ряд анализов минералов, входящих в состав этих руд и пытается установить их генезис.

Аналізу подвергались оолиты бурого железняка; цемент тщательно отбирался, но отдельному опробыванию подвергнут не был.

В анализах С. П. Попова (см. стр. 11) нет указаний на мышьяк и ванадий.

Присутствие мышьяка в керченских рудах обнаружилось на металлургических заводах, работавших на керченской руде (Керченском, Мариупольском, Таганрогском). В 1913 г. горный инженер А. Н. Митинский (44) посвятил специальную исследовательскую работу о влиянии мышьяка на рельсовую сталь.

Оолиты из руды Камыш-Бурунской мульды			Оолиты из руды Яныш- Такильской мульды	Оолиты (мар- ганцово-желе- зистые) из руды рудника б. общества „Провиданс“
Потеря при прок.	I 10,73	II 12,19	11,32	10,33
Орг. вещ. .	—	1,04		0,65
Fe ₂ O ₃	} 67,54	56,44	} 71,26	53,23
Al ₂ O ₃		7,51		2,14
P ₂ O ₅		2,97		3,01
Mn ₂ O ₃	1,79	3,64	1,15	14,94
				BaO 0,06
CaO .	2,99	2,40	1,29	1,84
MgO	0,52	0,48	0,69	0,54
Na ₂ O	0,93	1,17	0,22	1,00
SiO ₂ .	—	0,52	0,83	0,23
Нераст. ост.	12,83	11,09	10,01	13,49
	<u>100,30</u>	<u>99,71</u>	<u>99,78</u>	<u>100,32</u>

Оолиты из руды Оссовинской мульды		Оолиты из руды рудника б. Таганрогск. общ.	
Потеря при прок.	11,34	11,26	11,34
Орг. вещ. .	—	0,24	
Fe ₂ O ₃	75,07	61,62	65,02
Al ₂ O ₃	1,95	13,56	8,93
P ₂ O ₅	1,93	2,39	2,78
Mn ₂ O ₃	0,91	1,45	1,35
CaO .	1,17	1,03	1,02
MgO	0,46	0,19	0,54
Na ₂ O	сл.	0,53	0,50
SiO ₂ . . .	0,41	0,52	0,54
Нераст. ост.	7,42	7,75	7,78
	<u>100,71</u>	<u>100,54</u>	<u>100,80</u>

Ванадий стал известен в керченских рудах в 1925 г. Оба эти элемента—мышьяк и ванадий—имеют исключительный интерес для вопросов керченской металлургии.

В вышеназванном труде (34) Попов дает анализ сидерита. Он различает четыре формы выделения этого вещества: а) в виде твердого минерала, в свежем изломе зеленоватого цвета, образующего включения и пропластки в слоях бурого железняка в Камыш-Буруне, Яныш-Такильском обрыве и в Железном Роге.

Химический состав:

CO ₂	31,11	CaO	4,65
MgO	0,22	Na ₂ O	0,92
FeO	48,58	H ₂ O	2,19
Fe ₂ O ₃	3,90	орг. в.	0,48
MnO	2,87	Нераст. ост.	5,42
			<u>100,34</u>

б) В виде плотного сидерита, но менее твердого (3 -3,5) в Железном Роге.

Химический состав:

FeO	37,72	Нераств. ост.	
Fe ₂ O ₃	6,24	+ SiO ₂ ...	10,12
CaO	4,28		

в) В виде землистого вещества серо-желтого цвета (в Железном Роге и в Яныш-Такиле).

Сидерит из Яныш-Такильского месторождения был проанализирован.

Химический состав:

CO ₂	23,32	CaO	2,66	P ₂ O ₅	0,45
FeO	29,12	MgO	0,18	Нераст. ост.	14,75
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	20,74	Na ₂ O	сл.	H ₂ O	7,52
MnO	0,56	SiO ₂	0,30		<u>99,60</u>

г) В виде оолитов.

Последние С. П. Поповым не были анализированы.

Подробно изучены им фосфаты железа. Он различает:

I. Чисто закисные фосфаты.

3RO · P₂O₅ · 8H₂O; вивианит и паравивианит.

II. Закисно-окисные фосфаты.

5RO · 2Fe₂O₃ · 3P₂O₅ · 23H₂O; β-керченит

RO · Fe₂O₃ · P₂O₅ · 7H₂O; α-керченит

RO · 4Fe₂O₃ · 3P₂O₅ · 21H₂O; оксикерченит.

III. Чисто окисные фосфаты.

3Fe₂O₃ · 2P₂O₅ · 17H₂O; босфорит.

R = Fe, Mn, Mg, Ca.

С. П. Попов предполагает существование фосфата типа

7FeO · Fe₂O₃ · 3P₂O₅, который им найден не был¹.

Он приводит следующие анализы вивианита и его производных:

I. Кристаллы вивианита из Яныш-Такильского обрыва (сростки кристаллов светло-голубого, в отраженном свете почти стального цвета).

Теоретически

P ₂ O ₅	27,01		28,29
FeO	39,12		43,03
MnO	2,01	} 43,53	
MgO	1,92		
CaO	0,48		
H ₂ O	28,75		
	<u>99,29</u>		<u>100,00</u>

¹ Найден нами и назван у-керченитом.

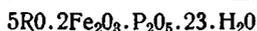
Присутствие MnO , MgO и CaO заставляет С. П. Попова выделить этот минерал в особую разновидность вивианита, пара-вивианит, имеющий формулу $(Fe, Mn, Mg, Ca)_3 P_2O_8 \cdot 8H_2O$. При содержании Mn , Mg и Ca в сумме менее 1% минерал представляет типичный вивианит.

II. β -керченит (образцы из Яныш-Такиля) встречается в виде тонких пропластков и маленьких гнезд.

Под микроскопом β -керченит оказывается явственно кристаллическим, действует на поляризованный свет, обладает плеохроизмом и на ряду с зернышками неправильной формы содержит много вытянутых пластинок, сходных с пластинками спайности вивианита.

		Теоретически
P_2O_5	28,25	28,04
Fe_2O_3	20,32	21,04
FeO	23,47	23,67
MnO	0,08	
MgO	0,09	
CaO	0,11	
H_2O	27,38	27,25
	99,0	100,00

Формула β -керченита:



III. α -керченит. Кристаллическое вещество темно-зеленого иногда почти черного цвета, из Камыш-Бурунского рудника. Черта и порошок зеленые.

		Теоретически
P_2O_5	28,20	28,40
Fe_2O_3	32,93	32,00
FeO	9,49	14,40
MnO	1,92	} 13,43
MgO	1,55	
CaO	0,47	
H_2O	24,98	
	99,54	25,20
		100,00

Формула, по данным анализа:

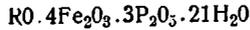


Происходя из паравивианита, α -керченит всегда является в псевдоморфозах по его кристаллам.

IV. В тех же местах: Яныш-Такиле и Камыш-Буруне встречаются наряду с описанными закисно-окисными фосфатами чисто окисные соединения, также образуя псевдоморфозы по вивианиту: оксикерченит.

P ₂ O ₅	28,04	} 4,58	28,12
Fe ₂ O ₃	41,82		42,24
MnO	2,57		4,69
MgO	1,22		
CaO	0,79		
H ₂ O	24,98		24,95
	<u>99,42</u>		<u>100,00</u>

Формула оксикерченита:



Основное первичное вещество закисно-окисных и окисных фосфатов—чисто закисные фосфаты железа: вивиант и паравивиант.

Под влиянием окисления этих минералов кислородом воздуха и циркуляции растворов, вызывающих замещение частиц Mn, Ca и Mg, образуются β-керченит, α-керченит и оксикерченит.

Химическая формула анапайта — (Ca, Fe)₃(PO₄)₂ · 4H₂O—выведена С. П. Поповым на основании следующего анализа:

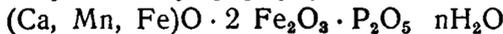
P ₂ O ₅	34,50	CaO	27,72
FeO	20,00	H ₂ O	18,33

По заключению А. Закса (32) и И. Лочка (33), формула анапайта должна иметь следующий вид: Ca₂Fe(PO₄)₂ · 4H₂O.

В Камыш-Буруне Поповым был найден также землистый фосфат светло-зеленого цвета состава:

P ₂ O ₅	30,09	MnO	2,10	CO ₂	5,28
Fe ₂ O ₃	37,81	CaO	12,43	H ₂ O	11,63
FeO	0,29	MgO	следы.		
					<u>99,83;</u>

П. А. Двойченко (57) предложил назвать этот фосфат митридатитом и придал ему формулу:



Ф. В. Чухров (82), исследовавший несколько образцов фосфата, аналогичного по своим свойствам светло-зеленому фосфату С. П. Попова, пришел к заключению, что митридатитом следует называть минерал с формулой: 3CaO · 2Fe₂O₃ · 2P₂O₅ · nH₂O.

Что касается местонахождения различных разновидностей фосфатов, то вно-кристаллические разности, приуроченные в большинстве случаев к полостям пустых раковин разных моллюсков—Cardium, Dreissensia, Congeria и пр., согласно Попову, представляют вторичные продукты, образовавшиеся в пластах бурого железняка, после отложения последних.

Слои и пропластки фосфатов землистого характера, переслаивающиеся с бурым железняком и железистыми глинами и часто с ними перемешанные, имеют первичное происхождение.

Они образовались одновременно и в связи с бурым железняком. Первичный минерал всегда закисный фосфат.

В вопросе о генезисе керченских руд С. П. Попов высказывается очень осторожно: „При выводе умозаключений о происхождении керченских бурых железняков следует иметь в виду оолитовый характер этих руд. Во взглядах на образование железных оолитов существует два направления. Одни ученые приписывают им вторичное происхождение из известковых или феррисиликатовых оолитов, другие полагают, что они образовались непосредственно“ (34, стр. 141).

„Повидимому, эта разница во взглядах объясняется объектами исследования: несомненно оолиты разных месторождений и разных эпох образования могут быть объяснены различно“. С. П. Попов в своей работе приводит мнения Гюмбеля, Гауба, Линка и других об образовании оолитовых железных руд: „В результате всех этих работ и других общие условия образования оолитов бурых железняков представляются в следующем виде: железо, находящееся в растворе в виде солей двууглекислой, серноокислой или соли гумусовых кислот, может осаждаться в виде следующих соединений:

- 1) Углекислого железа при потере бикарбонатом CO_2 или при действии углекислых щелочей и углекислого аммония на другие растворимые соли;
- 2) в виде основных серноокислых солей или таких же солей разных гумусовых кислот (креновой и т. п.);
- 3) в виде черного гидрата сернистого железа действием H_2S , развиваемого низшими организмами;
- 4) в виде гидрата закиси железа;
- 5) в виде гидрата окиси железа при процессах жизнедеятельности некоторых организмов или просто действием кислорода на растворы двууглекислого железа“ (34, стр. 143).

С. П. Попов на основании нахождения в керченских рудах сидерита, в особенности землистой разновидности этого минерала, находит аналогию между керченскими рудными отложениями и современными или постплиоценовыми железистыми образованиями средней Европы (Голландских и Мекленбургских болот).

Хотя им не найдены были сернистые соединения железа в керченских и таманских бурых железняках, он предполагает, что таковые в них были, но успели окислиться и что путем реакции обменного разложения вся сера сконцентрировалась в серноокислых соединениях, гипсе и барите, скопления которых образуют местами целые прослойки.

„Кажется, можно заметить, что между нахождением сидерита и гипса существует некоторое соотношение, гипсовые пропластики наиболее развиты в тех рудниках, где не найдено сидерита (Нов. Карантин). Наоборот, богатые последним рудники (Камыш-Бурун, Железный Рог) бедны первичным (в виде прослоек и конкреций) гипсом“.

„Можно думать, что в разных местах понтического бассейна, очевидно, вследствие некоторого различия местных условий, преобладали различные процессы: в одних выделение железа

происходило преимущественно в виде углекислого железа, в других—в виде сернистого или окисного гидрата“.

Наибольшую трудность представляет для П о п о в а объяснение присутствия в железных оолитах кремнекислоты.

„Роль этой кремнекислоты является едва ли не самым темным явлением во всем процессе образования руд этого рода“. С. П. Попов отвергает единственно возможное объяснение: присутствие здесь кремнекислоты в виде ферро- и ферросиликатов:

„При помощи ли организмов или неорганическим путем все же железо будет оседать в виде карбонатов, гидратов, сульфида, но не в виде силиката. Другое дело, если бы здесь имело место происхождение гидратов железа из каких-нибудь ферросиликатов: тюрингита, шамозита, каковые мы имеем, напр., в лотарингских минеттах, или хотя бы глауконита.

Но нигде мы не видим никаких остатков веществ такого рода. Трудно думать, чтобы такие сравнительно устойчивые минералы успели превратиться и исчезнуть без следа в отложениях геологически очень молодого возраста. Более вероятным является предположение, что мы имеем здесь тесную смесь двух коллоидных гидратов, железного и кремневого“ (34, стр. 146).

Итак, описав, какой возможен генезис оолитов железных руд согласно мнению различных исследователей, С. П. Попов пришел к выводу, что почти все эти возможности осуществлены при образовании керченского и таманского рудных месторождений: они отлагались 1) в виде карбонатов, 2) в виде гидратов окиси железа, 3) в виде сернистого железа, причем в разных частях киммерийского моря шло то образование карбонатов, то образование сернистого железа, то образование гидратов окиси железа. Но кроме этих, так сказать обычных, не раз описанных способов образования оолитов, Попов полагает, что на основании изучения отношений между бурым железняком и сидеритом в описываемом месторождении можно выдвинуть еще один способ: оолиты бурого железняка могли образоваться из плотного сидерита путем химических реакций, происходящих вокруг отдельных точек.

Сидерит в свою очередь мог произойти из известняка и таким образом гипотезы Link'a, Meunier и Saueux также могут получить применение к объяснению образования керченских и таманских руд.

„Может быть,—говорит Попов,—здесь возможно то объяснение, что обыкновенный известняк перешел сначала в плотный сидерит, а в этом последнем образовались железные оолиты, конечно, если есть основание признать за исходную породу известняк“.

„Описывая этот способ происхождения оолитов, я вовсе не стану утверждать что все кер-

ченские и таманские оолиты произошли таким образом* (34, стр. 150) (Разрядка наша. М. К.).

По вопросу о роли организмов в образовании керченских рудных месторождений Попов приводит ряд литературных указаний Виноградского, Senf'a, Sohn'a, Stappf'a, Molisch'a и других, но вывода из этого для объяснения генезиса керченских руд не делает.

Попов при объяснении им генезиса керченских руд не уделяет достаточно внимания цементу, который связывает оолиты. Он различает следующие виды цемента: а) железистый, б) глинистый, в) железисто-глинистый,—как господствующие и распространенные на протяжении целых пластов, и с ограниченным распространением, г) марганцевистый и железисто-марганцевистый, д) известково-глинистый и реже известковый, е) кремнисто-глинистый и ж) баритовый.

С. П. Попов правильно отмечает переходы от железняков к более или менее железистым глинам (в береговом Яныш-Такильском обнажении и в Железном Рого), но не ставит вопроса, как эти железистые глины произошли и какое генетическое отношение существует между ними и оолитами.

Попов проводил свои наблюдения над береговыми обнажениями рудных мульд, которые разрабатывались в старых рудниках.

Глубоких частей месторождений он, очевидно, не знал. Только в одном случае он упоминает колодец, открытый в имени Бока, который дошел до рудных пластов; при этом обломки руды, вынутые из колодца, оказались более темного цвета, чем береговая руда.

Это была, очевидно, так называемая „табачная“ руда первичной зоны керченских месторождений (закисно-окисной зоны), изучение которой дало нам возможность выяснить генезис керченских руд.

Отсутствие конкретных выводов о генезисе керченских руд в работах С. П. Попова объясняется двумя причинами:

1) Он наблюдал только верхнюю зону (окисную зону) керченских месторождений и 2) он не исследовал цемента оолитов, очевидно считая это второстепенным вопросом, тогда как в действительности оолиты большею частью произошли, как видно из дальнейшего, из цемента.

Изучая новый минералогический вид мельниковит Doss (35) делает предположение, не будут ли, хотя бы отчасти, лимонитовые оолиты Керченского полуострова продуктами превращения пиритовых оолитов, происшедших из мельниковита.

Доказательство он видит в том, что в керченских рудах оолиты встречаются совместно с баритом и гипсом одного и того же возраста.

„Мельниковит“ отличается от пирита и марказита (при одинаковом химическом составе) тонко-кристаллической структу-

рой, неровным раковистым изломом, твердостью между 2 и 3 уд. весом 4,2—4,3, легко растворяется в HCl, выделяя H₂S, легко переводится в гидрат окиси железа горячим раствором едкого кали, бромистой воды, или 10% раствором сернистого натрия. При кипячении с водой происходит гидролитический распад на FeS + S, при этом FeS переходит в гидрат окиси железа.

Минерал встречается в виде плотных масс, совершенно непрозрачных, обломки показывают слоистое строение; также наблюдается в шарообразных и овальных формах (до 1/3 мм в диаметре, редко до 1 мм). Мельниковит с течением времени переходит в пирит.

Интересно, что на точку зрения Doss'a стал Hummel, обобщая ее в большей степени, чем первый. „Известны оолиты бурого железняка в Керченском районе, которые наверно произошли из пиритовых оолитов, т. к. они действительно содержат большие количества гипса и этим отличаются от других железорудных оолитов“ (36).

Doss и Hummel преувеличивают действительное содержание гипса в керченских рудах (среднее содержание гипса не превышает 1—2%).

Совершенно немисливо себе представить, что в морских бассейнах, в которых откладывались керченские руды, было такое выделение сероводорода, которое привело бы к образованию большого количества пиритных оолитов, так как в этом случае мы бы не имели той богатой фауны, которая встречается в пластах керченских руд.

Сам Hummel говорит, что „области моря, в которых образуется большое количество пирита, мало пригодны для развития фауны. Пиритоносные глины содержат поэтому лишь жалкую фауну“ (Kümmerfaune).

Однако, процесс, о котором говорят Doss и Hummel (образование сульфидов), имел место при образовании керченских руд, но лишь в незначительном масштабе, как мы укажем это ниже.

В 1913 г. К. И. Богданович (37) высказал предположение, что керченские руды образовались в форме окиси и для них нет никаких оснований предполагать какое-либо превращение железистого осадка. „В этих рудах,—говорит он—мы имеем наиболее наглядный пример отложения железа именно в форме водной окиси; в присутствии воздуха в подвижной мелководной зоне моря отложения в этой форме являются наиболее вероятными“.

К. И. Богданович уже совершенно правильно учитывает значение силикатов для образования железных руд для ряда месторождений, в том числе для минеттовой области Лотаринги, но для керченских руд он отрицает такого рода зависимость от силикатных образований.

К. И. Богданович определяет общий запас керченских руд в 900 млн. тонн.

В 1914 г. А. Е. Ферсман (38) в статье „Химическая жизнь Крыма в прошлом и настоящем“ высказывает ту мысль, что оолитовые железняки произошли путем превращения известковых оолитов в оолиты закиси железа, а потом бурого железняка.

В. И. Лучицкий (39) в сводной работе по керченским рудам дает величину разведанных запасов в 11 млн. т, предполагаемых минимальных 1,3 миллиарда тонн, вероятных 2,5 миллиарда тонн. Месторождение к этому времени (1923 г.) не было изучено, хотя имелось уже представление об его исключительной мощности.

Только в начале 1926 г. б. Геол. комитетом начали вестись систематические геолого-разведочные работы, которые в конце 1930 г. были закончены Институтом черных металлов ГГРУ.

Работы велись под руководством С. В. Константинова и опубликованы с значительным запозданием в Трудах Геолого-разведочного управления (40).

Разведка охватила Кыз-Аульскую мульду, Эльтигень-Ортельскую, Камыш-Бурунскую, Северную, Баксинскую, Кезенскую, Акманайскую и ряд других мульд. Разведка северной мульды велась только в краевых зонах, в виду весьма значительной глубины залегания руды в средних частях мульды. Краевые зоны мульды разведаны довольно подробно: Чегене-Салынский участок, Скассиев-Фонтан, Багерovo, Насырский, Краснокутский и Китенский участки. Разведка велась исключительно буровыми скважинами, только в 1930 г. было проведено 17 проверочных шурфов в районе Камыш-Бурунской мульды.

Бурение глубоких скважин в районе Акташского озера и северной части Крыма не было проведено, т. е. значительная площадь, прилегающая к Сивашскому озеру, осталась не разведанной, также как остались неучтенными запасы категорий C_2 площади, прилегающей к Акташскому озеру. Обследованная площадь по десяти мульдам составила 150 кв. км и показала запасы категории $A_2 + B$ в 1096,0 + 546,2 млн. т. Запасы категории C определены в 1084 млн. т., суммарные запасы $A_2 + B + C$ 2.700 млн. т. Таким образом детальная разведка керченских рудных месторождений показала, что они имеют мировое значение и являются первыми по мощности в Союзе.

С. В. Константинов с сотрудниками различают 5 типов руд:

1) Светлокоричневую; оолиты большей частью размерами от долей мм до 6—8 мм, редко до 20 мм. Цемент песчано-глинистый. Содержание Mn 1,7—2%.

2) Темнокоричневую; оолиты темно-бурые и черные, блестящие, более мелкие, чем в первом типе. Цемент песчано-глинистый. Руда марганцовистая. Содержание Mn от 1,7—2 до 4%. Во влажном состоянии руда пластична.

3) Черную руду; оолиты мелкие, черные, блестящие. Цемент в подчиненном количестве.

Руда сильно марганцовистая, содержание марганца доходит до 10,5%. Встречаются в незначительном количестве плотные разности, назыв. „коржами“, представляющие скопления оолитов, сцементированных псиломеланом, редко баритом.

4) Табачную руду, по высыхании темно-коричневую: Оолиты темнокоричневые, иногда облечены коркой вивианита, поперечник их до 1 см; по твердости близки к цементу. Цемент глинистый, изредка попадаются кварцевые зерна. Влажная руда плотная, в сухом состоянии б. ч. распадается или разламывается руками.

5) Сидерит, весьма плотный, однородный, залегает в виде прослоев мощностью 10—15 см, главным образом в табачных рудах; иногда образует почву всего рудного пласта.

Ниже мы приводим геологические разрезы по отдельным мульдам так, как они приведены у Константова.

Камыш-бурунская мульда

Четвертичные отложения (Q) представлены почвенным слоем и лессовидными суглинками. Мощность лессовидных суглинков варьирует от 2 до 30 м.

Верхне-надрудные отложения ($N_2P_2^4$) представлены пестрыми желтовато-серыми, серыми, обычно сильно песчанистыми глинами и тонкозернистыми кварцевыми песками. Мощность верхних надрудных отложений колеблется от 0 до 26 м.

Киммерийский ярус ($N_2 P_2^{1, 2, 3}$). Верхний отдел состоит из зеленовато-серых пластичных глин, местами с одним или двумя прослоями руды, литологически отличающейся от руды основного рудного пласта.

На большей глубине зеленовато-серые глины сменяются голубовато- и синеовато-серыми пластичными глинами. Отличительное их свойство—наличие закисного железа (при действии соляной кислоты из них выделяется сероводород). Содержание железа в этих глинах доходит до 9—10%, кремнезема около 50%, при чем кварца в виде механической примеси весьма малое количество.

Средний отдел киммерийского яруса состоит из собственно рудных отложений с подчиненными им линзами синих глин и банок ракушечника, мощность доходит до 18,5 м.

Руда залегает почти всюду непосредственно на понте (N_2P_1), который обнаружен в почве рудного пласта почти во всех буровых скважинах.

Понтические отложения. (N_2P_1) Состоят из фалек. Фалены представляют главным образом скопления раковин понтических моллюсков и гастропод, весьма слабо сцементированных песчано-глинистой массой.

Состав типичных руд Камыш-бурунской мулды по Константову¹

№№ скваж.	№№ образц.	Глубина в м	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Влага	Потеря при прокалив.
15	Ш ₈ -9	29,00-33,00	18,47	55,78	2,89	1,46	2,32	1,31	0,90	0,76	5,49	10,73
49	Ш ₂ -4	29,75-35,50	18,95	52,96	5,45	2,19	1,14	1,30	0,79	1,31	5,98	10,18
80	Ш ₃ -4	28,0-32,0	15,73	57,17	5,04	1,47	1,17	1,25	0,62	1,37	6,10	10,53
98	Ш ₂ -3	—	20,16	42,40	6,62	2,27	1,51	5,68	0,71	0,96	5,37	12,39
98	Ш ₂ 4	35,0-40,0	18,02	53,58	4,43	1,64	2,12	2,80	0,33	0,82	5,38	8,75
99	Ш ₂ -4	48,0-53,25	20,60	48,14	10,02	1,11	2,19	2,50	0,57	0,63	6,57	7,45
107	Ш ₆ 3	33,0-33,5	15,74	55,98	2,55	1,92	2,02	1,84	1,37	1,11	6,11	11,36

Эльтигень-Ортельская мульда

С. В. Константиновым и его сотрудниками дается для этой мульды следующий геологический разрез.

Современные и более древние постплиоценовые отложения (Q): чернозем до 1 м мощностью и песчано-глинистая толща, сильно известковистая, со стяжениями извести и сравнительно редкими скоплениями кристаллов гипса в верхних горизонтах. Мощность 0—16 м.

Верхне-надрудные отложения ($N_2P_2^4$)—представлены серыми и голубовато-серыми глинами. Мощность колеблется в пределах 0—9 м.

Рудные отложения ($N_2P_2^{1-3}$)—представлены, главным образом, рудой, которой подчинены относительно небольшие линзы голубовато-серых глин и банок ракушечника в юго-западной части. На значительных, хотя и не сплошных площадях рудные отложения подстилаются небольшой мощности (10—15 см) прослойком весьма плотного сидерита. В юго-западной части мульды довольно часто встречаются стяжения барита, приуроченные к определенным горизонтам. Средняя мощность рудных отложений 9,4 м.

Понтические отложения (N_2P_1), подстилающие рудные, выражены обычно светло-желтыми песчанистыми глинами с типичной фауной. Мощность 20—25 м.

Мульда овальной формы вытянута с северо-востока на юго-запад. Длинная ось ее около 5,5 км, короткая около 2 км. Углы падения составляют 2—3°, в СЗ части угол падения равен 4—5°.

Наблюдается несогласие в залегании отложений различного возраста, которое выражается не только в возрастании углов падения по мере перехода от более молодых отложений к более древним (угол падения мэотиса до 10—12°), но и в размывании нижележащих отложений.

Такое соотношение имеет место между нижним понтом и киммерийскими отложениями в северной части мульды, где рудные отложения налегают непосредственно на мэотис.

Кыз-Аульская мульда.

Четвертичные отложения (Q)—представлены почвенным слоем мощностью до 1 м и лессовидными суглинками. Характерная черта суглинков—значительное содержание извести, образующей плотные конкреции белого и серого цвета; нередко скопления этих конкреций образуют пропластки мощностью до 1 м.

Верхне-надрудные отложения ($N_2P_2^4$)—представлены пестрыми песчанистыми глинами тонкослоистого строения.

Химический состав руд и рудных глин Эльтигенъ-Ортельского месторождения по Константову¹

№№ скваж.	№№ образцов	Глубина в метрах	Типы руды и глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	Потеря при прокалив	Влага
63	Ш 1—3	11,5—14,0	Темно-коричневая	20,89	7,31	46,73	5,12	2,22	0,68	1,56	0,97	9,52	5,34
63	Ш 4—13	14,0—24,0	Черная	17,12	13,19	41,08	7,63	2,29	0,30	1,70	0,75	15,9	5,85
63	Ш 14 15	24,0—26,0	Темно-коричн.	15,69	8,27	53,28	1,04	2,56	0,17	2,58	0,94	14,94	6,21
64	Ш—15	15,0—15,5	То же	16,27	8,51	51,82	0,71	2,15	0,30	2,77	0,30	2,22	13,98
64	Ш—16	15,5—16,5	Глина железист.	28,61	8,31	39,33	0,29	1,73	1,51	1,49	0,27	7,45	10,04
64	Ш—19	18,0 19,0	То же	31,06	9,89	33,50	0,41	1,74	0,74	1,36	0,57	9,02	10,96
92	Ш—1—4	6,5—14,5	Темно-коричн. и черная	15,10	7,14	50,53	5,50	2,32	1,01	1,88	0,29	10,11	5,63
106	Ш—16	39,0—41,5	Глина коричн. с включ. керченита	36,08	7,88	32,26	0,40	1,82	1,34	1,54	1,07	5,53	11,40

¹ 40; стр. 58

Киммерийский ярус ($N_2P_2^3$, $N_2P_2^2$; $N_2P_2^1$)—представлен всеми тремя горизонтами: верхним, средним и нижним.

Верхне-киммерийский горизонт представлен одним и иногда несколькими пропластками руды, табачными глинами и голубыми песчаными и пластичными глинами. Пропластки руды состоят из оолитов бурого железняка, слабо сцементированных песчано-глинистой массой, чаще в этих пропластках господствующую роль играет песок, а оолиты имеют лишь подчиненное значение. Мощность не превышает 1 м.

Мощность всего горизонта варьирует от 0 на периферии до 30—35 м в середине мульды.

Средне-киммерийский горизонт представлен пластами руды, состоящей из оолитов бурого железняка, сцементированных песчано-глинистой сильно железистой массой. В береговом обнажении рудные пласты выходят в обрыве на протяжении 2 км. Особенный интерес представляет присутствие пластов и желваков сидерита.

Нижне-киммерийский горизонт представлен однообразной толщей синих глин, часто железистых, иногда включающих в незначительном количестве β -керченит. Глины эти с соляной кислотой выделяют сероводород.

Понтический ярус (N_2P_1). В отличие от других мульд Керченского полуострова, верхний понт в Кыз-аульской мульде выражен синевато-серыми глинами, переполненными отпечатками раковин (часто *Valenciennesia*).

Кыз-аульская мульда, с почти-симметричными крыльями, замкнута со всех сторон. Более древние породы, слагающие мульду, дают более крутые углы падения, молодые залегают все более и более полого.

Мощность рудного пласта колеблется в широких пределах, доходя до 23 м.

Константиновым и его сотрудниками были сделаны интересные наблюдения ряда складок в рудном пласте. Так, в восточном карьере рудника имеется небольшое антиклинальное поднятие пласта; рудный пласт образует здесь совершенно правильную антиклиналь в миниатюре. Ось этой антиклинали перпендикулярна длинной оси мульды. Поднятию подвергся рудный пласт, вышележащие надрудные отложения и четвертичные глины залегают нормально.

Антиклинальное поднятие еще больших размеров имеется в узкой части мульды севернее кургана Кызыл-Таш. Это антиклинальное поднятие резко разграничивает мульду на две почти обособленные части: большую юго-западную и меньшую северо-восточную.

В юго-западной (большей части мульды) рудный пласт залегают вполне нормально, заметна лишь небольшая асимметричность в крыльях мульды.

Химический состав руд Кыз-Аульского месторождения по Константову ¹

№№ скважин	Образцы		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Влага	Потери при прокалив.
	№№	Глубина м										
5	Ш-11-Ш-14	24,0-27,0	52,56	19,90	3,69	1,50	1,93	1,95	0,63	0,62	7,51	8,86
35	Ш-1-Ш-3	16,0-22,0	46,63	17,47	6,54	7,34	1,73	3,32	0,70	0,61	5,83	9,62
35	Ш-4-Ш-7	22,0-31,5	51,47	18,55	4,60	3,29	1,93	2,45	0,58	0,80	6,58	9,26
39	Ш-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	28,0-44,0	43,08	15,31	10,80	8,79	1,92	2,54	0,77	0,70	6,55	9,09
44	Ш-1-Ш-7	36,5-49,5	42,67	21,03	5,15	6,09	1,66	3,30	0,79	0,46	7,78	10,68
44	Ш-8-Ш-10	49,5-54,5	57,41	15,19	1,47	3,20	2,02	2,12	0,93	0,73	6,71	10,71
65	Ш-1-Ш-2	0,0-6,0	38,29	34,09	6,32	3,57	1,54	2,09	0,58	0,31	5,44	8,22
65	Ш-8-Ш-9	0,0-6,0	45,45	18,29	10,48	0,82	2,14	3,48	0,67	0,96	7,93	16,40

¹ 40; стр 74, 75

В северо-восточной (меньшей) части мульды имеется некоторое различие в направлении оси: в то время как ось юго-западной части мульды направлена под углом 35—40° к меридиану, ось северо-восточной части мульды принимает почти меридиональное направление.

Баксинская мульда

Имеет значительные особенности, отличающие ее от других рудных мульд Керченского полуострова; здесь не наблюдается непрерывного пласта руды; средне-киммерийский ярус представлен несколькими пластами и линзами руды, отделенными друг от друга глинами. Как руды, так и глины сильно меняются в мощности по всем трем координатам.

Сказанное относится лишь к кольцевой зоне мульды, глубокие части ее разведкой не затронуты.

Северная мульда

Самая большая из всех изученных б. Геолкомом рудных мульд. Простирается в широтном направлении от села Аджимушкой на востоке до села Кият на западе; примерно по длинной оси мульды проходит железнодорожная линия Владиславка—Керчь. Северная граница мульды—хребты верхне-сарматских мшанковых известняков. Полоса выхода мшанковых известняков—также ее южная граница.

В состав северной мульды входят: отвод Керченского металлургического завода, Катерлезский участок, Чегене-Салынский участок, Насырский участок. Отдельные участки северной мульды изучены не с одинаковой полнотой и максимум запасов дается по категории С; исключение составляет Чегене-Салынский участок, где условия залегания руды настолько благоприятны и запасы категории А₂ настолько велики, что при эксплуатационной разведке этого участка мы сделали выводы о возможности постройки одного или двух металлургических заводов на базе руд этого участка (41).

Вопросов генезиса С. В. Константинов с сотрудниками совершенно не касаются.

Нужно полагать, что на основе работы Константинова и его сотрудников проф. Н. И. Свистальским (42) высказано во II томе „Курса рудных месторождений“ следующее:

„Месторождения эти являются типичными осадочными, рудный пласт занимает вполне определенный стратиграфический горизонт в серии плиоценовых отложений, распространенных в северной и восточной частях Керченского полуострова“ (42, стр. 117). Сравнивая процесс образования керченских руд с процессом образования руд лотарингских, Н. И. Свистальский говорит следующее: „В лотарингских рудах в значительном количестве параллельно с лимонитом образовались силикат

железа и его карбонаты. Можно даже предположить, что первоначально оолиты состояли целиком либо из силикатов железа, либо из карбонатов его, т. е. были представлены закисными соединениями железа, и лишь впоследствии, благодаря процессам окисления, силикаты железа были превращены в лимонит“.

„Из состава руд лотарингских можно видеть, что процесс преобразования их на дне Юрского моря был более сложным, чем руд керченского месторождения“ (42, стр. 120).

Из дальнейшего нашего изложения будет видно, что между процессами образования лотарингских руд и керченских существует весьма большая аналогия.

К вопросам генезиса мы подходим с тем критерием, который дает нам изучение геохимии рудных месторождений.

Генезис минеральных образований в том смысле, как этот термин применяется обычно, означает определенный момент в их истории, момент, связанный с их образованием.

Геохимическое изучение месторождений предполагает изучение всего исторического процесса, который в своем развитии проходит то или иное рудное месторождение.

Мы понимаем геохимическое изучение месторождений, так как это установлено В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом и В. М. Гольдшмидтом, как изучение истории химических элементов, составляющих рудное тело, и законов их распределения.

При изучении геохимии рудных месторождений необходимо учитывать как качественную сторону процесса, так и количественную.

С теоретической точки зрения история химического элемента, образующего большие скопления, протекает своеобразно, и это своеобразие необходимо учесть.

Академик А. Е. Ферсман (38) в статье: „Химическая жизнь Крыма в ее прошлом и настоящем“ устанавливает наличие в Крыму следующих элементов.

Химические элементы Крыма по данным акад. А. Е. Ферсмана 1913	Химические элементы керченских месторождений по данным проф. М. И. Кантора 1934	Химические элементы Крыма по данным акад. А. Е. Ферсмана 1913	Химические элементы керченских месторождений по данным проф. М. И. Кантора 1934
H	H	Ti	Ti
B	отсутствует	Fe	Fe
C	C	Ni	Ni
N	N	отсутствует	Co
O	O	Cu	Cu
F	F	Zn	Zn
Na	Na	Sr	Sr
Mg	Mg	Cd	отсутствует

Химические элементы Крыма по данным акад. А. Е. Ферсмана 1913	Химические элементы керченских месторождений по данным проф. М. И. Кантора 1934	Химические элементы Крыма по данным акад. А. Е. Ферсмана 1913	Химические элементы керченских месторождений по данным проф. М. И. Кантора 1934
Al Si P S Cl K Ca Mn	Al Si P S Cl K Ca Mn	Va отсутствует Li As Hg Pb Zr	Va Cr V Li As отсутствует ” ”

Как видно из этой таблицы, в керченских месторождениях имеются все элементы Крыма, названные А. Е. Ферсманом, кроме бора и кадмия, но кроме того в керченских рудах установлено еще присутствие ванадия, кобальта и хрома.

Обращаем внимание на присутствие мышьяка, который при разрешении Керченской проблемы сыграл большую роль. О количественных соотношениях мышьяка в рудах упомянем ниже.

Считаем интересным отметить, что при изучении балаклавских известняков юрского возраста установлено в них наличие мышьяка. Правда, количество мышьяка было в них одно время сильно преувеличено. В нашей лаборатории с несомненностью доказано присутствие этого элемента; при этом исключается всякая возможность загрязнения реактивов, так как испытание велось при самых тщательных условиях, и в приборе Марша было получено характерное металлическое зеркало мышьяка. Весьма возможно, что и другие горные породы Крыма при анализе покажут наличие мышьяка, хотя бы в минимальных количествах.

То же самое необходимо отнести и к ванадию. Мы считаем вероятным, что анализы горных пород Крыма на ванадий также покажут его наличие. В нашей лаборатории были опробованы на ванадий образцы надрудных пластов Ново-Карантинного рудника. Они показали содержание в 0,02—0,03%.

Кобальт не констатирован среди элементов Крыма, но наличие никеля заставляет предполагать и присутствие кобальта.

Таким образом из 29 элементов, встречающихся в Крыму, 25 установлены и в Керченских месторождениях.

Для качественной характеристики рудных месторождений Керченского полуострова приведем ряд валовых анализов руд с возможной полнотой: они помогут выяснить среднее процентное содержание химических элементов в руде, закономерности в распределении этих элементов и послужат материалом для выяснения вопросов минералогии и геохимии месторождения.

Химический состав Керченской руды Ново-Карантинного рудника по данным лаборатории Керченского завода

№№	Глубина м	Влага	Fe	Mn	P	Примечание
1	0,5	11,2	41,03	2,59	1,19	Вертикальный разрез 170 м от начала забоя
2	0,1	10,0	49,73	1,43	1,24	
3	1,5	11,3	41,46	0,75	1,37	
4	2,0	8,2	42,51	3,87	1,24	
5	2,5	13,7	43,15	3,08	1,28	
6	3,0	10,0	45,90	1,25	1,32	
7	3,5	13,6	44,40	0,62	1,00	
8	4,0	16,4	36,50	1,46	1,29	
9	4,5	14,5	40,60	3,65	1,07	
10	5,0	11,6	38,95	2,69	0,90	
11	5,5	13,6	44,15	1,46	1,10	
12	6,0	13,3	44,80	1,76	0,99	
13	6,5	14,8	45,20	1,06	1,21	
1	0,5	11,1	33,20	3,90	0,90	Вертикальный разрез 410 м от начала забоя
2	1,0	6,6	37,8	4,46	1,13	
3	2,5	3,5	42,26	2,55	1,28	
4	2,0	8,1	42,90	2,12	1,30	
5	2,5	5,1	40,35	3,96	1,28	
6	3,0	6,4	42,70	1,76	1,19	
7	3,5	12,5	38,15	1,78	0,59	
8	4,0	14,8	38,25	1,47	0,94	
9	4,5	11,6	42,70	1,20	1,04	
10	5,0	15,1	38,55	2,00	1,04	
11	5,5	14,3	39,76	1,68	1,00	
12	6,0	14,2	42,70	0,50	0,85	
1	0,5	12,5	40,36	2,43	1,30	Вертикальный разрез 555 м от начала забоя
2	1,0	11,2	44,35	1,21	1,23	
3	1,5	11,3	45,45	0,71	1,31	
4	2,0	9,9	45,45	1,03	1,17	
5	2,5	11,8	42,45	1,77	1,00	
6	3,0	11,0	39,72	2,05	1,10	
7	3,5	11,3	41,00	1,77	1,09	
8	4,0	15,2	42,70	1,40	1,19	
9	4,5	10,1	47,10	0,34	1,02	
10	5,0	20,5	36,75	0,47	0,87	

Состав руды Ново-Карантинного рудника ¹

	Анализ лаборатории в Дюссельдорфе (Германия)	Анализ лаборатории в Дисбурге (Германия)
Fe ₂ O ₃	63,00	62,63
FeO	1,00	—
MnO	2,50	2,45
CaO	1,74	0,38
BaO	—	0,08
MgO	1,09	0,70
Al ₂ O ₃	4,35	3,88
Na ₂ O+K ₂ O	0,20	—
CO ₂	0,21	—
P ₂ O ₅	2,53	2,61
SO ₃	0,38	—
SiO ₂	14,00	13,55
Zn	—	0,08
Cu	—	0,023
As	—	0,125
Потеря при прокал.	10,23	11,94
Сумма	101,28	98,44

Анализы Иванова ²

Камыш - Бурун Генеральная проба	Катерлез Образцы руды						
	I	II	I	II	III	IV	V
Fe ₂ O ₃	65,60	54,62	46,95	53,82	43,85	43,23	47,00
Mn ₂ O ₃	—	7,54	22,00	12,92	18,88	19,15	15,51
SiO ₂	13,62	14,67	9,76	12,09	11,08	10,33	12,00
Al ₂ O ₃	1,89	1,66	1,30	2,39	1,17	1,40	1,25
CaO	—	0,72	0,97	0,53	1,76	2,00	1,37
MgO	—	0,65	0,79	0,42	2,18	1,79	1,09
H ₂ O	16,57	16,31	15,54	15,85	19,13	19,62	18,09
P ₂ O ₅	2,80	2,71	1,26	1,45	2,58	1,83	2,19
SO ₃	0,50	0,26	—	—	0,12	0,38	0,20
Сумма	100,98	99,14	98,57	99,47	100,75	99,73	99,56

¹ По материалам Керченского гос. металл. завода.

² См. стр. 6.

Химический состав камыш-бурунских руд¹ (Шурф 1)

Обр.	2	5+6	8+9	10	11
Fe ₂ O ₃	53,17	61,39	63,84	61,39	48,82
Al ₂ O ₃	6,45	6,21	5,09	5,40	4,28
CaO	1,59	1,68	1,40	1,62	3,74
MgO	0,87	1,15	1,07	1,23	0,50
So ₃	0,73	0,58	0,47	0,60	0,91
P ₂ O ₅	2,65	3,25	3,06	2,91	2,63
Mn ₂ O ₃	0,48	0,95	0,74	0,74	2,25
SiO ₂	24,52	15,16	14,54	17,51	29,70
Прокал.	8,89	10,53	10,24	8,96	7,67
Сумма	99,40	101,01	100,41	100,36	100,50
Fe общ.	37,22	42,97	44,69	42,97	54,17
P	1,16	1,42	1,24	1,27	1,15
S	0,34	0,23	0,18	0,24	0,32
Mn	0,37	0,74	0,52	0,52	1,57
CO ₂	Не опр.				
Гигр. вл.	12,06	9,87	10,29	9,09	14,08

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 9)

Обр.	1+2+3	4	5+6	7	8	9+10+11
Fe ₂ O ₃	58,37	51,73	61,40	55,58	37,57	60,74
Al ₂ O ₃	4,92	5,82	4,86	8,67	12,99	5,06
CaO	1,20	2,34	1,65	1,41	1,94	1,10
MgO	0,34	1,75	0,78	1,19	1,16	1,08
SO ₃	0,34	0,55	0,82	0,63	0,44	0,35
P ₂ O ₅	2,77	3,55	2,77	2,83	1,35	3,01
Mn ₂ O ₃	0,93	0,66	0,87	0,74	0,54	0,79
SiO ₂	21,69	22,54	16,60	19,56	34,20	17,91
Прокал.	10,26	10,24	11,62	9,82	9,36	10,11
Сумма	100,22	99,18	100,77	100,43	99,05	100,15
Fe общ.	40,86	36,21	42,97	38,91	26,30	42,52
P	1,19	1,55	1,19	1,24	0,59	1,31
S	0,14	0,22	0,33	0,27	0,17	0,14
Mn	0,65	0,40	0,56	0,52	0,38	0,68
CO ₂	0,35	0,20	0,31	0,31	0,09	0,31
Гигр. вл.	13,43	8,89	10,53	10,90	13,97	11,19
CaSO ₄	0,58	0,93	1,39	1,07	0,75	0,69
CaCO ₃	0,80	0,45	0,70	0,70	0,20	0,70
CaO	0,47	1,71	0,75	0,58	1,52	0,46

¹ Анализы камыш-бурунских руд проведены в геохимической лаборатории ТСХА при участии химиков: Е. И. Дундур, Е. С. Фирсовой, М. Л. Рафаэль, Н. А. Козловой, П. Н. Никитина, Р. М. Басс и других.

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 10)

Обр.	1+2+3	4	5+6	7+8	9+10	11+12	13	14+15
Fe ₂ O ₃	56,49	48,70	56,49	58,57	48,71	60,57	54,83	56,04
FeO	—	—	—	1,07	—	—	4,97	4,17
Al ₂ O ₃	6,96	8,86	6,86	5,46	7,97	4,79	5,18	3,37
CaO	1,21	1,14	1,49	1,49	2,03	1,68	1,05	2,21
MgO	1,07	1,27	1,01	1,01	1,31	1,00	1,07	1,23
SO ₃	0,67	0,65	0,64	0,67	0,84	1,35	0,74	1,42
P ₂ O ₅	2,68	2,78	3,10	2,68	2,00	2,82	2,88	2,56
Mn ₂ O ₃	0,80	0,77	0,56	0,80	0,54	0,91	0,82	0,70
SiO ₂	20,10	27,34	20,05	16,65	26,68	10,52	16,20	17,00
Прокал.	10,41	9,24	10,56	11,62	10,38	17,76	12,23	12,07
Сумма	100,35	100,71	100,76	100,02	100,46	101,40	100,02	100,77
Fe общ.	39,54	34,09	39,54	41,83	34,10	42,40	42,23	42,46
P	1,17	1,21	1,35	1,17	0,87	1,23	1,26	1,12
S	0,26	0,22	0,28	0,24	0,28	0,56	0,29	0,57
CO ₂	0,31	0,20	0,02	1,40	0,13	0,13	3,21	2,87
Гигр. вл.	10,50	12,79	11,71	9,42	14,53	10,12	9,90	10,51
CaSO ₄	1,14	1,10	1,08	1,09	1,49	2,29	—	—
CaCO ₃	0,70	0,45	0,05	—	0,29	0,29	—	—
CaO	0,38	0,51	0,03	—	1,28	0,58	—	—

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 11)

Обр.	1+2+3	4+5+6
Fe ₂ O ₃	52,71	53,30
FeO	—	3,30
Al ₂ O ₃	7,59	4,43
CaO	1,68	1,57
MgO	1,21	1,03
SO ₃	0,98	0,87
P ₂ O ₅	2,99	2,91
Mn ₂ O ₃	0,94	MnO 0,70
SiO ₂	23,11	19,05
Прокал.	10,10	11,68
Сумма	101,31	98,84
Fe общее	36,90	39,87
P	1,31	1,27
S	0,42	0,34
Mn	0,66	0,55
CO ₂	0,18	2,26
Гигр. влага	13,09	10,36

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 12)

Обр.	1+2+3	4+5+6	7+8	9+10	11+12	13
Fe ₂ O ₃	33,09	45,09	45,46	45,94	45,63	56,10
FeO	10,11	4,55	5,98	6,60	7,55	6,11
Al ₂ O ₃	7,82	7,82	5,46	5,85	6,27	3,68
CaO	1,68	1,80	1,48	1,82	1,93	1,82
MgO	1,10	0,64	1,08	0,73	0,91	0,79
SO ₃	2,58	3,91	4,62	4,34	1,89	1,60
P ₂ O ₅	2,97	3,04	1,90	1,98	2,33	2,65
MnO	1,12	0,75	0,75	0,71	0,70	0,60
SiO ₂	27,33	23,44	24,78	22,36	19,38	15,78
Прокал.	12,36	12,07	12,05	12,41	12,21	11,63
Сумма	99,96	99,71	100,82	99,98	99,80	100,76
Fe общ.	31,00	35,09	36,32	37,28	37,49	44,01
P	1,30	1,33	0,83	0,87	1,02	1,16
S	0,82	1,62	1,87	1,45	0,76	0,66
Mn	0,87	0,58	0,59	0,65	0,54	0,45
CO ₂	2,70	1,60	0,84	2,49	2,70	2,99
Гигр. вл.	15,52	14,32	15,67	13,02	10,07	2,90

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 13)

Обр.	1+2+3	4	5+6	7	8+9	10	11+12+13	14
Fe ₂ O ₃	38,70	51,23	55,13	58,17	55,17	53,90	57,58	46,30
FeO	8,29	4,23	5,09	4,49	4,50	4,26	5,52	8,05
Al ₂ O ₃	10,22	7,00	5,27	4,39	7,79	6,34	4,95	5,46
CaO	1,50	1,81	1,10	2,11	0,82	1,62	2,09	3,00
MgO	1,01	0,54	0,83	1,45	0,92	1,26	0,64	0,99
SO ₃	0,66	0,77	0,67	1,06	0,86	0,64	0,84	1,61
P ₂ O ₅	2,71	3,06	3,21	3,27	2,95	2,49	2,73	2,30
MnO	0,54	0,68	0,75	1,30	0,41	0,66	0,76	0,88
SiO ₂	23,68	20,12	16,90	13,12	15,53	18,69	14,43	20,33
Прокал.	11,96	10,40	10,97	11,33	11,14	10,33	11,23	10,98
Сумма	99,27	99,84	99,92	100,09	100,09	100,19	100,69	99,90
Fe общ.	33,52	39,14	42,54	44,20	42,11	41,03	44,63	38,68
P	1,08	1,34	1,30	1,43	1,29	1,09	1,19	1,00
S	0,26	0,31	1,22	0,35	0,34	0,21	0,34	0,66
Mn	0,42	0,51	0,58	1,01	0,32	0,51	0,59	0,69
CO ₂	4,29	1,22	1,96	1,87	1,54	0,90	2,56	4,26
Гигр. вл.	12,79	12,00	10,36	9,48	9,76	10,48	9,72	11,61

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 14)

Обр.	1+2+3	4+5	6+7	8	9	10	11+12+13
Fe ₂ O ₃	36,16	51,37	55,40	57,16	50,98	55,71	54,51
FeO	9,56	5,73	4,48	5,18	4,97	6,01	6,50
Al ₂ O ₃	8,09	5,17	6,35	5,92	7,46	5,49	5,72
CaO	1,85	1,82	0,94	1,45	1,42	1,50	2,23
MgO	0,83	0,68	0,72	0,44	0,14	0,40	0,26
SO ₃	1,10	0,84	0,94	1,37	0,86	1,36	1,21
P ₂ O ₅	2,48	3,32	2,83	3,01	2,97	2,58	2,92
MnO	1,84	0,85	0,61	0,87	0,63	0,98	0,80
SiO ₂	24,47	18,59	16,43	12,98	19,17	14,09	14,86
Прокал.	12,72	10,69	10,97	11,63	10,87	11,97	11,77
Сумма	99,10	99,06	99,72	100,31	99,47	100,09	100,78
Fe общ.	32,72	40,40	42,25	44,41	39,54	43,66	43,20
P	1,08	1,45	1,24	1,31	1,30	1,13	1,28
S	0,44	0,28	0,37	0,54	0,34	0,54	0,40
Mn	1,43	0,66	0,51	0,52	0,49	0,76	0,62
CO ₂	4,87	1,66	1,39	2,44	1,36	2,55	3,03
Гигр. вл.	12,59	12,19	11,92	9,10	9,58	13,53	10,94

Химический состав камыш-бурунских руд (Шурф 28)

Обр.	1+2	3+4	5
Fe ₂ O ₃	59,59	61,31	52,38
FeO	Her	Her	Her
Al ₂ O ₃	5,36	8,42	5,45
CaO	1,21	1,39	1,86
MgO	1,13	0,87	1,45
SO ₃	0,65	0,49	0,65
P ₂ O ₅	2,52	3,01	1,53
Mn ₂ O ₃	0,53	0,46	0,44
SiO ₂	19,59	16,33	27,48
Прокал.	9,90	10,03	9,48
Сумма	100,49	100,36	100,67
Fe общ.	39,54	42,92	36,67
P	1,10	1,31	0,67
S	0,27	0,20	0,26
Mn	0,41	0,36	0,34
CO ₂	He опр.	He опр.	He опр.
Гигр. вл.	12,19	10,69	12,60

Материалы, приведенные в этих таблицах, позволяют определить некоторые закономерности в распределении химических элементов с глубиной и во взаимном отношении между этими элементами.

1. Между кремнеземом и железом существует обратная корреляция, т. е. увеличению содержания кремнезема соответствует уменьшение процентного содержания железа.

2. В главной своей части фосфор связан с железом.

3. Как общее явление можно отметить более высокое содержание серы в табачных рудах, чем в коричневых. Это объясняется тем, что в табачных рудах больше сульфидов, чем в коричневых.

4. Лишь местами имеются богатые глиной прослойки, как видно по данным шурфа № 9. Увеличению глинозема здесь соответствует ослабление рудообразовательного процесса.

Аналогичные наблюдения нами были сделаны при изучении Чегене-Салынского месторождения (41).

Особое внимание мы уделили исследованию распределения с глубиной мышьяка (41а) и ванадия (45). Мышьяк неравномерно распределяется с глубиной. Его среднее содержание в руде составляет 0,1%.

Ванадий распределяется довольно равномерно по всему профилю месторождения. Это относится как к Ново-Карантинному руднику, так и к Камыш-Бурунской мульде. Его среднее содержание — 0,07%.

Своим равномерным распределением ванадий керченских руд выгодно отличается от ванадия лотарингских руд, в которых его количество колеблется в широких пределах, от 0,001 до 0,1%.

Из приведенных таблиц мы видим, что концентрация химических элементов в керченских месторождениях происходит таким образом:

1. Выше кларковых чисел встречается: Fe, Mn, P, S, V, As, Ba.
2. Близки к кларковым числам (несколько ниже их): Si, Al, Mg, Ca, Ti, Ni, Co.
3. Ниже кларковых чисел: K, Na, Cs.

Для характеристики количественной стороны геохимического процесса образования керченских рудных месторождений необходимо точнее учесть количество запасов руды.

Суммарные запасы 2.700 миллионов тонн не дают еще полного представления о мощности керченских рудных месторождений. Недостаточно исследована «Северная мульда» и почти совершенно не затронута разведкой так называемая Акманайская (Присивашская) мульда.

Акманайской мульдой С. В. Константинов называет большое синклинальное понижение, захватывающее Северную (степную) часть Крыма и всю область вокруг Сивашского озера.

В пределах Керченского полуострова находится лишь небольшая часть этой мульды, которая служит ее восточной границей. Южной границей можно считать Парпачский гребень. Гребень этот протягивается на запад до станции Владиславовка и дальше до деревни Колечь-Мечеть; на запад от этого места границей синклинального понижения является третья Крымская гряда. С севера и северо-востока граница мульды—берег Азовского моря. Весь район прорезывается железной дорогой Джанкой—Владиславовка.

Относительно рудоносности этой мульды, лежащей почти целиком вне пределов Керченского полуострова, имеются весьма скудные данные. Руда залегает в ней на значительно больших глубинах, чем в Керченских мульдах. Мощность рудоносного пласта достигает максимального значения в 5,5 м в пределах Акманайского участка.

В Сеид-Асанской скважине Мелиоратстроя пласт руды встречен на глубине 134 м, мощностью 4 и 4,5 м. Если в Присивашской мульде (правильнее назвать ее Акманай-Джанкойской мульдой) имеются те же условия залегания руд, что и на Керченском полуострове, что весьма вероятно, то запасы этой мульды должны быть порядка нескольких миллиардов тонн. В Акманай-Джанкойской мульде мы имеем огромный резерв железных руд, который нуждается еще в разведке. Но при изучении генезиса керченских руд наличие этого резерва еще более убеждает, что керченское рудное месторождение своими суммарными запасами, уже в настоящее время составляющими около 3 миллиардов тонн, одно из самых мощных в мире.

Осадочный характер этого месторождения полностью установлен и был уже известен Абиху и Андрусову и подтвержден Архангельским. Но именно осадочные месторождения железных руд отличаются своей исключительной мощностью, и к ним принадлежит большая часть разрабатываемых в настоящее время месторождений: на их долю приходится 85% всей добычи железных руд.

Изучение генезиса керченских рудных месторождений, принадлежащих к самым мощным в мире, представляет собой исключительный интерес.

В керченских рудах мы впервые констатировали наличие шамозита (41).

Этот минерал впервые упоминается в 1820 г. Бертье, который исследовал железные руды Шамозонской долины в Швейцарии. Подробно шамозит был исследован Залинским (47). Состав шамозита, по Залинскому (для анализа брался материал, освобожденный от карбоната и магнетита):

SiO ₂ .	23,39	FeO .	34,34
Al ₂ O ₃ .	18,64	MgO	1,44
Fe ₂ O ₃ .	6,06	CaO	1,55
		H ₂ O .	11,01

Залинский дает и приблизительную формулу шамозита: H₆(Fe, Mg)₃ Al₂Si₂O₁₃, которая совпадает с формулой шамозита у Грота.

Аналогичный шамозиту тюрингит был установлен впервые как самостоятельный минерал Брайтгауптом в 1832 г.

Состав тюрингита из Шмидефельда по Залинскому

SiO ₂ .	22,30	FeO .	32,78
Al ₂ O ₃ .	16,81	MgO .	1,30
Fe ₂ O ₃ .	15,13	H ₂ O .	11,04

99,36

Ф о р м у л а : H₁₃(Fe, Mg)₈ (Al, Fe)₈ Si₆O₄₁.

Тюрингит отличается от шамозита большим количеством Fe₂O₃.

Как шамозит, так и тюрингит имеют весьма непостоянный химический состав, оба минерала относятся к лептохлоритам

На непостоянство состава группы лептохлоритов показывает наличие целого ряда названий, встречающихся в литературе для минералов, относящихся к этой группе: 1) шамозит, 2) тюрингит, 3) гриналит, 4) моравит, 5) виридит, 6) бавалит, 7) бертьерит, 8) кронштедтит, 9) дафнит, 10) афросидерит, 11) метаклорит, 12) брунсвит, 13) клементит (много MgO), 14) румфит, 15) стриговит, 16) макенсит.

Обыкновенно лептохлориты встречаются в виде аморфных или крипто-кристаллических масс.

В кислотах они разлагаются с выделением студенистого кремнезема, легко сплавляются в черное магнитное стекло, в стеклянной трубке выделяют воду.

Залинский, который дал очень подробное описание шамозита, старательно отделял в образцах кристаллики магнетита, которые образовались в процессе частичной метаморфизации руды.

При оценке литературных данных о шамозите и о лептохлоритовой группе в целом необходимо отметить, что чисто морфологическое описание минералов без учета их генезиса может привести к ошибочным взглядам. Шамозит (лептохлорит) образуется в коллоидальном состоянии в определенных условиях гидроклимата, при определенной температуре, при определенной величине восстановительно-окислительного потенциала.

В период своего образования это неустойчивые минералы без постоянного химического состава.

Непостоянством своего состава лептохлориты напоминают глауконит. В минералогическом отношении они также сходны с глауконитом, так как в большинстве случаев они встречаются в виде аморфных или скрыто-кристаллических масс и редко образуют ясные кристаллы. В отличие от глауконитов в лептохлоритах преобладает Fe^{2+} над Fe^{3+} , они более богаты железом, в них мало или совсем нет щелочей.

При своем образовании лептохлориты, как и глауконит представляли смесь гелей, которые впоследствии перешли в настоящие химические соединения.

Лептохлориты, согласно Ниттелю (36, стр. 37), образовались при более высоких температурах, чем глауконит. Этим объясняется перевес Fe^{2+} над Fe^{3+} , так как содержание кислорода в морской воде падает с повышением температуры.

Согласно Берцу, между глауконитом и лептохлоритами существует генетическая связь. Глауконит, шамозит и тюрингит одна и та же субстанция; глауконит представляет бесформенную модификацию этой субстанции, шамозит ее концентрически-скорлуповатое развитие, тюрингит продукт кристаллизации коллоидального силиката, который сохранился в шамозите.

Когда лептохлориты подвергаются процессам диагенезиса и метаморфизма, то они переживают значительные изменения, одним из которых является образование магнитного железняка. В результате диагенезиса и метаморфизма эти минералы получают более прочный химический состав и из коллоидного состояния могут перейти в скрыто-кристаллические и кристаллические формы.

В условиях образования керченских лептохлоритов их диагенетические изменения весьма значительны и представляют своеобразные признаки, отличающие их от лептохлоритов других месторождений.

Первое, что нас заставило думать, что мы в керченских рудах имеем шамозит, это наличие в них довольно высокого количества железа, не связанного в фосфатах и карбонатах; при пересчете ряда анализов из указанных нами выше образцов табачных руд получается излишек Fe , который только можно объяснить тем, что он находится в форме ферро-силиката. Но мы при этом наблюдали весьма интересное своеобразное явление: количество Fe не остается постоянным в образцах руды, в свежесынутой руде оно максимально и доходит в некоторых случаях до 25%. При высухании же руды количество Fe значительно падает и через несколько недель устанавливается константа.

Мы поставили ряд наблюдений в лабораторных условиях над свежесынутой рудой и получили следующие результаты:

Изменение закиси железа и влаги в табачной руде камыш-бурунской
мульды

с 27/IX по 17/XI 1933 г.

В р е м я	% FeO	% влаги
Свеже-взятый образец	16,85	34,56
Через 5 суток	9,68	26,25
" 7 "	9,20	21,94
" 10 "	9,02	19,16
" 13 "	7,86	18,17
" 21 "	6,39	15,58
" 29 "	6,35	15,45
" 50 "	5,33	—
После сушки при 105°	5,08	—

С 27/IX по 17/XI 1933 г.

В р е м я	% FeO	% влаги
Свеже-взятый образец	21,00	34,33
Через 5 суток	8,31	22,92
" 7 "	—	—
" 10 "	6,98	19,39
" 13 "	6,95	17,84
" 21 "	5,79	14,10
" 29 "	4,83	13,96
" 50 "	4,59	—
После сушки при 105°	3,74	—

С 4/X по 17/XI 1933 г.

В р е м я	% FeO	% влаги
Свеже-взятый образец	17,35	28,06
Через 6 суток	8,48	10,64
" 9 "	4,73	12,36
" 14 "	3,79	11,64
" 46 "	3,79	—
После сушки при 105°	1,69	—

С 8/XI по 27/XII 1934 г.

Образец свеже взятой руды измельчался под спиртовым слоем

Время	% FeO	% влаги
Свеже-взятый образец	9,98	30,38
Через 1 сутки	6,70	22,63
" 2 "	5,46	18,90
" 3 "	4,80	14,62
" 5 "	4,59	11,53
" 6 "	4,17	11,82
" 1 месяц	3,58	8,55
После сушки при 300° до константы по влаге	3,50	6,15

С 2/X по 17/XI 1934 г.

Время	% FeO	% влаги
Свеже-взятый образец	12,20	28,87
Через 5 суток	10,49	9,71
" 8 "	8,62	8,65
" 11 "	6,00	9,02
" 16 "	5,96	9,02
" 24 "	3,50	10,38
" 46 "	3,50	—
После сушки при 105°	5,75	—

С 2/X по 26/X 1934 г.

Время	FeO	% влаги
Свеже-взятый образец	15,47	31,43
Через 5 суток	10,02	16,98
" 8 "	8,75	14,14
" 11 "	6,48	14,95
" 16 "	4,37	13,25
" 24 "	4,37	13,13
После сушки при 105°	3,19	—

Время	% FeO	% влаги
Руда свеже-взятая	15,60	23,50
Через 1 сутки	11,28	16,58
” 2 суток	10,28	14,66
” 3 ”	9,35	13,05
” 5 ”	8,95	14,97
” 6 ”	8,73	12,78
” 7 ”	8,47	12,16
” 9 ”	8,28	10,92
10 ”	8,29	11,03
16 ”	7,79	10,00
20 ”	7,81	9,23
После сушки при 105°	5,74	—

В испытанных образцах руды имелся сидерит в небольшом количестве, а именно 3—5%.

Как установлено нашими наблюдениями, сидерит даже при температуре 105—110° не разрушается и надо полагать, что окисление Fe²⁺ при высыхании руды не происходит за счет железа сидерита.

Можно было бы думать, что закисное железо фосфатов при лежании руды на воздухе переходит в окисное железо. Чтобы установить это, нами были поставлены соответствующие опыты; при этом оказалось, что Fe²⁺ вивианита переходит в оставшуюся до сих пор неизвестную разновидность керченита, которую мы назвали γ -керченит (γ -керченит содержит 31,5% FeO, β -керченит 21%); вивианит при переходе в γ -керченит теряет лишь незначительную часть Fe²⁺ в виде закиси (вивианит содержит 42% FeO). Но γ -керченит при обыкновенных температурных условиях оказался довольно стойким (тоже относится к β -керчениту). Остается предположить, что Fe²⁺ связан с кремневой кислотой и что в процессе выветривания ферросиликата закись железа переходит в окись железа.

Ван Беммелен (48) отмечает возможность подобного процесса: кислород воздуха может окислить закись железа силикатов в окись железа, при этом силикат разрушается. Образовавшаяся окись железа может оставаться более или менее связанной с остальными частями силиката.

Необходимо отметить, что при лежании на воздухе табачная руда меняет свои физические свойства: твердая, плотная в забое, трудно поддающаяся кайле и лому, она на поверхности скоро становится ломкой настолько, что можно легко разламывать ее руками. Руда разрушается, при этом исчезает ее темнозеленый цвет и „табачная“ руда начинает походить на „коричневую“ в такой степени, что по внешнему виду становится трудно отличить их друг от друга.

Табачная руда имеет следующий средний рациональный состав.

Лимонит	50,0%
Шамозит	5,0 "
Карбонаты Fe, Mn, Mg, Ca .	10,0 "
Фосфаты	9,0 "
Каолинит	10,0 "
Кварц	5,0 "
Гель кремнезема	9,0 "
Гипс .	1,0 "
Сульфиды	} 1,0 "
Орг. вещество .	
	<hr/> 100,00%

При пересчете анализов табачных руд мы принимали, что CO_2 связан с CaO , MgO , MnO , FeO ; часть FeO связана с P_2O_5 в виде γ -керченита. Излишек FeO (от 0,3 до 5%) мы предполагаем связанным в виде ферросиликата.

Полностью выясняется наличие силикатного железа в зеленых оолитах, приуроченных к сидеритам и генетически с ними связанными.

Состав зеленых оолитов Состав сидерита

SiO_2	9,84	7,15
Al_2O_3 .	3,70	1,86
Fe_2O_3 .	15,00	4,44
FeO	32,97	35,38
P_2O_5	0,71	1,74
MgO	1,70	0,78
MnO .	3,03	8,41
CaO	6,60	10,10
CO_2	22,86	29,98

Силикатная часть оолитов Силикатная часть сидерита

SiO_2	9,84	7,15
FeO	11,60	9,29
Al_2O_3	3,70	1,86
	<hr/> 24,54	<hr/> 18,30

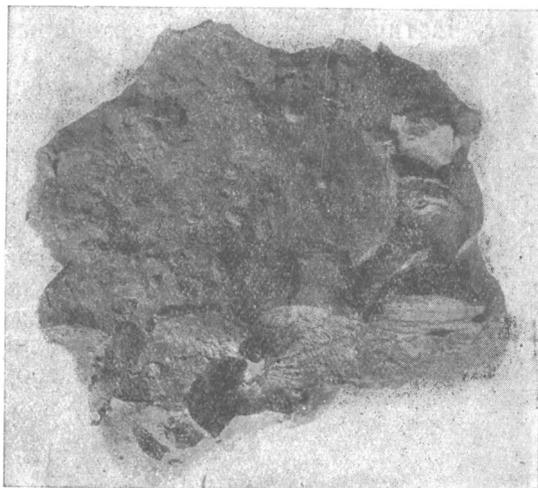
	Карбонатная часть оолитов	Карбонатная часть сидерита
FeCO_3 .	35,60%	40,13
MgCO_3	3,55	1,64
MnCO_3	4,92	13,64
CaCO_3	11,77	18,02
	<hr/> 55,84	<hr/> 73,43

Количество химически связанной воды в отдельных образцах сидерита составляет 1,64—1,83%, в зеленых оолитах—3—4%.

Анализы эти показывают, что в процессе образования зеленых оолитов из сидерита произошло увеличение силикатной части и уменьшение карбонатной части сидерита.

В силикатной части оолитов и сидерита имеется около 5% кварца.

Шлифы, изготовленные из образцов подвергнувшегося анализу сидерита, показывают наличие зеленых оолитов с явно концентрическим строением, которое считается характерным для шамозита¹; мы поэтому считаем правильным применять название шамозито-сидеритовая порода. В этой шамозито-сидеритовой породе весьма интересно высокое содержание марганца. Это высокое содержание марганца подтвердилось анализами и других образцов сидерита (MnO до 19%).



Фиг. 1. Сидерито-шамозитовая порода.

$\frac{1}{2}$ нат. величины

Часто шамозит образует только внешние концентры вокруг лимонитовых зерен. Причину этого укажем ниже. Наряду с шамозитом в тех же шлифах встречаются бесформенные плеохроистические зерна, зелено-желтый цвет которых напоминает цвет глауконита.

Совместное нахождение шамозита и глауконита констатировано Van Vegescke (49) и в лотарингских минеттовых рудах.

Все железные руды можно разделить на три группы: 1) окисные, 2) карбонатные, 3) силикатные. Если в окисных рудах нет четкого деления на зоны, то в карбонатных и силикатных рудах необходимо различать две зоны: первичную и вторичную. Шпатовые железняки во вторичной зоне переходят в лимонит, рже в гематит, шамозиты и тюрингиты вблизи поверхности также переходят в бурый железняк.

Наличие двух зон нами с полной отчетливостью констатировано и в керченских месторождениях: к первичной нижней зоне

¹ Термин шамозит мы принимаем как родовое имя для обозначения шамозита и минералов, близких ему по химическому составу.

относятся „табачные“ руды, представляющие лимонит и шамозитосидеритовую породу, с включениями плотного сидерита-шамозита; ко вторичной верхней зоне относятся „коричневые“ и „черные“ руды (богатые марганцем).

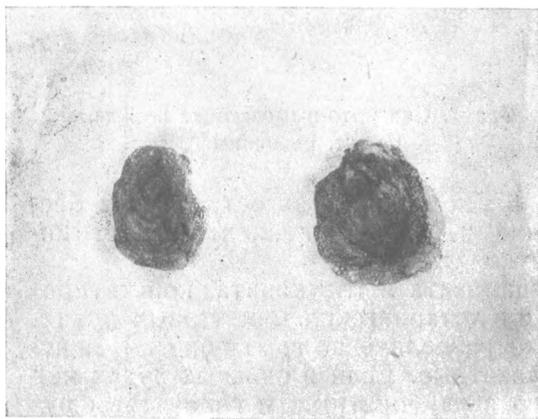
Обе зоны различаются как по химическому составу минералов, так и по их минералогическому характеру. Первичная зона закисно-окисная, вторичная окисная. Для первой характерны шамозит, сидерит, лимонит, пирит, вивианит, α -, β - и γ -керченит, для второй характерны лимонит, оксикерченит, митридатит, фосфорит, босфорит, псиломелан, вад. В окисных рудах почти нет карбонатов, карбонаты железа перешли в лимонит, частично гидрогематит, карбонаты марганца в псиломелан, пиролюзит и вад.

Деление на зоны дает ключ к изучению генезиса керченских месторождений.

Становится очевидным, что в первую очередь необходимо изучить табачные руды, что коричневые руды—продукт их выветривания и многие явления, характерные для табачных руд, в коричневых в значительной степени замаскированы.

В первую очередь необходимо выяснить соотношение между солитами и цементом в табачных рудах.

В прежних работах (Попов, Константинов и др.) считалось установленным, что оолиты образовались отдельно от цемента. Этот взгляд, по нашему мнению, не соответствует действитель-



ности. Мы различаем два генетических типа оолитов: конкреционные и переотложенные. Конкреционные оолиты имеют различные размеры: от долей мм до 3 см (преимущественно 2—10 мм) в диаметре и поэтому не могли образоваться во взвешенном состоянии. Макро- и микроскопически видно, что эти оолиты образовались из цемента. Они имеют зеленоватую окраску, местами переходящую в бурую. Строение концентрически скор-

Фиг. 2. Конкреционные оолиты из коричневой руды.

$1/2$ нат. величины

луповатое. Внешние концентры оолитов в цемент. Оолиты находятся *in situ*.

Второй генетический тип оолитов мы назвали переотложенными оолитами. Они меньших размеров (от долей мм

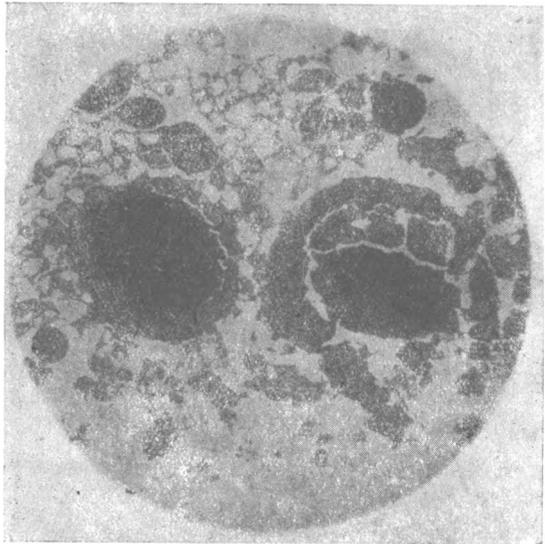
до 5 мм), чем конкреционные оолиты, несколько тяжелее. Окраска бурая, темнобурая или черная. Иногда оолиты бывают гладкими и блестящими. Форма шарообразная или эллипсоидальная.

Эти оолиты (очень многочисленные) составляют включения в цементе или встречаются в виде ядер в конкреционных оолитах. Их строение компактное, концентрическая скорлуповатость обнаруживается только микроскопически в ряде зерен.

Мы объясняем образование переотложенных оолитов денудацией ранее образовавшейся рудной толщи. Горообразующие процессы, как это показано Архангельским (50) и Константиновым (40) имели место и во время образования рудных мульд, поэтому местами слои руды смяты в складки, образуя ряд антиклиналей (Кыз-Аул) и при денудации рудные слои смывались в небольшие заливы, где процесс рудообразования продолжался. Благодаря этому процессу происходило обогащение железа в рудных мульдах. Переотложенные оолиты составляли механические осадки и гальки крепко сцементированных оолитов, которые встречаются иногда в рудной толще. Образовалась ли часть оолитов, которые мы называли переотложенными, во взвешенном состоянии—мы с точностью не знаем, так как существенное свойство оолитов, образовавшихся во взвешенном состоянии,—их одинаковая или близкая величина—отсутствует.

Относительно образования оолитов К. Богданович (37) делает ряд интересных замечаний,

„Очевидно,—говорит он,—что мы имеем две различные формы оолитовых руд: одни оолитовые в тесном смысле, напр. силурийские руды Франции, шамозиты Шмидефельда и Нучича, и другие, скорее лишь оолитоподобные, как минетты и некоторые разновидности керченских руд. Первые имеют оолитовую структуру исключаящую конкреционное или сферолитовое образование, вторые представляют лишь концентрически-скорлупова-



Фиг. 3. Переотложенные оолиты из табачной руды.
Увеличение 32:1.

тые образования, нарастающие путем конкреционного процесса.

Самый процесс нарастания оолитовых и оолитоподобных зерен может идти или путем последовательного отложения вещества около какого-нибудь постороннего тела во время его движения, или же путем стяжения этого вещества, т. е. конкреционно, к определенному центру внутри массы, еще не отвердевшей“.

К. Богданович совершенно правильно отмечает своеобразную форму оолитов керченских руд. Он даже различает две генерации оолитов в керченских рудах, но причины образования этих двух генераций для него неясны.

До недавнего времени не было известно образование железистых оолитов в современных морях. „В современных морях образуются известковые оолиты, но не железистые оолиты“ (Ниттел, 1922 г.).

В 1930 г. О. Прагге (51) описал современные железистые оолиты из Северного моря. Наиболее богатая область распространения железистых оолитов находится на

Фиг. 4 и 5. Табачная руда с крупными конкреционными оолитами.

$\frac{1}{2}$ нат. величины

ЮЗ от Гельгоlanda; оолитовые зерна составляют 2,5% всех зерен морского осадка. Зона распространения оолитов находится на глубине 35—40 м, форма оолитов яйцеобразная, шарообразная или линзообразная. Большая часть оолитов имеет поперечник в 0,30—0,40 мм, редко наблюдаются большие размеры, но все же они остаются в пределах 0,60—0,70 мм. Оолиты из самых глубоких проб с глубины 44 м имели размер в 0,70 мм.

Ядрами во всех исследованных оолитах были кварцевые зерна весьма различной формы и величины. Слоистое строение наблюдалось не во всех шлифах. Автор находит, что существует далеко идущая аналогия между оолитами Северного моря и оолитами финских и шведских озер.

В керченских рудах мы имеем очень большие колебания в размерах оолитов: переотложенных от долей мм до 5 мм в диаметре и конкреционных от долей мм до 2—3 см в диаметре.

Те же два генетические типа оолитов, которые встречаются в закисной зоне, встречаются также и окисной зоне (коричневых рудах).

Конкреционные оолиты коричневых руд отличаются также от оолитов табачных руд по внешнему виду: цвет их бурый или темнобурый, показывающий на уже законченный процесс лимонитизации этих оолитов. Строение их рыхлое, или иногда плотное в связи с выделением на их поверхности гидратов железа и окислов марганца.

Переотложенные оолиты коричневых руд не отличаются по внешнему виду от таких же оолитов табачных руд.

Для того, чтобы определить, как идет процесс образования конкреционных оолитов из цемента, были проделаны анализы отдельно оолитов и цемента табачной руды.

О о л и т ы
Крупные пизолиты с типичным
концентрически скорлуповатым
строением

Ц е м е н т

Вода гигроск. . . .	8,45	8,33
Потеря при прокалив.	10,21	10,21
SiO ₂	12,87	29,53
Fe ₂ O ₃	49,73	33,91
FeO	11,70	8,05
P ₂ O ₅	2,54	3,26
Mn ₂ O ₃	2,15	0,66
Al ₂ O ₃	2,81	5,87
CaO	1,12	1,19
MgO	0,55	0,55
SO ₃	0,03	0,03
CO ₂	0,09	2,87

В процессе образования оолитов из цемента происходит концентрация железа и марганца, потеря кремнезема и глинозема (возможно в виде глины); потеря CO₂ (переход карбонатов в окислы); CaO, MgO, P₂O₅, SO₃ остаются приблизительно в одинаковых количествах.

Глина (каолинит) в цементе имеется, но она представляет лишь часть цемента.

Тщательно отобранный образец глины дал следующий химический состав:

		Раств. в 10% HCl	Раств. в 5% Na ₂ CO ₃
SiO ₂ .	44,80	0,70	16,29
FeO	4,01	—	—
Fe ₂ O ₃	18,52	22,52	—
Al ₂ O ₃	16,20	6,74	—
TiO ₂	0,67	—	—
P ₂ O ₅	0,44	0,34	—
MnO	0,72	—	—
CaO	3,86	1,40	—
MgO .	2,84	2,03	—
SO ₃	0,20	—	—
Потеря при прожлив.	8,10	—	—
CO ₂	—	—	—

Анализ показывает, что каолинитового вещества в „глине“ всего 30%, часть Al₂O₃ связана с FeO и SiO₂ в виде шамозита. SiO₂ в значительной части представляет чистый гель.

Шлиф глинистого вещества показывает местами скорлуповато-концентрические зерна, характерные для шамозита.

Очевидное происхождение оолитов из цемента, „первичность“ цемента, заставляет нас думать, что в процессе образования керченских мульд принимало участие подводное выветривание, химическое и биологическое (физиологическое) окисление.

Гальмиролиз, процесс выветривания донных осадков при низком кислородном потенциале, происходящий при медленной седиментации в условиях теплого гидроклимата, привел к образованию карбонатов железа, марганца и кальция.

Процесс гальмиролиза можно объяснить лишь участием бактерий, как это показал В. И. Вернадский для глауконита; только этим путем можно объяснить расщепление каолинитового ядра и удаление (возможно береговыми течениями) SiO₂ и Al₂O₃ в виде коллоидальных растворов. В руде сохраняется „остаточный“ каолинит в небольшом количестве.

Кроме карбонатов и каолинита в табачной руде и в сидерито-шамозитовой породе имеется также лимонит.

Местами бесспорно шел процесс лимонитизации за счет химического окисления сидерита и шамозита, но для большинства лимонитовых оолитов этого нельзя сказать.

Berg и Hummel объясняют образование лимонитовых оолитов в лотарингских рудах химическим окислением. Окисные и силикатные концентры одного и того же оолита могут образоваться при повторном поднятии оолитов на поверхность воды и последующим погружением на дно.

Цемент более неподвижный, чем оолиты, богаче закисью железа, и Берг считает, что окись и силикат первичные, что достаточно небольших изменений физических свойств, чтобы один перешел в другой; этим он объясняет нахождение тонких прослоек или отдельных гнезд силикатных оолитов среди слоя окисных оолитов.

При микроскопическом изучении шлифов керченских руд (в особенности сидерито-шамозита) заметна своеобразная структура: лимонит расположен в центре шамозитовых зерен, при химическом окислении процесс лимонитизации шел бы от периферии к центру, как это можно наблюдать, например, в шлифах шамозита Нучича и Лотарингии.

Наличие центров окисления, самую возможность окислительного процесса при низком кислородном потенциале и высоком содержании углекислоты мы объясняем жизнедеятельностью бактерий.

В лептохлоритовом иле, содержащем железо в виде закисного соединения (силикатного или карбонатного), возникли благодаря бактериям многочисленные энергетические центры окисления, которые привели к образованию лимонита.

Бактериальные остатки в рудах не были найдены и самую попытку их нахождения в сравнительно древних отложениях нужно считать безнадежной (В. С. Буткевич, 52): самая слабая метаморфизация сглаживает их следы. Очевидность их роли при образовании керченских рудных месторождений еще больше показывает геохимия марганца в этих месторождениях.

Марганец имеет совершенно своеобразное распределение в керченских рудах. Общие запасы марганца в керченских рудных месторождениях очень близки к запасам таких мировых марганцовых месторождений, как Чиатуры (6, 5. 10^7 т) и Никополь (7, 6. 10^7 т). На большое геохимическое значение скопления марганца в керченских рудных отложениях указывает В. И. Вернадский (53).

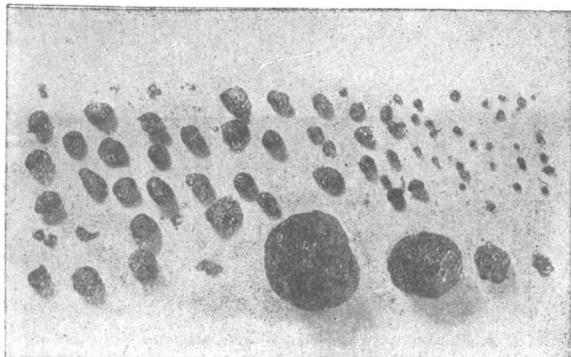
В керченских рудных месторождениях содержание марганца достигает в отдельных очень небольших участках 10—12%, что дало повод Я. В. Самойлову сравнивать керченские руды с морскими марганцово-железистыми желваками и предположить аналогичный для них генезис.



Фиг. 6. Конкреционный оолит с концентрическим строением.
Увеличение 32:1.

Однако, при среднем содержании марганца в керченских рудах в 1—5% он распределен крайне неравномерно как в отдельных мульдах, так и в различных участках одной и той же мульды; например, в юго-восточной части Камыш-Бурунской мульды (участок А) мы имеем среднее содержание марганца 0,6%, в западной части участка Е около 3,5%. Еще значительнее колебания в содержании марганца в Кыз-Аульской мульде.

В Кыз-Аульской мульде б. Геолкомом выделен пласт в юго-западной части периферии мульды со средним содержанием в



1,8% Мп, за границами этого пласта содержание Мп заключается в пределах лишь 0,08—0,5%. Средняя мощность железомарганцевистого слоя составляет 8,8 м. Запасы исчислены в 68млн.т.

В Эльтигень - Ортельской мульде среднее содержание марганца по всей мульде составляет 1,4%, но имеется обогащенный марганцем слой руды на

Фиг. 7. Переофложненные оолиты из марганцевистой руды.

1/2 нат. величины.

юго-западном краю мульды, где мощность этого слоя достигает до 13,5 м, а содержание Мп 3—5%. Лишь единичные анализы дают больше 10% Мп.

Железо, согласно Константову, связано с марганцем двучленной зависимостью: с увеличением содержания железа от 20 до 33% содержание Мп увеличивается от 0,0 до 2,8%, с дальнейшим увеличением содержания железа содержание Мп падает, снижаясь при 43% железа до 0,6%.

Пласт марганцевистой руды в Камыш-Бурунской мульде сливается с пластом коричневой руды. Мощность этого пласта достигает до 5 м. В руде встречаются довольно крупные стяжения барита и псиломелана. Оолиты различной величины, преобладают от 2 до 5 мм. Богатая марганцем руда встречается только в западной части мульды, близко к ее периферии. Эта локализация марганца и близость руд к периферии характерны для всех мульд.

В Кыз-Аульской мульде пласт марганцевистой руды залегает или непосредственно под надрудными глинами или составляет более или менее мощные прослои в коричневых рудах; местами марганцевистая руда выходит на поверхность.

В Ортельской мульде мощность марганцевистого слоя достигает до 13 м, но высокое содержание марганца (до 12%) встре-

чается лишь в отдельных прослойках пласта мощностью в 0,5 м или 1 м.

В пределах Камыш-Буруна замечается обратная корреляция между железом и марганцем, повышенное содержание мышьяка и несколько пониженное содержание фосфора при увеличении содержания марганца. Марганец встречается в коричневых и в „икряных“ черных рудах в виде псилломелана и вада. Отдельные оолиты часто покрыты тонкой пленкой вада. Характерны для черных руд включения барита, который иногда представляет цемент для оолитов. Нередко встречаются псевдоморфозы барита по дереву.

Мы уже указывали выше на исключительно высокое содержание Mn в сидерите. Здесь он находится в виде $MnCO_3$ (в количестве 7—19% Mn). Пропластки мanganо-сидерита, однако, не представляют большой мощности (0,13—0,3 см), и высокое содержание в них марганца не отражается значительно на его среднем содержании в табачных рудах.

Химический состав железо-марганцевых руд из Кыз-Аульской и Ортельской мульд

(по данным С. В. Константова)

	Кыз-Аул		Ортель	
	I	II	I	II
Fe_2O_3	43,08	46,63	41,08	50,53
Mn_2O_3	8,79	7,34	7,63	5,50
SiO_2	15,31	17,47	17,12	15,10
Al_2O_3	10,80	6,54	13,19	7,14
P_2O_5	1,92	1,73	1,70	1,88
CaO	2,54	3,92	2,29	2,32
MgO	0,77	0,70	0,30	1,01
SO_3	0,70	0,61	0,75	0,29
Влага	6,55	5,83	5,85	3,63
Потери при прокал.	9,09	9,62	13,90	10,11

Химический состав железо-марганцевых руд и оолитов из Камыш-Бурунской мульды

Ш у р ф ы	I		III	IV
	Анализ лаборатории академика И. А. Каблукова		60	Анализ лаборатории станции агроруд ТСХА
	61	59		
	Руда	Руда	Руда	Оолиты
Fe_2O_3	56,42	57,71	55,24	60,98
FeO	0,21	следы	0,37	—
SiO_2	17,03	16,53	16,76	13,21
Al_2O_3	5,29	5,95	6,28	5,04
P_2O_5	2,24	1,51	1,77	2,77
CaO	1,50	3,08	1,61	2,80
Mn_2O_3	6,26	4,78	6,66	5,11
MgO	0,39	0,50	1,43	0,50
SO_3	0,76	следы	0,41	0,50
BaO	—	—	—	0,47
As	0,095	0,148	0,097	—
Потери при прокал.	10,64	10,12	10,10	9,55

Различие в химическом составе между коричневыми и черными («икряными») рудами, кроме содержания в последних значительных количеств марганца, состоит еще в несколько пониженном содержании фосфора, но все же, как показывают анализы, фамильное сродство их с табачными рудами сохраняется. Запасы железо-марганцовистых руд (со средним содержанием Mn в 4,8%) значительно ниже, чем коричневых и табачных руд, по всей вероятности они не превышают 150 миллионов тонн (из 2 миллиардов 700 миллионов тонн общих запасов).

Я. В. Самойлов и А. Г. Титов (54) в 1922 г. высказали предположение о сходстве между керченскими рудами и железо-марганцовыми желваками морского происхождения.

«Весь общий характер керченской железной руды, — говорят авторы, — довольно близок к составу железо-марганцовых желваков, что интереснейшим образом связывает залежи руды с сейчас протекающим процессом».

Приводим для наглядности анализы железо-марганцовых желваков, чтобы облегчить их сравнение с керченскими рудами.

Состав железо-марганцовых желваков

	Черное море				Балтийское море		Баренцово море	
MnO ₂	1,33	2,77	2,07	3,19	7,04	17,43	34,38	8,06
Mn ₂ O ₃	11,40	12,83	12,31	15,33	17,92	10,02	8,56	14,34
Fe ₂ O ₃	44,44	36,58	44,35	32,59	35,59	31,79	20,96	25,90
Al ₂ O ₃	3,50	0,99	2,08	1,97	3,81	3,45	3,81	2,83
SiO ₂	10,20	18,30	13,48	15,82	16,07	19,92	13,49	18,76
CaO	6,79	4,64	2,43	3,88	3,34	1,20	2,07	4,43
MgO	2,97	1,53	1,73	3,52	2,33	1,32	1,19	3,74
K ₂ O	0,08	0,08	0,10	0,04	0,05	0,08	0,08	0,15
Na ₂ O	0,15	0,11	0,13	0,18	0,13	0,09	0,12	0,30
P ₂ O ₅	4,30	2,25	2,28	0,78	0,88	2,35	3,35	3,18
CO ₂	2,52	4,27	5,05	3,96	5,27	4,03	5,52	3,19
Потеря при прокалив.	12,54	16,04	14,05	12,89	8,57	8,16	6,63	15,36

Образцы железо-марганцовых желваков со дна Черного моря были взяты с глубины от 20 до 68 фатомов.

Образцы со дна Балтийского моря были собраны на глубине 6—10 метров, образцы со дна Баренцова моря были взяты с глубины 323—362 метров.

Внешнего сходства с оолитами керченских руд железо-марганцовые желваки не имеют, образцы со дна Черного моря приурочены к раковинам двустворок, главным образом *Modiola phaseolina*, вне связи с раковинами двустворок таких образований не наблюдалось. Желваки со дна Балтийского моря пред-

ставлены темнобурными плоскими образованиями—лепешками, имеющими совершенно правильное округлое сечение, несколько эллиптическое. Средние размеры в этой плоскости сечения 3—4 см, в направлении перпендикулярном около 1 см.

Образцы со дна Баренцова моря со средними размерами 19—12 мм имеют шаровую или почти шаровую форму. Поверхность желваков гладкая, или почти шаровую форму. Поверхность гораздо чаще гроздевидная, бугристая, бородавчатая. На разрезе желваков отчетливо видно концентрически-скорлуповатое строение.

Образцы со дна Черного и Баренцова морей совершенно не имеют аналогов с керченскими рудными оолитами; некоторое сходство с последними имеют лишь образцы со дна Баренцова моря.

Что касается химического состава желваков, то как видно из приведенной таблицы, имеются значительные различия в содержании Fe, Mn, Ca, P, в керченских рудах и в образцах железомарганцовых желваков. Это исключает возможность аналогии между генезисом керченских руд и образованием железомарганцевых желваков, изученных Я. В. Самойловым и А. Г. Титовым. Но все же мысли, высказанные этими авторами о возможном химико-биологическом происхождении различных минеральных тел, в том числе морских железомарганцовых желваков представляют исключительный интерес и должны быть учтены при изучении генезиса керченских руд: „Мы всецело стоим на той точке зрения, которая рассматривает образование железомарганцовых желваков преимущественно как результат химико-биологического процесса и выдающуюся роль в их создании приписывает организмам. Допуская участие в генезисе железомарганцовых образований и животных организмов, мы склонны, однако, главное значение придавать жизнедеятельности микроорганизмов, мангано-ферримикроорганизмов“.

„Подходя к объяснению генезиса различных железомарганцовых тел при помощи процесса, укладываемого в одно или несколько простых и стройных химических уравнений, мы в ряде случаев немедленно наталкиваемся в природе на более запутанные и капризные проявления этого процесса, чем следовало бы ожидать согласно сделанному построению. Напротив, эта сложность и капризность проявлений особенно хорошо укладывается в рамки химико-биологического процесса, когда осуществление его определяется наличием ряда добавочных условий, необходимых для жизни организма. Именно в этих добавочных условиях имеется в ряде случаев ключ для объяснения непреодолимых иначе затруднений“.

В залегании керченских железомарганцовистых оолитовых руд имеются следующие характерные явления.

1. Они локализованы в определенных участках мульд, вне этих участков количество марганца сильно падает.

2. В самом железо-марганцовистом пласте, достигающем весьма значительной мощности (до 13 м), процентное содержание марганца сильно варьирует (от 2 до 13%). Пласт железо-марганцовой руды не всегда сплошной, местами появляются прослойки коричневой руды; из этого следует, что процесс образования железо-марганцовистых руд происходил со значительными колебаниями, с большей или меньшей интенсивностью.

Наблюдается часто незаметный переход в горизонтальном и вертикальном направлении между железо-марганцовистыми и коричневыми рудами; из этого можно сделать вывод, что условия, послужившие к образованию железо-марганцовистых отложений, наступали не внезапно, а постепенно.

3. Несмотря на некоторое различие в химическом составе между черными рудами и коричневыми, в основном обе разновидности руд сходны между собой. Это означает, что не все, а лишь определенные условия изменились и привели к осаждению железомарганцовистых отложений.

Первым из этих условий должен был быть усиленный приток марганца, вследствие размывания горных пород, из которых процессами выветривания извлекался марганец наряду с железом.

В морской воде в виде бикарбонатов или в состоянии суспензии соединения железа и марганца, достигнув дна, попадали в зону с пониженным кислородным потенциалом. Здесь они подвергались окислению. При низком кислородном потенциале и высоком содержании CO_2 трудно думать о химическом окислении даже для карбонатов железа. Что касается солей закиси марганца, то они очень устойчивы и не окисляются кислородом воздуха, как это доказано Лиске. Приходится поэтому думать о более интенсивных окислительных процессах. Таковы процессы физиологического или биохимического окисления.

В исключительном по глубине анализе (53) геохимии марганца В. И. Вернадский показывает, что „мельчайшие существа, центры энергии лучистой, космической энергии солнца, преобразенной процессами жизни, вызывают величайшие по земному масштабу геохимические явления“.

Вторым условием должно было быть, как нам кажется, постепенное приспособление железобактерии к частичной замене железа марганцем.

Согласно Лиске, все железобактерии в состоянии накапливать помимо железа и марганец и при том во всех случаях можно ясно наблюдать, что марганец вызывает более полный рост бактерий. Это также показывает, что жизнедеятельность организмов представляет решающее условие для осаждения.

Геохимия марганца показывает, что рудообразовательные процессы не могут целиком укладываться в те явления подводного выветривания, которые Нитшел называет гальмиролизом.

В. М. Гольдшмидт считает, что при постепенно возрастающем окислении прежде всего из растворов выделяется железо и затем марганец, и таким образом возникают отдельные промышленные месторождения этих элементов. Этим путем нельзя было бы объяснить одновременное осаждение железа и марганца, что имеет место в керченских рудных образованиях, но если Гольдшмидт и придает решающую роль при разделении железа от марганца окислительному потенциалу, как чисто химическому процессу, то все же он целиком признает правильность той идеи В. И. Вернадского, что сама величина окислительного потенциала определяется биохимическими процессами.

Перейдем теперь к геохимической характеристике фосфора, серы, мышьяка и ванадия.

Фосфор

Нами найдены все минеральные виды, на которые указывает С. П. Попов в своей работе 1911 г., и некоторые новые виды. В 1919 г. С. П. Попов возвращается к теме образования керченитов (55) и приходит к выводу, что процесс изменения вивианита при обычных условиях земной поверхности идет скачками, получается ряд определенных закисно-окисных соединений с вполне постоянным соотношением RO ($R=Fe, Mn, Ca$) к P_2O_5 и Fe_2O_3 . Новыми анализами С. П. Попов подтвердил состав окиси-керченита, α -керченита и β -керченита, изученных им раньше.

Впервые им была найдена землистая разновидность α -керченита состава: P_2O_5 — 23,10, FeO — 14,77, Fe_2O_3 — 25,47.

Ванадия в исследованных образцах обнаружены лишь следы. С. П. Попов в своей основной работе 1911 г. вывел все возможные формы керченита.

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. $9RO \cdot 3P_2O_5$ вивианит и паравивианит | } $R=Fe,$
Mn, Mg, Ca |
| 2. $7RO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ неизвестен | |
| 3. $5RO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5$, α -керченит | |
| 4. $3RO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5$, β -керченит | |
| 5. $RO \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5$, оксикерченит | |

Процесс постепенного окисления вивианита С. П. Попов объясняет тем, что окислению подвергается лишь часть железа, входящего в состав вещества, при чем часть эта находится в определенном пайном отношении к неокислившейся части; напр., β -керченит получается из вивианита таким образом, что из трех атомов железа два подвергаются окислению, а третий остается неизменным. При этом вещество вполне сохраняет свою однородность, иногда очень крупный кристалл нацело превращен в закисно-окисное соединение и не имеет никакой разницы между его поверхностным и средними слоями, все

молекулы кристалла испытали одинаковое изменение. В то же время кристаллическое строение вещества не разрушается. Ниже приводим анализы вивианита, произведенные в нашей лаборатории и С. П. Поповым в 1910 г.

1934 г.	1910 г.	Теоретически		
Анализ ТСХА	Анализ С. П. Попова			
FeO 40,15	42,78	43,53		
MgO 1,51			39,12	43,03
CaO 0,62			1,92	28,29
MnO 0,50			0,48	
P ₂ O ₅ 29,33			2,01	
V ₂ O ₅ отсутствует	27,1			
H ₂ O 28,50	28,75	28,68		
<u>100,41</u>	<u>99,38</u>			

Для анализа нами был взят вивианит из Камыш-Буруна, образующий радиально-лучистые сростки в полостях руды. Образец С. П. Попова взят в Яныш-Такильском обрыве.

Оба анализа дают результаты, близкие к теоретическим, выведенным из формулы вивианита.

γ-керченит

Вещество это, соответствующее формуле $7RO \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5$, не было найдено С. П. Поповым. Последний полагал, что оно едва ли будет найдено в керченских месторождениях и что его нужно искать среди фосфатов, богатых не железными элементами (Mn, Mg, Ca), следовательно не производными вивианита. γ-керченит по внешнему виду не отличается от β-керченита. Он имеет следующий состав:

	Анализ I	Анализ II
FeO	30,24	30,39
Fe ₂ O ₃	12,59	12,38
MgO	1,29	1,29
CaO	0,70	0,90
MnO	0,90	0,84
P ₂ O ₅	27,54	27,51
SO ₃	0,19	0,19
Нер. ост.	0,09	0,12
SiO ₂	0,06	0,04
H ₂ O	26,01	25,95
	<u>99,61</u>	<u>99,61</u>

Переход вивианита и паравивианита в керчениты происходит в таком порядке: первым образуется γ-керченит, после него следуют β-керченит и α-керченит.

В каждом последующем минерале увеличивается количество окисного железа и уменьшается количество закисного железа.

β-керченит

Формула — $5\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде землистого вещества, голубого или синего цвета.

Интересно отметить, что β-керченит был найден в Забайкалье в месторождении, расположенном по р. Ципакану, в Баргузинском округе; исследование β-керченита из этого месторождения выполнено А. И. Зайцевой (56).

Анализ А. И. Зайцевой

Анализ С. П. Попова

P_2O_5	27,62		28,25		
Fe_2O_3	19,23		20,32		
FeO	26,21	}	23,47	}	23,75
MnO	—		0,08		
MgO	0,14		0,09		
CaO	—		0,11		
H_2O	25,11		27,38		
	9,31		99,70		

Нам казалось интересным изучить изменения вивианита при повышенных температурах. Для анализа был взят вивианит с содержанием 40,22% железа. Уже после растирания содержание FeO понизилось до 33,8%. Цвет порошка был синим (вивианит был бледно-зеленоватого цвета). При просушивании при 110° цвет порошка стал коричневым, содержание FeO составляло всего лишь 0,91. Таким образом, вивианит через γ-керченит переходит в окиси-керченит.

Анализ искусственного фосфата, произведенный I e n t s c h (58) дал состав, близкий к α-керчениту.

P_2O_5	29,14
Fe_2O_3	36,79
FeO	10,23
H_2O	24,99

Что касается местонахождения керченитов, то нами установлено, что вивианит и керчениты характерны для закисно-окисной зоны, здесь они первичные минералы, синхроничные по образованию с оолитами силикатов железа и бурого железняка, в которых они иногда образуют отдельные концентры.

Другой характер имеет минерал бераунитового типа, найденный А. П. Поповым и названный П. А. Двойченко (57) босфоритом. Этот же минерал найден нами в виде желтых прослоек в буре железняка Ново-Карантинного рудника.

Он имеет следующий химический состав.

P_2O_5	25,15	CaO	1,25
Fe_2O_3	43,00	MgO	0,85
Mn_2O_3	0,71	SO_3	0,26
H_2O	28,18	Нераств. ост.	0,82
			100,22%

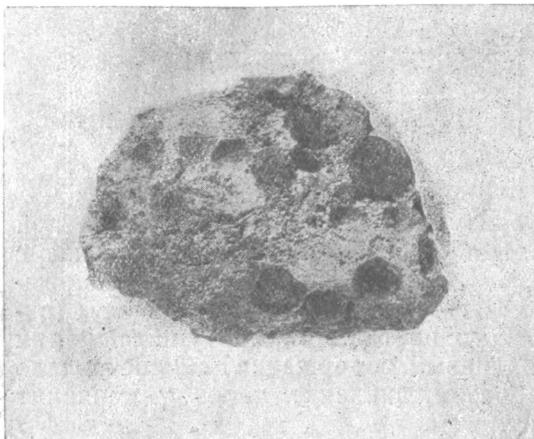
Босфорит имеет коллоидальное строение, он содержит 28,34 воды и теряет воду при низких температурах:

при °	50°	70°	90°	105°	130°	170°
	7,91%	8,14%	3,34%	1,64%	1,19%	1,35%

Всего при температуре до 170°—23,55%. Остальную часть воды—4,79% минерал теряет лишь при красном калении.

Фосфорит

Фосфорит в керченских рудных месторождениях до сих пор



Фиг. 8. Фосфорит с включениями рудных оолитов.
1/2 нат. величины

не был известен. Он обнаружен нами впервые в одном из образцов Камыш-Бурунской мулды. Очевидно он не так редко встречается. Он образует пропластки в буром железняке, шарообразные конкреции размером до 3 см в диаметре и оолиты небольших размеров. Анализ фосфорита показывает довольно сложный состав. Нерастворимая фракция одного из образцов почти наполовину состоит из сернокислого бария. Состав фосфорита приводится ниже.

Состав фосфорита приводится ниже.

I.	
Нераств. ост.	34,14
P ₂ O ₅	14,53
CaO	20,24
Fe ₂ O ₃	12,36
Mn ₂ O ₃	0,07
Al ₂ O ₃	3,30
MgO	2,06
SO ₃	1,24
TiO ₂	0,13
Cl	0,65
F	0,33
H ₂ O+	4,69
CO ₂	1,53
H ₂ O—	5,03
	<u>100,30</u>

II.	
Состав нераств. остатка	
SiO ₂	48,48
BaSO ₄	46,68
Al ₂ O ₃	3,12
Fe ₂ O ₃	1,24
CaO	0,27
MgO	0,05
P ₂ O ₅	0,22
	<u>100,06</u>

Присутствие Fe₂O₃ в количестве 12,36% объясняется тем, что железа было отделить от минерала мелкокрапленные оолиты бурого железняка.

Возможно, что источник фосфора представляют также кости рыб, живших в киммерийском море. До сих пор остатки рыб в киммерийских отложениях не были известны. Только в 1934 г. при дополнительных разведках Камыш-Бурунской мульды был найден Н. С. Пчелиным полный скелет сциены, который описан В. В. Меннером. Сауеих (78), подробно изучивший оолитовые железные руды Лотарингии, отмечает две формы, в которых, главным образом, встречается фосфор в оолитах:

1) „Видимый фосфор“ в виде остатков костей рыб и в виде микроскопических конкреций фосфатов кальция.

2) „Невидимый фосфор“; главную часть составляет фосфор, комбинированный с железом. Сауеих однако не указывает, в виде каких минералов фосфор связан с железом, и имеются ли в лотарингских минералах фосфаты железа и кальция. Сауеих считает фосфор лотарингских руд органического происхождения и приписывает его образование исключительно богатой фауне беспозвоночных и рыб в водных бассейнах, в которых происходило отложение руд.

Сера

Сульфиды в керченских рудных месторождениях С. П. Поповым не были обнаружены, но он правильно предположил их существование.

В табачных рудах их присутствие совершенно очевидно, при обработке соляной кислотой они выделяют сероводород. Но сульфиды встречаются и в других типах руд, что доказывают следующие анализы (см. табл. на стр. 61).

Больше всего сульфиды встречаются в табачных рудах, в коричневых они иногда совсем отсутствуют. Икряные руды по содержанию сульфидов занимают промежуточное место.

Минералогически сульфиды определены Ф. В. Чухровым (81), как пирротин и пирит. Первичная форма сульфидов железа была, по всей вероятности, гидротроилитом. Энергичных процессов сероводородного заражения при отложении табачных руд не было. Об этом свидетельствует также незначительное количество органического вещества в рудах.

Содержание углерода в керченских рудах

Образцы № 769	шурф 7	табачные руды	. 0,171
№ 837	„ 33	„ „	. 0,580
№ 917	61	коричневые „	. 0,140
№ 917	61	икряные руды	. 0,135
№ 1017	60	коричневые „	. 0,138
№ 1017	„ 60	икряные „	0,159

Количество органического вещества колеблется в пределах 0,2 до 0,3%, лишь в одном случае доходит до 1%.

Содержание серы в руде Камыш-Бурунской мульды

№№ анализов и характер руды	Общая		Сульфаты		Сульфиды (по разности)		Fe общ.	Mn	P
	SO ₂ %	S%	SO ₂ %	S%	SO ₂ %	S%			
7 коричн.	0,41	0,161	—	—	—	—	41,85	—	—
881	0,31	0,121	—	—	—	—	41,81	—	—
891	0,73	0,291	0,55	0,223	0,18	0,068	41,01	—	—
898	0,57	0,226	0,48	0,194	0,09	0,062	42,70	—	—
906	0,27	0,110	—	—	—	—	—	—	—
941	0,14	0,058	—	—	—	—	39,87	—	—
946	0,24	0,099	—	—	—	—	40,03	—	—
1123 "	0,15	0,063	0,09	0,033	0,08	0,030	43,54	1,66	1,09
1140 икрян.	0,33	0,134	0,20	0,082	0,13	0,052	42,44	1,46	1,11
1151	0,26	0,104	—	—	—	—	—	2,89	—
1160	0,94	0,378	0,76	0,299	0,18	0,079	35,80	5,50	0,98
1198	0,36	0,179	0,23	0,094	0,13	0,043	39,26	4,58	0,84
1175 "	0,22	0,089	0,14	0,058	0,08	0,031	—	5,91	—
1462 табачн.	0,39	0,157	0,14	0,059	0,25	0,098	41,02	—	—
1477	0,66	0,260	0,11	0,043	0,55	0,217	—	—	—
1503	0,72	0,288	0,25	0,099	0,47	0,187	—	—	—

Большой роли сульфиды в образовании керченских руд не играли. Полностью приходится отвергнуть мнение Досса, что первичным минералом был „мельниковит“. Самое существование „мельниковита“ оспаривается Берце м (60), который предполагает, что мельниковит есть механическая смесь пирита и магнетита.

Мы считаем, что процессы, приведившие к образованию сульфидов, задерживали образование руды. Константов указывает на присутствие сульфидов в табачных глинах или в самой руде, или в основании руды. Нами это также наблюдалось.

Табачные глины с содержащимися в них сульфидами представляют для нас как бы застывший процесс рудообразования. В них имеется довольно высокое содержание железа, но отсутствие кислорода препятствует завершению процессов рудообразования, которые по своему существу представляют процессы биохимического окисления. Участки табачных глин в самой толще руды—как бы „мертвые“ участки.

Сульфаты: гипс, ангидрит и барий описаны Поповым. Приводим состав барита по анализу нашей лаборатории:

BaSO ₄	. . .	85,19
CaSO ₄ · 2H ₂ O		1,77
R ₂ O ₃		0,82
SiO ₂		9,83

Произведенный анализ створок раковин на стронций дал отрицательный результат.

Состав створок раковин Dreissensia

Нераств. остаток	0,07
R ₂ O ₃	0,30
CaO	55,60
MgO	0,12
CO ₂	44,17
	<hr/>
	100,26

Состав створок раковин Arcicardium

Нераств. остаток	0,01
R ₂ O ₃	0,10
CaO	55,30
MgO	0,17
P ₂ O ₅	0,20
CO ₂	44,17
	<hr/>
	99,95

Мышьяк

Мышьяковистые минералы нами не были найдены. П. Чирвинский указывает на нахождение реалгара и аурипигмента в рудных пластах Железного Рога на Таманском полуострове. В керченских рудах мы этих минералов не нашли. Концентрация As в рудах 0,1%.

Долгое время считали, что содержание As — исключительный признак керченских бурых железняков.

Мы подвергали анализу на As ряд образцов руд осадочного происхождения; даже в рудах Кривого Рога оказались следы As. В интересах выяснения генезиса мышьяка в керченских рудах мы проделали еще ряд анализов образцов озерных руд (Укш-

озеро) б. Олонецкой губ. В этих образцах нам удалось установить только следы As. За пределами нашей страны имеется ряд месторождений мышьяковистых железных руд, мало упоминаемых в литературе. Укажем на главнейшие из них.

В месторождении Бибер-Вестланд, в Германии, мелкозернистый лимонит с 5—8% Mn содержит 0,15% As, во Франции, в департаменте Гард, встречаются бурые железняки с 40 — 50% Fe и 0,2% As.

В Греции, в пров. Атика, красный железняк с 50% Fe содержит 0,3% As; в Испании, в провинции Овиедо, красный железняк с 50% Fe содержит 0,3 — 0,5% As; в Алжире (в Буа-Мариа, железные руды с 51% Fe содержат 0,15 — 0,18% As; железные руды Турции содержат до 0,3% As. Особенно богаты мышьяком железные руды района Смирны. Как на источник мышьяка указывают на мышьяковистый колчедан и продукт его выветривания — скородит.

В недавно опубликованных работах Гольдшмидта и Петерса (62, 63) приводятся новые данные о содержании мышьяка в лотарингских рудах (0,01 до 0,1% As_2O_3), в гематитах Ньюфаундленда (0,05 до 0,1%), в оолитовых гематитах Клинтонна (0,05% As_2O_3), в озерных рудах Финляндии, в пробе, богатой железом, 0,04—0,05% мышьяка, в пробе, богатой марганцем, мышьяк не был констатирован. По данным этих авторов, в морских марганцевых рудах мышьяка меньше, чем в железных рудах.

Как указано нами выше, в камыш-бурунских рудах мы констатировали обратное явление: увеличению марганца в руде соответствует увеличение мышьяка.

В работе Гольдшмидта приводится интересный подсчет, показывающий, что As является составной частью осадочных железных руд.

Эта общность нахождения As в железных рудах должна иметь общую причину, которую надо искать в его геохимической истории. Первоисточник As, как и всех других элементов осадочных рудных образований, — изверженные горные породы. В них, по данным Кларка, As содержится в количестве 0,0005%. В морской воде содержится меньшее количество, чем можно было ожидать, считаясь с его содержанием в изверженных породах (0,02 мг на литр). Это объясняется тем, что As извлекается из морской воды водорослями. (Возможно, что арсенаты частично замещают фосфаты в обмене веществ морских растений.)

В рудной глине («остаточный ил») из керченских рудных слоев мышьяка не оказалось. Отрицательные результаты на As дали анализы вивианита, керченита, сидерита, босфорита оксикерченита. Весь мышьяк, очевидно, биогенного происхождения, адсорбирован гидратами окиси железа.

Ванадий

Ванадий известен в керченских рудах, начиная с 1925 г. Необходимо отметить его равномерное распределение по всему пласту месторождения как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях в изученных нами частях мульд (Ново-Карантинной, Чегене-Салынской и Камыш-Бурунской). Ванадий встречается в керченских рудах в количестве 0,07—0,089%.

Интересно сравнить эти данные с теми, которые приводят А. Д. Архангельский и Е. В. Копченова (77).

Для Лотарингского месторождения Jost дает содержание ванадия от 0,045 до 0,08%. В руде Вабана (Ньюфаундленд), по данным того же автора — 0,08%. В Клевелендском месторождении Jost приводит содержание ванадия в 0,08%. Ванадий встречается также в марганцовых рудах: в бразильских — 0,075%, в индийских 0,05—0,1%.

Таким образом, содержание ванадия в керченских рудах не исключение, оно характерно для большинства осадочных железорудных и марганцовых месторождений.

Хотя в морской воде ванадий и не найден, по данным А. П. Виноградова (64), он содержится в водорослях; ванадий, как и мышьяк, в керченских рудах, весьма возможно, биогенного происхождения.

Кларк ванадия был вычислен Вашингтоном (1920) из состава изверженных пород земной коры без учета содержания ванадия в осадочных породах. Запасы ванадия, содержащиеся в осадочных железных рудах: керченских, лотарингских, клевелендских и ньюфаундлендских, порядка нескольких миллионов тонн, в сотни раз превышают запасы ванадия в ванадиевых рудах.

Берг ошибочно думает, что при выплавке руд ванадий переходит в шлак. Ванадий в доменной плавке переходит в большей своей части в чугун. При переделе чугуна в сталь в томасовских конверторах он переходит в томасовый шлак.

Существует метод извлечения ванадия из металла путем его фришевания с окисленными рудами и образования богатых ванадиевых шлаков; этот метод применяется на Керченском заводе, где выстроен специальный ванадиевый цех.

Лептохлориты, которые мы изучаем в нашей работе, уже значительно более поздняя фаза развития первичного ила. В нем произошло уже обогащение одними элементами и обеднение другими. Чтобы раскрыть процесс образования лептохлоритов из первичного ила, мы сравниваем средние концентрации элементов керченских руд с кларками земной коры, которые очень близки к среднему составу илистых продуктов. Согласно А. Е. Ферману, глинистые и илистые продукты земной поверхности, смешивая между собой продукты разрушения различных пород,

приводят к некоторому среднему, которое очень близко к среднему кларку (66).

Таблица на стр. 65 показывает, что в процессе образования лептохлоритов из морского ила происходило обогащение элементами Fe, Mn, P, As, Co и обеднение кремнием, алюминием, калием, натрием, кальцием, магнием. Из этого можно сделать вывод, что гальмиролиз (подводное выветривание, при котором удалялась часть Si и Al) действительно имел место, и совершенно новый вывод, что происходило замещение щелочей и щелочных земель железом и марганцем.

Элементы	Кларки земной коры по А. Е. Ферсману 1932 г.	Средн. % содержания в руде	Коэффициент концентрации в руде
H	1,0	—	1,0
C	0,35	0,25	—
N	0,04	—	—
O	49,13	—	—
F	0,08	—	—
Na	2,40	—	0,1
Fe	4,20	40,0	9,8
Mg	2,33	1,0	0,5
Al	7,43	3,5	0,5
Si	26,0	9,0	0,3
P	0,12	1,0	9,0
S	0,10	0,2	2,0
Cl	0,20	—	—
K	2,35	0,2	0,1
Ca	3,25	1,7	0,5
Ti	0,61	0,3	0,5
Mn	0,1	1,7	17,0
As	5,10—4	0,1	200,0
V	0,02	0,08	4,0
Co	2,10—8	0,01	50,0

Из таблицы видно, что самый высокий коэффициент концентрации показывает мышьяк. Высокая концентрация мышьяка характерна, однако, не только для керченских руд, но и для ряда других осадочных железорудных месторождений. Мышьяк, как и ванадий, накапливался в рудах в результате биологических процессов.

С биологическими процессами связано также образование фосфатов. Закисные и закисно-окисные фосфаты характерны для первичной зоны: вивианит, паравивианит (α , β -, γ -керченит); окисные фосфаты для вторичной зоны: митридадит, оксикерченит, босфорит и впервые найденный нами в керченских рудах фосфорит.

Откуда принесено железо в рудные мульды Керченского полуострова?

Вопрос этот затронут В. И. Вернадским (74) и Д. В. Наливкиным (75). В. И. Вернадский делает предположение, что в пределах Крыма существовало месторождение железных руд более древнего возраста, чем керченские, разрушение которого и дало основной материал для керченских руд.

Связь с более древним источником железа предполагает и Д. В. Наливкин, но он считает, что этим источником послужили месторождения в докембрийских отложениях типа криворожских. Такой же точки зрения придерживается и проф. И. И. Танатар¹.

Несомненно первоисточник железа осадочных железорудных месторождений представляют изверженные горные породы, но нет необходимости в каждом отдельном случае указывать, из каких изверженных пород оно было извлечено, так как железо имеется и во всех осадочных породах в большем или меньшем количестве. Важнейший момент в образовании железорудных месторождений не источник железа, который может быть весьма разнообразным, а наличие комплекса природных рудообогатительных процессов, которые приводят к их образованию. Возможно, что редкостью сочетания этого комплекса объясняется редкость нахождения богатых железорудных месторождений.

Когда мы подвергаем керченские железные руды процессу обогащения мокрым путем мы в сущности «домываем» руду. Геохимическая деятельность человека в данном случае идет по пути природных геохимических процессов.

В керченских рудных месторождениях комплекс рудообогатительных процессов имел место для основной рудной толщи среднего отдела киммерийского яруса (N₂ P₃), достигающей местами мощности 15 м. Над этим рудным горизонтом, отделенные прослоями глин, встречаются рудоносные прослойки мощностью в 0,5—2 м, литологически значительно отличающиеся от рудного горизонта. Рудоносные отложения не залегают здесь сплошными пропластками. Цемент этих отложений очень богат слюдистым песком, в них встречаются оолиты бурого железняка, местами песчаный сидерит.

Химический состав образцов рудоносного прослоя

	1	2	3	4	5	6
Fe общ.	22,01	20,13	21,18	15,21	11,06	14,76
FeO	3,13	2,13	2,75	2,36	5,35	2,35
P ₂ O ₅	1,50	1,20	1,72	1,21	0,85	1,05
Нераств. ост.	54,32	63,53	56,22	64,61	67,10	64,50

¹ Выступление на конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия, проведенной в Академии наук СССР в 1935 г.

Фаунистически, как это показывает Эберзин, верхне-киммерийские образования мало отличаются от рудного горизонта (67). Совершенно очевидно, что вслед за образованием рудного горизонта на весьма короткое время снова вернулись благоприятные условия для возобновления рудного процесса, но не все условия: литологический состав надрудных слоев заставляет думать о перемещении береговой линии. Песчаное дно берега не благоприятствовало ни процессу гальмиролиза, ни процессу замещения щелочей и щелочных земель железом и марганцем, несмотря на то, что климат оставался теплым (богатое развитие фауны).

Заключение

1. Мы рассматриваем образование керченских рудных месторождений, как природный обогащительный процесс, при котором, как и при искусственном обогащении, происходило накопление одних элементов (железа, марганца, мышьяка, кобальта, фосфора, серы, ванадия) и частичное удаление других (алюминия, кремния, кальция, магнезия, калия, натрия).

2. Исходным материалом для этого процесса послужила терригенная глина, отлагавшаяся на дне прибрежной зоны киммерийского моря. Этот характер исходного материала показывает, насколько сложным и многообразным должен был быть природный процесс обогащения.

3. Мы впервые установили существование в керченских рудах лептохлоритов. Переход терригенной глины в лептохлориты не мог быть результатом обычных химических реакций. Разрушение каолинитового ядра происходило при участии бактерий. Само образование лептохлоритов было процессом синтеза гелей; таким образом, образование керченских руд — результат сложнейших процессов химических и биохимических, синтеза и распада минеральных веществ, которые происходили на дне киммерийского моря.

4. Мы констатировали наличие в рудной толще двух зон: а) зоны первичных или закисно окисных руд, б) зоны вторичных или окисных руд. Характерны для первичной зоны: шамозит, сидерит, лимонит, γ -, β - и α -керченит; для вторичной: лимонит, оксикерченит, босфорит, митридатит, фосфорит.

5. На основании изученного материала мы можем указать различные фазы рудного процесса; часто рудный процесс задерживался в самом начале и мы имеем только несколько обогащенные железом глинистые образования, в которых почти всегда констатируется наличие сернистых соединений в небольшом количестве.

Процесс сероводородного заражения привел к образованию небольших количеств сульфидов. Нахождение в этих глинах керченита показывает на наличие органической жизни даже при этих неблагоприятных условиях. Необходимо отметить, что уже в этой ожелезненной глине начинается образование лептохлоритов. Образование основной рудной толщи, без сколько-нибудь значительных перерывов, показывает на другую фазу эволюции терригенных глин, соответствующую мощному развитию органической жизни в прибрежных зонах киммерийского моря. Влияние органических факторов на образование керченских руд несомненно, но влияние это настолько многообразно, что трудно его полностью учесть. Уже сама величина восстановительно-окислительного потенциала, приведшего к химическим и биохимическим реакциям в глинистых осадках, зависела от степени развития органической жизни.

Органической жизни обязано образование фосфатов и карбонатов. Без посредства органической жизни, одним только участием химических реакций трудно представить одновременное отложение железа и марганца, накопление ванадия, мышьяка, кобальта. Для рудного процесса, при котором железо находилось первоначально в закисной форме, в виде силикатов закиси железа и карбонатов железа, перевод их в окисные формы железа нуждался в огромном энергетическом источнике. Этим источником были железобактерии.

6. Весьма благоприятным условием для большей интенсивности реакций химических и биохимических был климат, более теплый и влажный в киммерийскую эпоху, чем современный (Архангельский). Мы вправе предположить, что физико-химические условия жизни киммерийского моря были настолько отличны от современных, что они создавали своеобразные физиологические явления, которые приводили к накоплению в рудах таких элементов, как ванадий, мышьяк, барий.

Эти элементы (ванадий, мышьяк, барий)—сильные яды, но их совместное присутствие в незначительных количествах не только не препятствует развитию организмов, но и стимулирует его, тем самым благоприятствует развитию рудного процесса.

7. Мы придаем огромное значение для процесса эволюции ожелезненных глин образованию складок в рудное время, захватившее рудные пласты, уже образовавшиеся, с последующим размывом антиклиналей и приносом в рудные мульды механического материала в виде мелких оолитов, ставших центрами притяжений для более крупных конкреций в массе осадочного материала.

8. Переход руды к ожелезненной глине мы считаем связанным с затуханием биологических процессов.

9. Образование рудных прослоев с изменившимся литологическим характером мы приписываем перемещению береговой линии киммерийского моря.

10. Результаты наших исследований дают возможность провести аналогию между генезисом керченских руд и руд лотарингских и клевелендских.

БИБЛИОГРАФИЯ

- 1) Габлицль, К. Физическое описание Таврической области, СПб. 1785.
- 2) Pallas, P. Observations, faites dans un voyage entrepris dans les gouvernements méridionaux de l'Empire de Russie dans les années 1793 et 1794. Leipzig, 1799—1801.
- 3) Гурьев и Воскобойников. Геогностическое описание полуострова Тамана, Горный журнал, 1, 49—53, 1832.
- 4) Гурьев. О керченских рудах. Горный журнал, 3, 478, 1838.

- 5) Segeth. Phosphorsaueres Eisen von Kertsch. Bull. de l'Ac. Sc. de St. Petersbourg. 20. 56. 1840.
- 6) Verneuil et Deshayes. Mémoire géologique sur la Crimée. Mém. Soc. Géol. France. 3, 1 1837.
- 7) Dubois de Montpereux. Voyage autour du Caucase et en Crimée. 1840—43 Bull. Soc. géol. de France, 5—6, 245, 387, 1837.
- 8) Huot. Voyage géologique en Crimée et dans le presqu'île de Taman „Voyage dans la Russie méridionale“ par A Demidoff, 2, 439, 444, 564—569, 1846.
- 9) Иванов Анализ керченских руд. Горный журнал. 4, 1854.
- 10) Struve. Ueber die Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch. Bull. Acad. Sc. Petersb., 14, 167, 1856.
- 11) Abich, H. Ein Blick auf die Halbinseln Kertsch und Taman. 1864.
- 12) „ Einleitende Grundzüge der Geologie der Halbinseln Kertsch und Taman. Mém. de l'Acad. Sc. de St. Petersb. 9, 7, 4, 16—17.—Petersbourg, 1865.
- 13) Abich, H. Karten und Profile zur Geologie der Halbinseln Kertsch und Taman. Aus dem Nachlasse H. Abich. Wien, 1887.
- 14) Андрусов, Н. Заметки о геологических исследованиях в окрестностях гор. Керчи. Записки Новороссийского Общества Естествоиспытателей, 1—15, 1884.
- 15) Андрусов, Н. Геологические исследования в западной части Керченского полуострова. Записки Новоросс. Общ. Естествоисп., 11, 2, 84, 1886.
- 16) Андрусов, Н. Новые геологические исследования на Керченском полуострове. Зап. Новоросс. Общ. Естествоисп., 11, 2, 59—129, 1889.
- 17) Андрусов, Н. Геотектоника Керченского полуострова. Материалы по геологии России, 16, 1 93.
- 18) Андрусов, Н. Материалы по геологии России, 21, 284—291, 303, 1901.
- 19) Androussow, N. Environs de Kertsch. Guide des excurs. du VII Congrès Géol. Intern., 30, 5, 1897.
- 20) Андрусов, Н. Бактериология и геология, их взаимное отношение. Учен. зап. Юрьевск. Унив. год 5-й, 1, 1897
- 21) Андрусов, Н. Проблемы дальнейшего изучения Черного моря и стран, его окружающих. Зап. Акад. Наук, 1, 1894.
- 22) Андрусов, Н. Геологические исследования на Таманском полуострове. Материалы по геологии России, 21, 1904.
- 23) Андрусов, Н. Взаимоотношения Эвксинского и Каспийского бассейнов в неогеновую эпоху. Изв. Акад. Наук, 1915.
- 24) Андрусов, Н. Политический ярус. Геология России, 4, ч. 2 в. 2.
- 25) Андрусов, Н. Геологическое строение Керченского полуострова, Бюллетень Моск. Об-ва Испыт. Природы, 4, 1926
- 26) Андрусов, Н. Петрографическая карта Черноморской области в верхнеплиоценовую, плиоценовую и постплиоценовую эпохи. Бюллетень Моск. Общ. Испыт. Природы, 4, 1926.
- 27) Архангельский, А. Д. Геологическое строение СССР. 1932.
- 28) Bayard. Note sur les gisments de minerais de fer des presqu'îles de Kertsch et de Taman. Ann. des mines, 9 série, t. XV, 6-me livre, 1899.
- 29) Попов, С. П. Ueber Tamanit, ein neues Eisencalciumphosphat. Zeitschr. für Krystallographie, XXXVII, 267/268, 1903.
- 30) Попов, С. П. Кристаллические фосфаты с берегов Керченского пролива. Известия Акад. Наук, 1907, 1, 127—140.
- 31) Popoff S. P. Ueber zwei neue phosphorhaltig Mineralien von den Ufern der Strasse von Kertsch. Centralblatt für Mineralogie etc., 1906, 4.
- 32) Sachs Анализ фосфатов железа. Sitzungsberichte Akad. Wissenschaft Berlin, 11, 433, 1902.
- 33) Loszka. Анализ анапайта. Zeitschr. f. Krystallogr., XXXVII, 438.
- 34) Попов, С. П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуостровов. Труды Геол. Музея Импер. Академии Наук, 4, 1911.
- 35) Doss. „Melnikovit“, ein neues Eisensulfid und seine Bedeutung für die Genesis der Kieslagerstätten. Zeitschr. für prakt. Geologie, 20, 453—467, 1912.
- 36) Hummel. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmlyolyse. Geologische Rundschau, 13, 1922.

- 37) Богданович, К. И. Рудные месторождения. 2, 1913
- 38) Ферсман, А. Е. Химическая жизнь Крыма. Введение к книге П. А. Двойченко „Минералы Крыма“. 1913.
- 39) В. И. Лучицкий. Труды Центр. Управления Пром. Газвед. 1, 36 1922.
- 40) Константинов, С. В., Кечек, Г. А. и др. Керченские железорудные месторождения. Результаты геолого-разведочных работ 1926- 30 г. Труды Всесоюзного геолого-разведочного объединения НКТП СССР, 325, 1933.
- 41) Кантор, М. И. Химико-металлургическая характеристика железных руд северной части Чегене-Салынской мулды. Керченская металлургия, 1, 36, 1934.
- 41а) Кантор, М. И. Исследование керченских руд на мышьяк. „Керченская металлургия“, 1, 1934.
- 42) Свительский, Н. И. Курс рудных месторождений. 2, 1933.
- 43) Паукер и Саленко. Химический состав руд Ново-Карантинного месторождения. Керченская металлургия, 1, 25, 1934.
- 44) Митинский, А. Н. Описание и результаты опытов над рельсово-сталью с повышенным содержанием мышьяка. Сборник „керченская металлургия“, 1, 93—101, 1934.
- 45) Кантор, М. И. О возможности ванадиевой промышленности в СССР. Гипромет, 8/9, 1930.
- 46) Кантор, М. И. Современное состояние научно-исследовательских работ по керченской металлургии. Советская металлургия, 12, 1933
- 47) Zilinski, E. R. Untersuchungen über Thüringit und Chamosit aus Thüringen und Umgebung. Neucs Jahrbuch f. Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, 19 Beilage-Band. 1904.
- 48) Van Bemmelen. Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikatgesteine in der Erdrinde. Z. angew. Chemie, 323, 1910.
- 49) Van Verwecke. Bemerkungen über die Zusammensetzung und Entstehung der lothringisch-luxemburgischen oolitischen Eisenerze. Z. prakt. Geolog, 396, 1931.
- 50) Архангельский, А. Д., Блохин А. А., Меннер В. В. Краткий очерк геологического строения и нефтяных месторождений Керченского полуострова. Труды ГГРУ, 13, 1930.
- 51) Prætorius. O. Rezente marine Eisen-Ooide auß der Nordsee. Cbl. Min., 1930, Abt. V., 8, 889—894.
- 52) Буткевич, В. С. Образование морских железо-марганцовых отложений и участвующие в нем микроорганизмы. Труды Морского Института, 3, 1928.
- 53) Вернадский, В. И. Очерки геохимии. 1934.
- 54) Самойлов, Я. В. и Титов А. Г. Железо-марганцовые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцова морей. Труды Геологич. и Минералогического Музея Акад. Наук, том III, вып. 11, 1917.
- 55) Попов, С. П. О керченитах. Изв. Геол. Ком., 48, 1929.
- 56) Зайцева, А. И. О баргузинском железном фосфате. Докл. Акад. Наук, 1928, 291—292.
- 57) Двойченко, П. А. Минералы Крыма, СПб, 1914.
- 58) Самойлов, Я. В. О сульфате бария в теле животных. Изв. Акад. Наук, 1911, 175.
- 59) Кашинский. Анализ барита из керченских рудников.—Записки Горн. Института, 2, 251, 1909.
- 60) Berg, K. A. Ueber Magnetisen in Marinenaflagerungen Cbl. Min., 18, 569—577, 1922.
- 61) Чирвинский, П. Н. Об анапите и других минералах из рудных пластов Керченского и Таманского полуостровов. Ежегодник по минералогии и геологии России. 7, 28, 1904—1905.
- 62) Goldschmidt, V. M. u. Peters, G. Geochemie des Arsens. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1934.
- 63) Goldschmidt, V. M. Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Min. Kryst. u. Petr., 17, 1933.
- 64) Виноградов, А. П. Химический элементарный состав организмов моря Тр. Биохим. лабор., 3, 199, 1935.

- 65) Харвей, Х. В. Биохимия и физика моря. 1933.
- 66) Ферсман, А. Е. Геохимия. 1, 249, 1933.
- 67) Эберзин, А. Г. Геологическое исследование железорудных месторождений Керченского полуострова. Прилож. к книге „Керченские железо-рудные месторождения“. С. В. Константинова и др. 1933.
- 68) Schneiderhöhn. Mikroskopische Untersuchung der oolitischen Brauneisenerze im Wasseralfingen. Mitt. Kais. Wilh. Institut für Eisenforsch, 3, 1, 9—20, 1921.
- 69) Линдгрэн, В. Минеральные месторождения, 2, 1934.
- 70) Берг, Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых, 1933
- 71) Berg, G. Struktur und Entstehung der lothringischen Minetterze. Deutsch. Geol. Monatsbericht, 77, 1920.
- 72) Ферсман, А. Е. Геохимия, 2, 269, 1934.
- 73) Jost, K. Ueber die Vanadiumgehalte der Sedimentgesteine. Chemie der Erde, 7, 177—283, 1932.
- 74) Вернадский, В. И. О новой магнитной аномалии, найденной в Крыму и о необходимости ее исследования. Изв. Акад. Наук, 130—134, 1921.
- 75) Наливкин, Д. В. Учение о фациях. 1932.
- 76) Hummel, K. Grünerden Südtirols u. sonstige halmyrolitische Eisensilikaten. Chemie der Erde, 6, Heft 4, 1931.
- 77) Архангельский, А. Д. и Копченова Е. В. К познанию химического состава железных руд СССР. Труды Н.-И. Инст. Геол. и Мин., 11, 1935.
- 78) Saueux, L. Les minéraux de fer oolitique de France. Paris, 1922.
- 79) Основные идеи геохимии. Работы по геохимии и кристаллохимии. В. М. Гольдшмидта 1911—1930. Переводы и статьи под ред. акад. А. Е. Ферсмана. Госхимтехиздат, 1933.
- 80) Чухров, Ф. В. Об анапайте на Керченском полуострове. Труды Ломоносовского Института Академии Наук СССР, т. VII, 1935.
- 81) Чухров, Ф. В. О пирротине и пирите в керченских рудах и о некоторых общих вопросах генезиса сульфидов железа. Известия Академии Наук СССР, серия геологич., № 1, 1936.
- 82) Чухров, О составе и генезисе митридатита и о содержании мышьяка и ванадия в керченских фосфатах. Труды Ломоносовск. Инст. Акад. Наук, т. X, 1937.
-

„Табачный камень“

Термин „табачный камень“ применяется разными авторами для обозначения горной породы зеленовато-бурого или грязно-зеленого цвета, встреченной буровыми скважинами в Мелитопольском и Бердянском районах на глубине 40—150 м. Эта порода причисляется к глинам (П. А. Двойченко), к песчаникам (С. В. Константинов и А. И. Косыгин), или к песчанистым глинам (Е. С. Бурксер и М. П. Пухтинский).

Характерным для этой породы всеми авторами считается: наличие включений оолитов бурого железняка, сидерита и вивianита и сильный запах сероводорода.

Что касается геологического возраста, то все авторы, за исключением А. И. Косыгина, приписывают „табачный камень“ сармату, в то время как последний относит эту породу к киммерийскому возрасту.

Всеми авторами констатируется, что фауны в породах, названных ими „табачным камнем“, встречено не было. К киммерийскому ярусу А. И. Косыгин относит „темносерые плотные глины с прослоями табачного камня“ только потому, что в данной серии отложений присутствуют образования, „весьма близкие по своему облику с рудными слоями“.

Согласно А. И. Косыгину, в строении Мелитопольского газоносного района принимают участие следующие отложения:

- 1) Гипсоносные лессовидные глины, мощностью около 20 м.
- 2) Серые глины, чередующиеся с прослоями песков, с частыми включениями серого плотного мергеля. Мощность этих отложений, относимых по найденной в них фауне (весьма похожей на *Dreissensia Theodori* var *kubanica* Krest.) к куяльницкому ярусу, составляет в скважинах первой и второй 13—25 м.
- 3) Темносерые плотные глины с прослоями зеленовато-бурых или грязно-зеленых рыхлых песчаников, содержащих кристаллы вивianита, сидерит и оолиты бурого железняка.

Глины в этой части разреза местами содержат примазки ярко-синего землистого вивianита.

В данной серии отложений, говорит А. И. Косыгин, фауны не было встречено, но „потому, что в ней присутствуют обра-

зования, весьма близкие по своему облику к рудным слоям, эти отложения отнесены к киммерийскому ярусу*.

В работе 1935 г. (3) А. И. Косыгин под рубрикой 3 описывает „темносерые плотные глины с прослоями зеленовато-бурых или грязно-зеленых, рыхлых песчаников, содержащих в себе кристаллы, или же в землистой форме вивианит, сидерит и оолиты бурого железняка. Это так называемый табачный камень, на языке местных бурильщиков“.

4) Под серией плотных глин встречаются черные глины с прослоями тонких глинистых песков. В этих образованиях встречена весьма обильная фауна (*Buccinum akburunense* Andr., *Buccinum duplicatum* Sow, *Donax hörneri* Sinz, *Ewrella podolica* Eichw., *Maclrafragilis* Lask., *Syndesmya reflexa* Eichw., *Tapes gregaria* Partsch., *Trochus podolicus* Dub., обломки кардид и др.), говорящие о принадлежности этой толщи к среднему и нижнему сармату.

В работе 1935 г. А. И. Косыгин описывает 14 скважин в Мелитопольском районе и устанавливает присутствие газоносных горизонтов не только в черных глинах нижнего и среднего сармата, но и в вышележащих темносерых киммерийских глинах.

Однако, новых литологических и палеонтологических данных о киммерийском ярусе автор не приводит.

В начале 1936 года А. И. Косыгин любезно предоставил в наше распоряжение несколько образцов „табачного камня“, которые мы подвергли исследованию, с целью установить возможную аналогию между „табачным камнем“ и „табачной рудой“, нами уже изученной.

Образец 1. Скв. 47. Кирилловка, Западный берег Молочного лимана, на берегу Азовского моря.

Отметка устья 20 м выше уровня моря.

Глубина залегания 93—95 м.

Мощность 2 м.

Образец представляет типичный „табачный камень“, по внешнему виду сильно напоминающий „табачную руду“ керченских рудных месторождений. В руде различаются: оолиты бурого железняка конкреционного типа; пропластки сидерита, кристаллики вивианита и отдельные зерна кварца. Руда рыхлая, рассыпчатая. Уд. вес 2,78.

Под микроскопом видны многочисленные зерна кварца различной формы, обычно окаймленные тонкой оболочкой сидерита.

Местами сидерит заполняет трещины в кварцевых зернах. Оолиты гематита с характерными трещинами. Цемент желтовато-зеленого цвета местами образует внешнее кольцо оолитов. Весьма вероятно образование оолитов из цемента Кристаллики вивианита редки. Порода имеет тот же комплекс минералов, что и „табачная руда“ керченских рудных месторож-

дений, и аналогичный химический состав. Обращает внимание низкое содержание химически-связанной воды.

Анализ

Н-р. ост.	35,18	CaO	3,00
Fe ₂ O ₃	23,48	SO ₃	1,38
FeO	18,38	V ₂ O ₅	0,08
MgO	0,39	As ₂ O ₃	0,046
Al ₂ O ₃	2,27	CO ₂	11,74
P ₂ O ₅	2,27	H ₂ O	2,06
MnO	1,15		

Образец 2. Скв. 43. Покровка вторая, 23 км к ю.-в. от Мелитополя, в 20 км от моря.

Отметка устья выше уровня моря 36 м.

Глубина залегания 60,30—73 м.

Мощность 9,7 м.

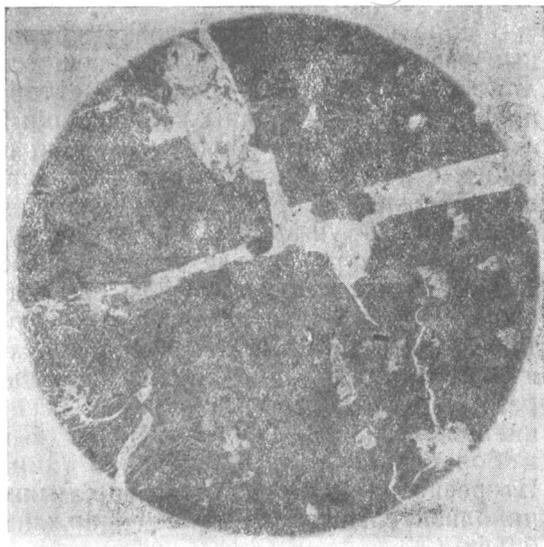
Цвет образца желто-бурый. Твердость 2,5—3. Уд. вес 2,86. В желто-бурой массе вкраплены многочисленные мелкие оолиты гематита. Много зерен кварца, видимых невооруженным глазом. Местами в породе встречаются мелкие кристаллики вивианита и прослойки сидерита зеленоватого цвета.

Под микроскопом видны следующие минералы: сидерит, кварц, вивианит, шамозит, полевые шпаты, биотит и мусковит.

Сидерит местами имеет сферолитовую структуру.

Шамозит желто-зеленоватого цвета встречается в виде хорошо сформировавшихся оолитов с характерным концентрическим строением. В

центрах оолитов встречаются иногда зерна кварца. Кварц, в виде крупных зерен, иногда окатанный, богат включениями. Трещины кварца заполнены цементом, который по цвету не отличается от оолитов. Местами видны зерна вивианита, образовавшиеся после сидерита. Весьма характерно присутствие зерен полевого шпата (главным образом, плагиоклаза), биотита и мусковита.



Фиг. 9. Табачный камень. Видны оолиты шамозита. Увеличение 60:1.

При одном и том же комплексе минералов порода все же отличается от сидеритов керченских рудных месторождений обилием кварцевых зерен и зерен полевого шпата. Весьма характерно для описываемого образца образование шамозита вокруг отдельных зерен кварца и полевого шпата.

Анализ

Нер. ост.	22,84	MnO	1,16
Fe ₂ O ₃	18,39	SO ₃	1,30
FeO	28,72	V ₂ O ₅	0,045
Al ₂ O ₃	1,59	As ₂ O ₃	следы
CaO	4,50	CO ₂	18,59
MgO	0,47	H ₂ O	1,92
P ₂ O ₅	1,51		

Образец 3. Скви. 32. Троицкая. В 50 км к ю-в. от Мелитополя. Берег моря.

Глубина залегания от 86,20 м. до 90,2 м.

Глинистый прослой 86,2—88,6 м.

Рудный слой 88,60—90,20 м.

Мощность рудных слоев 4,8 м.

В породе преобладают оолиты буро-красного цвета различных размеров и формы, отличающиеся по внешнему виду от лимонита керченских рудных месторождений более красной окраской. В руде видны кристаллики вивианита.

Под микроскопом оолиты буро-красного цвета, просвечивающие, с ясно концентрическим строением. Много зерен кварца шарообразной формы. Зерна кварца видны также в центре оолитов, что указывает на другие условия образования, чем в керченских рудах, где это явление не наблюдается.

Ввиду того, что часть воды связана с P₂O₅, мы считаем, что окись железа представлена в этом образце в виде гидрогематита, а не лимонита, как в керченских рудах. На это указывает и микроскопическое строение оолитов. Мы имеем в этом образце руду с обычным для керченских руд средним содержанием железа (40—42%), но более высоким содержанием SiO₂ и более низким содержанием химически связанной воды. Интересно отметить, что фосфор, мышьяк и ванадий показывают приблизительно такое же содержание, как и в керченских рудах.

Анализ

SiO ₂	21,91	Mn ₂ O ₃	0,51
Fe ₂ O ₃	60,21	P ₂ O ₅	1,28
FeO	2,52	V ₂ O ₅	0,158
MgO	0,73	As ₂ O ₅	0,144
CaO	1,41	CO ₂	1,12
SO ₃	0,17	H ₂ O	6,48

Нами были исследованы еще три образца, переданные нам А. И. Косыгиным, но по содержанию железа их нельзя отнести к рудам.

Образцы представляют песчаную породу (обр. 4) с содержанием железа 11,14% и песчано-глинистую породу (образцы 5 и 6) с содержанием железа в 15,03 и 9,36%, с примазками γ керченита. В породе, состоящей главным образом из многочисленных кварцевых зёрен, видны рассеянные оолиты небольших размеров.

Под микроскопом видны: многочисленные зерна кварца, глаукоклаз, микроклин, сидерит и в небольшом количестве оолиты бурого железняка.

„Табачный камень“ встречен также буровыми скважинами в Бердянском газоносном районе.

С. В. Константинов (2) описывает „табачный камень“ как мягкий песчаник, окрашенный закисью железа в зеленовато-бурый цвет с массой оолитов бурого железняка, показывающих под микроскопом „великолепную зонарную структуру“. Глубина залегания „табачного камня“ в Бердянском районе значительно меньше, чем в Мелитопольском районе. В скважине, проведенной в деревне Ново-Васильевка, глубина залегания табачного камня и газоносной глины 43,59—51,31 м, в „Гаммовке“ 34,75—35,36 м и 38,10—38,71 м, в селе Строгановке 51,57—57,30 м.

С. В. Константинов относит „табачный камень“ к сармату, хотя и он констатирует, что палеонтологических данных для этого не имеется.

Вопрос о геологическом возрасте серии глинистых отложений с включенными в них прослоями „табачного камня“ в настоящее время нельзя считать выясненным.

Сходство „табачного камня“ с „табачной рудой“ керченских рудных месторождений, помимо того, что оно не полно, не может служить достаточной аргументацией для причисления этих отложений к киммерийскому ярус. Оолитовые железные руды, сходные по комплексу содержащихся в них минералов и химическому составу (напр., оолитовые руды Франции), могут принадлежать к весьма различным по возрасту геологическим образованиям.

Но это не исключает огромного интереса, который представляют изученные нами образцы. Вопрос несомненно идет о рудных образованиях.

Наиболее богатым по содержанию железа является образец скважины „Троицкая“, на берегу моря (42% железа). Образцы скважины 43 (Покровка вторая) и 47 (Кирилловка) беднее железом (35,18 и 30,71%).

При таком содержании железа можно говорить лишь о бедных рудах. Но весьма значительная мощность руды (9,7 м в 43 скважине) делает желательным более подробное исследование.

Выводы

1. „Табачный камень“—порода песчаная или песчаноглинистая с незначительными примазками γ -керченита и небольшим количеством оолитов бурого железняка, как это описано в литературе (2, 3, 4, 5), но часть образцов (1, 2 и 3) заставляет думать, что в Мелитопольском (по всей вероятности и в Бердянском) газоносном районе имеется железорудное месторождение значительной мощности.

Характер этого месторождения, его запасы, качество руд, возможное промышленное значение могут быть изучены лишь подробными исследованиями и массовыми анализами.

2. Имеется большое сходство как в минералогическом, так и в химическом отношениях между „табачным камнем“ и „табачной рудой“ керченских рудных месторождений. Особенно необходимо отметить присутствие в „табачном камне“ шамотита, впервые открытого нами в „табачной руде“ керченских рудных месторождений, но имеются также и различия, указывающие на возможно иной генезис „табачного камня“: это обилие в нем зерен кварца и полевого шпата, чего не наблюдается в керченских рудах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Двойченко, П. А. Минералы Крыма. СПб, 1914.
2. Константинов, С. В. К вопросу об условиях залегания газа в третичных отложениях Бердянского у. Тавр. губ. Горный журнал, № 1, 1915.
3. Бурксер, Е. Б. Природные газы СССР, Геохимтехиздат. 1933.
4. Косыгин, А. И. Газы Мелитопольско-Бердянского района. Гостехиздат, 1933.
5. Косыгин, А. И. Мелитопольский газоносный район. Труды Нефтяного Геолого-Разв. Ин-та. Серия „Б“. Вып. 64. ОНТИ, Москва, 1935.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр</i>
Введение . . .	3
Исторический обзор литературы по керченским рудам	5
Химические элементы Крыма по данным акад. А. Е. Ферсмана	27
Химические элементы керченских рудных месторождений по данным автора .	28
Химический состав керченских руд	29
Степень концентрации химических элементов в керченских рудах по сравнению с кларками .	35
Суммарные запасы керченских руд	36
Лептохлориты в керченских рудах	37
Деление на зоны керченских месторождений	44
Конкреционные и переотложенные оолиты	45
Оолиты и цемент	47
Процесс образования оолитов из цемента	48
Гальмиролизм его значение при образовании керченских руд .	48
Роль бактерий	49
Марганец	49
Фосфор, .	55
Сера	60
Мышьяк	62
Ванадий .	64
Источники железа .	66
Заключение	68
Библиография .	69
<i>Приложение.</i> Табачный камень	73

Отв. редактор В. Р. Вильямс.

Тех. ред. Б. И. Зеленев.

Уполн. Главлита Б-36961. Сд. в набор 11/XII 1937 г. Подп. к печ. 17/III 1938 г.
 Формат бум. 62 × 94/16.

Тир. 1000

Зак. № 4750.

Типография изд-ва „Власть Советов“ при Президиуме ВЦИК, ул. Куйбышева, 1.