Publikacja ze zbiorów Biblioteki Głównej AGH w Krakowie

Digitalizacja dorobku naukowo-badawczego Profesorów AG w Krakowie w l. 1919-1945
projekt dofinansowany w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki „Społeczna Odpowiedzialność Nauki"
moduł: Wsparcie dla bibliotek naukowych

Biblioteka Główna AGH w Krakowie

AGH UCZELNIA BADAWCZA

01.11.2022–31.07.2024
SONB/SP/548765/2022

Społeczna Odpowiedzialność Nauki

Ministerstwo Edukacji i Nauki

TERMIN ZWROTU

20 Paźdz 1961

17.6.74 [illegible]

-5. CZE 1981

495 pd.

K. BOHDANOWICZ

GEOLOGJA STOSOWANA

(ekonomiczna)

Zeszyt II.

ZŁOŻA SIARKI, FOSFORYTÓW, ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH I BOKSYTÓW

Nakładem Sekcji Wydawniczej
Stowarzyszenia Studentów Akademji Górniczej w Krakowie.
Kraków 1935 r.

K. Bohdanowicz

GEOLOGJA STOSOWANA

/ekonomiczna/

Zeszyt II.

Złoża siarki, fosforytów, związków azotowych i boksytów

Nakładem Sekcji Wydawniczej
Stowarzyszenia Studentów Akademji Górniczej w Krakowie

Kraków 1935 r.

faferyt



Akademja Górnicza BIBLJOTEKA Kraków

~~3.407~~

~~III 15585~~

III. 41900

BIBLJOTEKA GŁ. A. G.-H.

NZB 12720

Akc. Nr. 92/135



S p i s r z e c z y.

Złoża siarki rodzimej	str.	1 - 9
Sycylja	"	4 - 5
Luizjana i Teksas	"	5 - 6
Złoża siarki na ziemiach Polski	"	6 - 8
Rosja	"	8 - 9
Złoża fosforytów	"	9 - 75
Zastosowanie fosforu	"	12 - 16
Złoża fosfatów	"	16 - 64
Złoża apatytów w skałach wybuchow.	"	17 - 18
Kanada	"	17
Norwegja	"	17 - 18
Rosja	"	18
Żyły hydrotermalne. Hiszpanja	"	18 - 19
Gniazda i worki eluwjalnego pochodzenia	"	19 - 26
Francja	"	19 - 20
Niemcy	"	20 - 21
Ural	"	21 - 26
Złoża osadowe wśród morskich utworów	"	26 - 39
Czarne fosforyty paleozoiczne	"	27 - 28
Osady syluru w Półn. Walji	"	27 - 28
Pireneje	"	28
Fosforyty w osadach mezozoicznych.	"	28 - 31
Francja	"	28 - 30
Belgja	"	30
Palestyna	"	31
Fosforyty trzeciorzędowe Półn. Afryki	"	31 - 39
Algier, Tunis	"	31 - 38
Maroko	"	38
Egipt	"	39

Stany Zjednoczone . . . . . str. 40 - 49
Wschodnie Stany . . . . . " 40 - 48
Floryda . . . . . " 40 - 43
Południowa Karolina . . . . . " 43 - 45
Tennessee . . . . . " 45 - 48
Zachodnie Stany . . . . . " 48 - 49
Rosja . . . . . " 49 - 55
Polska . . . . . " 55 - 64
Fosforyty naddniestrzańskie. . . . " 56 - 60
Rachów . . . . . " 60 - 63

Złoża guana " 65 - 75

Złoża fosforytów wyspowych, częściowo guano-fosfatów . . . . . " 67 - 73
Indje Zachodnie . . . . . " 67 - 68
Wyspy na Oceanach Indyjskim i Spokojnym . . . . . " 68 - 73
Uwagi ogólne o fosforytach . . . . " 73 - 75

Saletra chilijska - Azotany " 76 - 83

Złoża rud aluminjum " 84 - 145

Minerały . . . . . " 85
Złoża rud . . . . . " 86 - 87
Boksyt . . . . . " 87 - 91
Aluminjum . . . . . " 92 - 97
Geneza boksytu i jego złóż . . . . . " 97 - 114
Złoża boksytu . . . . . " 115 - 145
Stany Zjednoczone . . . . . " 115 - 120
Alabama i Georgja . . . . . " 115 - 116
Arkansas . . . . . " 116 - 120
Francja . . . . . " 120 - 127
Anglja . . . . . " 127 - 128
Niemcy . . . . . " 128 - 129
Węgry . . . . . " 129 - 130
Rumunja . . . . . " 130 - 131

Jugosławja . . . . . str. 131 - 133
Włochy . . . . . " 133 - 135
Rosja . . . . . " 135 - 139
Polska . . . . . " 139 - 143
Zakończenie . . . . . " 144 - 145

Ważniejsze omyłki druku . . . . . " 146 - 149

Złoża siarki rodzimej.

Przemysłowe zastosowanie siarki jest bardzo różnorodne : przy fabrykacji kwasu siarkowego, w przemyśle papierniczym, chemicznym, poza kwasem siarkowym, w rolnictwie przy fabrykacji nawozów sztucznych i środków do zwalczania różnych szkodników roślinnych, w przemyśle gumowym, przy fabrykacji materjałów wybuchowych i w przemyśle zapałczanym. Przy fabrykacji kwasu siarkowego, który jest jedną z podstaw przemysłu chemicznego i ma szerokie zastosowanie w przemyśle superfosfatowym, naftowym i metalurgicznym, większe znaczenie, niż siarka rodzima, mają piryty i gazy, otrzymywane przy prażeniu kruszców siarczkowych miedzi i cynku. Wykorzystanie tych gazów nie jest jeszcze dostateczne nawet w Stanach Zjednoczonych, a w Niemczech w czasie wojny robiono udatne, lecz kosztowne, próby otrzymania kwasu siarkowego z gipsu.

Siarka bierze udział w procesach magmatycznych w ścisłem znaczeniu, dając stopy siarczków żelaza, niklu i innych metali /np. w Sudbury i w kompleksie Bushveld/, lecz koncentruje się przeważnie w pozostałościach hydrotermalnych i częściowo pneumatolitycznych wszystkich typów /złoża pirytu i różnych metali/.

Siarka, jako składowa część siarczanów /gips/i siarkowodoru., jest również koniecznym czynnikiem w procesach tworzenia się złóż osadowych pirytu, miedzi, a rzadziej innych metali. Siarka, wchodząca w skład związków siarczkowych łatwo daje siarczany ciężkich metali, a siarczan wapnia /gips/ łatwo ulega redukcji, dając siarkę rodzimą i wtórny kalcyt. Z siarczanów ciężkich metali mogą powstawać tlenki, a w obecności kwasu węglowego węglany ; przy wyjątkowych warunkach, np. w obecności znacznej ilości kwasów humusowych piryty mogą ulegać redukcji i wydzielać siarkę rodzimą , jak to ma miejsce na jednem ze złóż pirytów Kysztymu na Uralu. Siarka rodzima może powstawać również przez niezupełne utlenienie siarkowodoru, zwłaszcza przy udziale bakteryj siarkowych, jak to przyjmuje się do wytłumaczenia jednego ze stadjów tworzenia się osadowych złóż miedzi /Mansfeld /.

Pomimo różnorodnych procesów możliwego tworzenia się siarki rodzimej, oraz jej trwałości w warunkach około powierzchni ziemi, większe złoża siarki rodzimej nie są zjawiskiem rozpowszechnionem, natomiast niektóre z takich złóż stanowią wyjątkowo wielkie nagromadzenia tego pierwiastka.

Produkcja siarki rodzimej w tonach :

	1913	1923	1928	1929
Stany Zjednoczone	498.962	2.068.776	1.882.000	2.252.389
Włochy	386.310	256.342	291.430	318.722
Hiszpanja	7.499	22.829	10.199	11.715
Japonja	59.481	38.547	68.956	64.430
Chile			15.423	16.043

	1930	1931	1932
Stany Zjednoczone	2.438.981	2.088.930	875.947
Włochy	345.026	348.132	350.264
Hiszpanja	11.557	10.867	10.000
Japonja	61.375	59.469	75.868
Chile	18.184	5.018	9.000

Najzupełniej jasną jest geneza siarki w kraterach wulkanów, gdzie w szczelinach wydzielających solfatary często znajdujemy utwory siarki jako produkty reakcyj między siarkowodorem i dwutlenkiem siarki /$H_2S + 2SO_2 = H_2SO_4 + 2S$/ lub niezupełnego utlenienia siarkowodoru /$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$/ lub reakcji między parą wodną i dwutlenkiem siarki /$3SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + S$/. Według badań Brun'a na szczycie Tenryfy i na Jawie osady siarki powstają często jako produkty sublimacji siarki ze stanu gazowego lub jako osad pyłu siarki w prądzie dwutlenku węgla; wskutek spotkania się takich gazowych prądów z wodą o temperaturze niższej niż 100°C, pary siarki zgęszczają się w mleko siarkowe ; przy małej ilości wody siarka krystalizuje w temperaturze 100 - 110°C ze stanu gazowego na ściankach szczeliny ; w temperaturze wyższej siarka topi się i ścieka po otaczających skałach.

Złoża takiego wulkanicznego pochodzenia na powierzchni ziemi eksploatują w Japonji na wyspie Hokkaido w kopalni Abosanobori ; owe złoża tego typu są znane na wulkanach Popokatepetl w Meksyku, również w Chile, Argentynie i na Kamczatce.

Bardziej rozpowszechnione są inne złoża siarki na obszarach wulkanicznych w związku z działalanością gorących źródeł na wulkaniczne tufy i inne porowate skały wulkaniczne. Takie złoża są produktem niezupełnego utlenienia siarkowodoru,

który uchodzi w ogromnej ilości z takich źródeł ; często takiemu procesowi towarzyszy zjawisko metasomatyzmu wapieni siarką, tam, gdzie wapienie występują razem z tufami. Źródłem siarki w tych wypadkach jest tylko H_2S, który na powierzchni ziemi ulega utlenieniu wskutek działalności powietrza lub też przy udziale bakteryj. Do takiego typu złóż zaliczamy wiele złóż w Newadzie, Kalifornji /słynny Sulphur Bank/, Utah i inne, oraz na Kamczatce , na zboczu wulkanów Alagoza na Kaukazie, Elbursa w Północnej Persji. Często takie złoża trudno jest odróżnić od innych , w których geneza siarkowodoru może nie mieć nic wspólnego z działalnością wulkanów. Wszystkie takie złoża są również związane z powierzchnią ziemi i nie mają znacznego przedłużenia ani na głębokość, ani w kierunku poziomym.

Złoża siarki o największem ekonomicznem znaczeniu nie mają związku ani z wulkanami, ani z gorącemi źródłami, lecz występują w normalnych utworach osadowych i znajdują się w parageneticznym stosunku do gipsu i wapienia ; zwykłymi minerałami towarzyszącemi siarce w tych złożach są : kalcyt, aragonit, baryt, celestyn, wodna krzemionka, rzadziej kwarc, substancje bitumiczne, tak stałe, jak i gazowe. Siarka znajduje się w postaci mas ziemistych i w żywicznych w postaci pokładów, żyłek i konkrecyj pośród margli, wapieni i gipsów. Również i w tym wypadku bezpośredniem źródłem siarki musi być H_2S , który może powstać wskutek reakcji na siarczany w stanie stałym, i takie złoża siarki są epigenetyczne w stosunku do otaczających skał ; Możemy uważać taki proces genezy siarki za typowo lateralno-sekrecyjny.

Same reakcje redukcji gipsu i osadu siarki zachodzą w temperaturze niskiej i według Bischof'a przebiegają one w taki sposób :

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$
$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$
$$H_2S + O = H_2O + S$$

Proces ten potrzebuje więc przedewszystkiem jakiegoś źródła węgla , czyli organicznego materjału i proces ten może dojść do końca tylko przy odpowiedniej ilości tlenu ; siarka w pewnych wypadkach musiała powstać na znacznej głębokości a obecność tlenu w większych ilościach na takiej głębokości jest wątpliwa ; więcej prawdopodobnem jest przypuszczenie, że siarkawodór może znowu reagować z solami węglanowemi wraz z utworzeniem wtórnego

gipsu i siarki. Pewne zarzuty zmuszają często i dla takich złóż szukać innego tłumaczenia , zwłaszcza genezy H_2S w środowisku wodnem jednocześnie z osadem innego materjału, a więc szukać tłumaczenia złoża na drodze osadowej. Najlepszym przykładem tworzenia się siarki rodzimej na drodze redukcji $CaSO_4$ może być siarka w pulchnej, luźnej glebie stepów około brzegów morza Kaspijskiego w miejscach, gdzie przez taką glebę, zawierającą gips, przechodzą gazy metanowe.

Proces osadowej genezy siarki może polegać na rozkładzie H_2S przez specjalne siarkowe bakterje, których fizjologiczne funkcje wyrażają się w skupieniu siarki w ich komórkach. Utlenienie siarki podtrzymuje życie tych bakteryj, powstający zaś SO_2 znowu przetwarza się w siarczan /$CaSO_4$/ przez reakcję z iłem wapiennym /$CaCO_3$ /, więc cały proces prowadzi do osadu jednocześnie siarki i gipsu.

Takie siarkobakterje stwierdzone zostały przez rosyjskich uczonych /Winogradski, Egunow/ w wodzie źródeł siarczanych,w ile na dnie morza i jezior, t.j. tam, gdzie tworzy się zwykle H_2S wskutek rozkładu materyj organicznych, wywołanego czynnością znowu innych bakteryj. H_2S na dnie wodnych zbiorników może powstawać również i bez udziału czynników biologicznych w drodze redukcji $CaSO_4$ przez bitumiczny i organiczny materjał :

$$CaSO_4 + CH_4 = CaCO_3 + H_2S + H_2O ,$$

przyczem powstaje wtórny kalcyt.

Trudno przypuszczać, aby złoża siarki osadowego, syngenetycznego pochodzenia wogóle nie istniały; jednakowoż większą część złóż siarki uważa się za utwory epigenetyczne, powstałe na drodze redukcji gipsu i późniejszego rozkładu H_2S ; natomiast największe złoża siarki, jak Sycylji, Teksasu i Luizjany ,są bardzo trudne do wytłumaczenia.

S y c y l j a . [1]

Osadowe formacje zachodniej części tej wyspy w wieku górno- i dolno-mioceńskiego są utworami częściowo morskiemi, częściowo słodko-wodnemi; dolna partja miocenu złożona jest z glin i łupków diatomeowych i radjolarjowych ; na tych warstwach leży formacja gipsonośna i siarkonośna . Formacja ta miąższości do

---

1/ S t u t z e r, Nicht-Erze. I. 1911.
B o l e w s k i, Włoskie górnictwo siarkowe, a zagadnienie uruchomienia kopalń siarki w Polsce. Przegl.Górn.Hutn. 1931.

300 stóp, jest złożona z warstw gipsu, wapieni, soli, glin i piaskowców. Siarka tworzy pośród margli i wapieni cienko-uwarstwione ławice lub też wtrącenia i gniazda o nieprawidłowych kształtach, złożone z mieszaniny siarki i wapienia. Serja siarkonośnych pokładów jest złożona z naprzemianległych warstw czystej siarki, grubości około 1 cala, i grubszych warstw wapienia marglowego. Miąższość serji siarkowej waha się od 1 m do 30 m, a złoża są rozmieszczone w kierunku E-W na długości 160 - 170 km przy szerokości strefy do 85 - 90 km. Najbardziej produktywne partje są zlokalizowane w kilku punktach w środkowej części tej strefy około Caltanisselta. Rudna masa zawiera siarki od 8% do 25%; masa, zawierająca mniej niż 8 % idzie na hałdy ; rudy o 15 - 20 % uważane są za bogate .

Towarzyszącemi minerałami są celestyn, gips, kalcyt i baryt ; z pośród nich celestyn występuje zwykle w postaci wtórnych utworów w szczelinach, lecz miejscami w ilości zasługującej na wydobycie.

Mamy więc tu siarkę tylko pośród wapieni, a gipsy w stropie nie zawierają siarki . Pośród formacji siarkonośnej są warstwy gliny, niepozwalające na znaczny obrót wody podziemnej. Siarka ma cechy doskonale uwarstwionego utworu. Wszystko to razem zmusza do wielkich zastrzeżeń co do epigenetycznego pochodzenia tego bardzo znacznego złoża. Według Baldacci ego złoża te są epigenetycznego pochodzenia ; w serji warstw materjału okruchowego i gipsu następowała redukcja gipsu na siarkę przez węglowodory z błotnych wulkanów. Według Stutzera są to utwory osadowe powstałe na drodze organicznego procesu osadu siarki.

Produkcja Sycylji dłuższy czas pokrywała całe światowe zapotrzebowanie siarki i osiągała przed wojną wysokość do 450.000 ton rocznie. W 1915 r. produkcja Sycylji wynosiła już tylko 364.260 ton, bo na rynku światowym wystąpił silny konkurent od r. 1903 - Luizjana.

L u i z j a n a i T e k s a s .

Siarka jest bardzo pospolitym minerałem w trzeciorzędowych i kredowych warstwach na równinach Luizjany i Teksasu. Znaczne złoża siarki odkryto w Luizjanie jeszcze w r. 1865 w miejscowości Calcasieu Parish na głębokości 443 stóp pod glinami, piaskami i wapieniami mioceńskiemi. Wierceniami stwierdzona została miąższość złoża dochodząca do 100 i więcej stóp .

Złoża to składa się z czystej prawie siarki /do 70 - 80 %/ , i występuje na masie gipsu, zawierającego również siarkę,pod którym leży masa soli. Złoże ma wyraźną formę kopuł. Przez dłuższy czas eksploatacja tego złoża nie mogła być rozwinięta z powodu trudności przy przebijaniu szybami górnych wodonośnych piasków /kurzawek/. W r. 1903 został zastosowany sposób eksploatacji Frascha zapomocą otworów świdrowych , przez które pod ciśnieniem wtłacza się do złoża przegrzaną wodę , która topi siarkę ; w masę roztopionej siarki wtłacza cię jednoczesnie gorące powietrze , które tworząc emulsję dopomaga wyniesieniu siarki między rurami wskutek różnicy w wadze słupa wody i takiegoż słupa siarki /ciężar gatunkowy siarki jest około 2/.

Roztopiona siarka przechodzi z otworów świdrowych do olbrzymich drewnianych skrzyń o wysokości do 15 m, długości 105 m i szerokości do 75 m ; każda taka skrzynia ma pojemność od 75.000 - 100.000 ton. W tych skrzyniach siarka krzepnie natychmiast po wypływie jej z rur. Po napełnieniu takiej skrzyni powstaje monolit siarki, który następnie po zdjęciu rusztowania skrzyni rozbijają zapomocą parowych łopat. Sześć świdrowych otworów może dać w ciągu dwóch miesiący do 122.000 ton siarki.

Produkcja Luizjany po zastosowaniu tej metody eksploatacji odrazu podniosła się do 200.000 ton rocznie, następnie do 500.000 ton. Obecnie złoża Luizjany są prawie wyczerpane i przemysł przeniósł się do Teksasu na złoża takiego samego typu. Poszukiwania za solą i naftą w Luizjanie i Teksasie stwierdziły, że złoże siarki tworzy górną część dużych kopuł soli na płaskiem wybrzeżu zatoki Meksykańskiej. Assocjacja soli, nafty, gazów i siarki na tym obszarze,wspólne występowenie siarki, gipsu i wapienia,pozwala bardzo prawdopodobnie tłumaczyć genezę tych złóż na drodze epigenetycznej redukcji gipsu przez węglowodory.

Złoża na ziemiach Polski.

Na ziemiach polskich siarka występuje w wielu miejscowościach wzdłuż Karpat i na równinie, zawsze pośród pokładów mioceńskich, czasem w bezpośrednim związku z solonośną formacją i występowaniem bituminów. W Swoszowicach w odległości 10 km na południe od Krakowa w dolno-mioceńskich utworach, spoczywających na mioceńskich solonośnych glinach, znajduje się dwa

siarkonośne pokłady, podzielone warstwami margli z gipsem i gipsu / 6 - 12 m/ z wkładkami marglu. W stropie serji leży margiel ciemno błękitnej barwy z wtrąceniami siarki i z wyraźnemi szczątkami roślin. Siarkonośne pokłady /około 2 m miąższości/ są to margle z siarką w postaci płasko sprasowanych kulek. Przeciętna zawartość siarki wynosiła około 14 %, a bogatsze partje zawierały 20 - 28 %. Złoże ma długość w kierunku N-S do 7.000 m, a w kierunku W-E do 3.000 m ; roboty osiągnęły głębokość 60 m.

Odbudowa złoża została zaniechaną od r. 1885 wskutek małej zawartości rudy i kosztów wytapiania. Produkcja w latach 1863 - 1868 wynosiła do 1.000 - 1.400 ton siarki, przy przeciętnej zawartości siarki w urobku 7 - 12 % .

G ó r n y Ś l ą s k.

Na Górnym Śląsku w powiecie Rybnickim około Pszczyny i Pszowa znane są występowania siarki w marglach dolno-mioceńskich, bogatych w szczątki roślin, ryb i owadów. Miocen miąższości do 200 m leży na utworach węglowych i składa się około Kokoszyc z margli z wkładkami wapieni i gipsu, z warstwy gipsu, z gipsonośnych glin, piaskowców i siarkonośnych margli. Siarka znajduje się stale w jednym poziomie w postaci cienkich /1 - 8 cm/ ziemistych ławic lub gniazd i wtrąceń. Zwięzłe konkrecje wapienia są często poprzecinane pasemkami krystalicznej siarki ; w konkrecjach w postaci septaryj, takie żyłki są złożone z celestynu, mieszaniny celestynu, siarki i kalcytu. Około Pszowa razem z siarką znajduje się baryt. Przeciętna zawartość siarki wynosi 5 - 8 %.

Około Kokoszyc z tychże pokładów wypływają źródła siarczane, na których został założony zakład kąpielowy. Trzeciem występowaniem siarki w zupełnie jednostajnych geologicznych warunkach są okolice Krakowa i okolice wsi Posądzy.

Siarka C z a r k o w a i P o s ą d z y znajduje się w obrębie tych samych gipsonośnych margli dolno-mioceńkich, leżących niezgodnie na marglach kredowych. Siarkonośny margiel jest twardą, zbitą skałą o różnej barwie ; znaczna twardość ma pochodzić od wtórnej impregnacji margli węglanem wapnia, który powstaje razem z wtórnym gipsem podczas procesu redukcji gipsu. Przeciętna zawartość siarki w Posądzy wynosi zaledwie od 2 - 4 %, chociaż poszczególne gniazda zawierają siarki do 15 - 20 %.[1/]

1/ Posiedzenia Naukowe Państw. Inst. Naukowego. 1934 Nr. 38, str. 34-36.

Lokalizacja złóż siarki na szerokiej przestrzeni dolnomioceńskich gipsonośnych utworów prawdopodobnie może zależeć właśnie od miejscowych warunków koncentracji materjałów organicznych, które powodowały redukcję gipsu. Morfologiczne cechy wystąpień siarki, przynajmniej w Posądzy, Czarkowie, są typowo epigenetyczne. W Swoszowicach masy margli i siarki mają często piękne uwarstwienie, co Stutzer uważa za dowód osadowego pochodzenia. Co do związku siarki z wapieniem, a nie bezpośrednio z gipsem, to należy jeszcze zauważyć, czy nie są te wapienie wtórnego pochodzenia, jak to można stwierdzić dla Czarkowa i Posądzy.

Wystepowania siarki są znane również we Wschodniej Małopolsce, około Truskawca, Dzwiniacza i Staruni. Co do dwóch ostatnich miejscowości, to siarka znajdowana tu była w żyłach ozokerytu wspólnie nawet z pirytem i blendą cynkową; prawdopodobnie wszystkie te minerały są tu produktami redukcji roztworów siarczanych przez materjały bitumiczne.

Zapotrzebowanie siarki w Polsce nie przekracza 1.600 - 1.700 ton rocznie, więc mogłoby być pokryte własnemi złożami, o ile nie brałoby się pod uwagę wysokich kosztów wydobycia i przeróbki. Zapotrzebowanie pirytu jest conajmniej 10-ciokrotnie większe /około 17.000 ton/ i produkcja Polski może pokryć je tylko w dwóch trzecich /około 11.000 ton/, o ile nie zostaną odkryte inne złoża czystych pirytów w Rudkach /Nowa Słupia w Górach Świętokrzyskich/. [1]

R o s j a.

Złoża siarki są znane około Kerczy /w serji warstw gipsonośnych w miocenie ; zapas około 65.000 ton/, w Dagestonie na Kaukazie /w eluwjalnych nagromadzeniach jurajskich wapieni i gipsów w postaci nieprawidłowych żyłek i gniazd / [2] i większe złoża w pustyni Kara-Kum w kraju Transkapijskim. Złoża Kara-Kum są w postaci gniazd i soczewic w trzeciorzędowych i czwartorzędowych utworach, nawet w piaskach wydmowych poprzednich deflacyj ;

1/ Posiedzenia Naukowe Państ.Inst.Geol. 1933, Nr.37,str.6 - 8

2/ D. D r o b y c h e w, Contributions a l étude de la genese des gisements de soufre du Hant Daghestan. Comité Géologique , Livr.152. Leningrad 1930.

Pierwotne złoża pośród gipsonośnych dolomitów tytonu są syngenetyczne o charakterze biologicznym, a złoża właściwe są produktem lateralnej sekrecji, przekrystalizowania pierwotnej

zapasy według ostatnich obliczeń wynoszą do 1.200.000 ton czy stej siarki.

Złoża [1] znajdują się na znacznej przestrzeni w postaci licznych pagórków o wysokości do 80 m n.p. morza Kaspijskiego , pozostałych z erozji niskiego płaskowzgórza, złożonego z warstw górnego miocenu Siarkonośne warstwy są piaskowce, impregnowane siarką i gipsem Dawno już wypowiedziano przypuszczenie, że siarka została wyniesiona wodami z głębokości w postaci soli siarczanych lub siarkowodoru, a lokalizacja tych zjawisk mogła być związana z przejawami błotnych wulkanów W r. 1933 na złożach tego typu około Zeagli i Czemerli rozpoczęto odbudowę i wytapianie siarki; w jednem miejscu roboty dotarły do wyraźnej brekczji, jakie są znane na błotnych wulkanach około Baku. Ślady bituminów w piaskowcach siarkowych były również spotykane, i rosyjscy geologowie wysuwają dziś przypuszczenie, że siarkowe pagórki są wynikiem przejawow na powierzchni gazów siarkowodorowych i węglowodorów z głębokości Siarkowe pagórki i złoża ropne Neftedag i Czeleken leżą na linji tektonicznej, którą wyznaczyły już poprzednie geologiczne badania w tym obszernym kraju Turkmenów.

Zapotrzebowanie Rosji wynosiło w okresie przedwojennym około 25 000 ton rocznie, a obecnie znacznie więcej i pokrywane było wyłącznie importem, bo własnych złoż nie można odbudowywać w skali przemysłowej W takich samych warunkach znajdują się Niemcy, Czechosłowacja, Francja, Wielka Brytanja, nie mające własnych złoż siarki rodzimej Japonja pokrywa swoje wielkie zapotrzebowanie siarki własną produkcją, a głównym dostawcą rynku światowego są Stany Zjednoczone /do 600 000 ton rocznie/ i Włochy /do 200.000 ton rocznie/

Złoża fosforytów.

Wiedza nasza o złożach fosforytów została rozszerzona odkryciem od r. 1920 wielkich złóż w Maroko, lecz w części teo-

---

siarki i skupienia jej w szczelinach pokawałkowanych skał ; proces ten powtarza się do dziś dnia

1/ A. D a n o v , Geological Explor.in the Region of the Kara-Kum Sulpnur Deposits Trans.Geol.a.Prosp.Service U.S.S.R. Fasc 35,1931.

retycznej była ona sprecyzowana już przed 20-tu laty i niniejszy zarys jest powtórzeniem bez większych zmian moich wykładów, ogłoszonych drukiem w r.1917 w języku rosyjskim.

Według Clarke'a i Washington'a [1], fosfor zawarty jest w skorupie ziemskiej w ilości około 0,11 %, czyli w postaci P_2O_5 w ilości - 0,25 %. Powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej o grubości tylko 1 m, czyli o objętości 145 miljardów m^3, zawiera 435 miljardów ton fosforu. W skałach ogniowych zawartość P_2O_5 wynosi 0,30 %, w łupkach ilastych - 0,17 %, w piaskowcach - 0,08 %, w wapieniach - 0,04 %. Źródłem fosforu jest głębinowa magma, zawierająca fosfor prawdopodobnie w postaci związków fosforowych, nieutlenionych. W meteorytach stwierdzono obecność takich związków żelaza, niklu i magnezu, więc bardzo prawdopodobnem jest, że w globie ziemskim mogą istnieć masy żelaza fosforowego. Wskutek późniejszych reakcyj w ciele ziemi fosfor może przechodzić w żużle przy współudziale wapnia ; w skałach, które są analogami takich zasadowych żużli, największą zawartość fosforu posiada minerał apatyt.

Do skał kwaśnych i o stosunkowo małym ciężarze właściwym fosfor dostaje się na skutek działalności takich lotnych składników, jak fluor i chlor, głównie w postaci apatytu, który stanowi źródło wszystkich innych znanych związków fosforu.

Wszystkie te związki są pochodnemi kwasu fosforowego /H_3PO_4/, a więc fosforanami, jak np. apatyt, ambligonit, turkus, lazulit, monacyt, piromorfit, wiwianit i inne. Przemysłowe znaczenie mają trzy grupy pośród tych związków : 1/apatyty /fosforany wapnia/, 2/turkus , lazulit /fosforany glinu/ i 3/ monacyt, torbernit, autunit /fosforany rzadkich pierwiastków/. Pierwsze są używane do nawozów sztucznych, drugie są materjałem sztuki jubilerskiej, a trzecie są źródłem otrzymania toru, ceru, uranu. Apatyty dzielą na : apatyt fluorowy $FCa_5(PO_4)_3$ i apatyt chlorowy $ClCa_5(PO_4)_3$; pierwszy w stanie czystym zawiera 42,3 % P_2O_5, a drugi - 41,0 % P_2O_5. Znane są mieszaniny

---

1/ The Composition of the earth's crust. U.S.Geol. Surv.Prof. Paper, 127.1924.

obydwóch gatunków, zwykle apatyt zawiera domieszki niewielkich ilości Fe, Mg, Mn. Przy wietrzeniu apatyt przyjmuje budowę ziemistą i luźną ; łącząc się z H_2O i CO_2 , apatyt przeistacza się w formy znane pod nazwą hydro-apatytu, pseudo-apatytu, talk-apatytu i inne.

Pierwotnie nazywano według Werner'a fosforytem apatyt o budowie promienistej i o powierzchni nerkowatej. Dziś nazwę fosforyt stosują do wszystkich utworów z fosforanem wapnia w większej ilości, bądź to w postaci masy zbitej, ziemistej lub konkrecjowej. Takie masy występują zwłaszcza w skałach osadowych; a więc nazwa fosforyt oznacza często do pewnego stopnia fosforan, występujący w skałach osadowych. Chemiczny skład apatytu podany wyżej można napisać także inaczej ; $3Ca_3 (PO_4)_2 . Ca (FCl)_2$, a więc jako połączenie trzech części wapniowego fosforanu z fluorkiem, czy też chlorkiem wapnia. Przy określeniu zawartości fosforu w fosforytach oznacza się w nich zawartość czystego trójwapniowego fosforanu, zawierającego 45,8 % P_2O_5, lub 20 % P. Głównym składnikiem fosforytów jest właśnie sól trójwapniowa przeważnie w postaci apatytu fluorowego z domieszką takich związków, jak : $CaCO_3$, fosforan glinu, glaukonit, tlenki żelaza, piryt, glinka (Al_2O_3), krzemionka w postaci kwarcu, gips, bituminy ; te ostatnie nadają często ciemne zabarwienie fosforytom i ten specyficzny zapach bitumiczny , który odczuwa się przy wzajemnem pocieraniu kawałków fosforytu lub przy uderzeniu go młotkiem. Tą własnością można posługiwać się przy badaniach fosforytów w terenie ; dla dokładnego określenia potrzebną jest oczywiście próba analityczna. Różne domieszki zmieniają skład chemiczny fosforytów i fosforyty różnych złóż zawierają trój-zasadowej soli od 40 % - 80 %, czyli od 18 % - 37 % P_2O_5. Dalej zobaczymy, że $CaCO_3$ może być nietylko mechaniczną domieszką trój-wapniowego fosforanu, lecz również może wchodzić w skład chemiczny fosforytów /tak zwane kolofanity/. Zanotujemy, że dla przerachowania trój-zasadowej soli na kwas fosforowy należy podzielić jej ilość przez 2,18 /czyli pomnożyć przez 0,458/ ; przy przeliczaniu fosforanu na fosfor należy podzielić ilość tego związku przez 5 /czyli pomnożyć przez 0,20/ ; przy przeliczaniu kwasu fosforowego na fosfor

należy podzielić ilość kwasu fosforowego przez 2,29 /czyli pomnożyć przez 0,436/. Fosforyty o 70 % trójzasadowej soli mają ciężar właściwy 2,9 ,więc znacznie większy od ciężaru właściwego wapieni ; zwykle ciężar właściwy fosforytów wynosi 2,2 - 2,5

Skały bogate w fosforyt często posiadają budowę oolitową i barwa ich jest ciemną z powodu domieszki substancji organicznej Skały ubogie w fosfor można nazywać fosforanowemi piaskami, marglami i wapieniami

Apatyt jest minerałem, powstającym w temperaturze wysokiej, o czem świadczy obecność jego w skałach wybuchowych ; w skałach osadowych mamy albo wodne fosforany wapnia, bezpostaciowe i strącone prawdopodobnie w postaci koloidalnej, albo formy krystaliczne, w które przekształcają się następnie formy koloidalne; takie formy krystaliczne, a także powłoki i skupienia nerkowate nazywa się nie apatytem, lecz dalitem , frankolitem, stafelitem, w skład chemiczny których obok fosforanu wapnia wchodzi czasem fluor Takie formy powstały z roztworów wodnych w temperaturze niskiej

Wiwianit, fosforan żelaza, jest typowym wodnym minerałem rud darniowych i pasu utlenienia fosforowych żelaznych rud.Turkus, wawelit, piromorfit są utworami również górnych poziomów skorupy ziemskiej, w pasie utlenienia Inne fosforany, jak amblygonit,monacyt i inne zawierające rzadkie pierwiastki, są pospolitemi w dajkach pegmatytowych.

Wreszcie pod nazwą guano są znane masy ziemiste i zbite, organicznego pochodzenia, ekskrementów zwierzęcych, zwłaszcza ptaków i nietoperzy. Razem z fosforanem wapnia zawiera ono też związki azotowe w niewielkiej ilości, wodne fosforany wapnia i magnezu.

Odpowiednio do bardzo różnych warunków tworzenia się fosforanow, złoża fosforytów mogą być różnego typu.

Zastosowanie fosforu

Oprócz zastosowania w przemyśle chemicznym /zapałki i farmacja/, pewne ilości fosforu używa się przy fabrykacji bronzu, przy defosforyzacji surowca z rud słabo fosforowych i przy wytapianiu miedzi i niklu dla zwiększenia kowalności tych metali Największe zapotrzebowanie fosforu, i to w postaci fosforytów ,

ma miejsce przy fabrykacji nawozów sztucznych Początkowo fosfor otrzymywano z kości zwierząt jednocześnie z fabrykacją żelatyny.

Zastosowanie fosforytów w rolnictwie polega na tem, że fosfor jest niezbędną substancją odżywczą roślin w takiej samej mierze, jak azot i potas, a zwłaszcza roślin ziarnowych, jak np. zboże, do którego pełnego rozwoju ziaren dopomaga kwas fosforowy . Stwierdzono, że w 100 kg ziarna, 300 kg słomy, 200 kg siana, 1500 kg ziemniaków i w 1200 kg koniczyny jest zawarte bo 1 kg kwasu fosforowego. Płody polne zabierają co - rocznie z gleby pewną ilość fosforu, razem z potasem. Substancje owe tylko w połowie zostają zwrócone do gleby przez zwykłe nawozy Reszta fosforu roślin przechodzi do ciała zwierząt, szczególnie człowieka, koncentrując się w kościach, materji mózgowej, krwi, urynie /w postaci fosforanow alkaljów i ziem alkalicznych/ i w ekskrementach /szczególnie w ptaków/ Jak prędko w ciele zwierząt następuje koncentracja kwasu fosforowege, rozproszonego w roślinach, można uprzytomnić sobie z tego, że jelenie po zrzuceniu rogów przywracają zapas kwasu fosforowego z trawy, siana i mchów w przeciągu trzech miesięcy, a rogi o wadze 15 - 25 funtow zawierają kwasu fosforowego conajmniej 3 - 4 funtów.

Fosforan wapnia kości zwierząt pozostaje w całości w ich popiele. Kości były dawniej surowcem dla otrzymania fosforu Do dziś dnia idzie na rynek pewna ilość kostnego popiołu z południowej Ameryki, gdzie popiół otrzymują z kości bydła, które zabijają tam w ogromnej ilości, a kości używają na opał z braku innego opału, zbierając następnie popiół, który zawiera 75 do 80 % fosforanu wapnia.

Elie de Beaumont jeszcze w r.1856 obliczył, jaka ilość fosforanu ginie bez użytku tylko w Europie od początku ery chrześcijańskiej wskutek zakazu palenia zwłok ludzkich, bo zaledwie znikoma część fosforanu wapnia kosci ludzkich powraca do gleby przez działalność wody gruntowej. Ciało dorosłego człowieka o średniej wadze około 70 kg zawiera 2,6 kg czystego fosforanu wapnia ; przyjmując tylko 2 kg na każde ciało ludzkie, jako stratę w obrocie fosforu , można obliczyć, że w ciągu 19 stuleci

przy ogólnej ilości zmarłych jednego miljarda, została zachowana na cmentarzach ilość fosforanu wapnia, równa pokładowi grubości 2 metrów na przestrzeni 1 km kwadratowego.

Pewna ilość fosforanów powraca do gleby przez wietrzenie skał podłoża ; niektóre wapienie zawierają około 1 - 2 % fosforanu wapnia, lecz jest oczywistą rzeczą, że dla podtrzymania wydajności gleby musimy w tej lub innej postaci zwrócić jej te materjały, które nasze płody roślinne z niej pobrały. Rośliny asymilują kwas fosforowy z roztworów, więc musimy zwracać do gleby fosforany w postaci najłatwiej rozpuszczalnej. Jednym z warunków rozpuszczalności jest należyte rozpylenie fosforanów, a jeszcze w większym stopniu rozpuszczalność zależy od chemicznej ich formy ; stwierdzono bowiem, że trójzasadowa sól musi zostać przeistoczoną w rozpuszczalny kwaśny fosforan wapnia, czyli superfosfat, przez potraktowanie soli średniej kwasem siarkowym /60 %-towym/ :

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4 (PO_4)_2 + 2CaSO_4 .$$

Według zdania niektórych chemików /Mendelejew/ nie jest potrzebnem takie przeistoczenie, bo średnia trójzasadowa sól łatwo rozpuszcza się w wodzie, zawierającej kwas węglowy, jak np. w wodzie deszczowej. Wiadomo również, że niektóre naturalne fosforyty, jak z pokładów goltu, a zwłaszcza jeżeli one są do pewnego stopnia zwietrzałe, mogą być używane w postaci mączki bez uprzedniej chemicznej przeróbki. Niektóre domieszki przeszkadzają samemu procesowi fabrykacji superfosfatu, a zwłaszcza glinka i tlenki żelaza, sumaryczna ilość których (Al_2O_3 + + Fe_2O_3/ nie powinna przekraczać 2 - 4 % w fosforytach o 77 % trójzasadowej soli.

Dziś jako nawozów fosforowych używa się również żużli Thomasa, które nie potrzebują żadnej chemicznej przeróbki. Żużle Thomasa zawierają do 17 % kwasu fosforowego i mogą być użyte bezpośrednio po uprzedniem zmieleniu na drobny proszek /mączka Thomasa/. W stanie świeżym żużle są twardą porowatą masą , z licznymi kryształami w porach, o składzie $Ca_4P_2O_9$ z zawartością 38,80 % kwasu fosforowego. Przyjmuje się, że żużle są ekwiwalentem superfosfatu o tej samej wadze, lecz rolnicy uważają,

że działalność superfosfatu na glebę jest większa.

Fosforyty po ich wydobyciu muszą być wysuszone na powietrzu, lub w osobnych piecach, następnie materjał surowy rozkruszają na kruszarkach Black'a i młynach lub w specjalnych dezintegratorach, jeżeli fosforyty są miękkie. Dokładnie obliczone ilości fosforytowej mączki i kwasu siarkowego łączą następnie w specjalnych urządzeniach przy prędkiem i równomiernem przemieszczeniu 1/. Po wysuszeniu otrzymany superfosfat, w Ameryce, a także i u nas zwykle jeszcze miesza się z innemi nawozami i w takim stanie produkt idzie do handlu.

Zużycie kwasu siarkowego ma wielki wpływ na cenę produktu, a zużycie to znacznie zwiększa się przez zawartość w fosforytach węglanu wapnia ; pewna ilość tego ostatniego, nie większa od 5 %, jest natomiast pożądana, bo kwas węglowy robi masę porowatą i następnie łatwiej wysychającą. Niepożądaną domieszką jest również $CaFl_2$; SiO_2 nie jest szkodliwym, lecz jest niepotrzebnym. Al_2O_3 i Fe_2O_3 w ilości ponad 3 % są szkodliwemi, bo nanowo przetwarzają część kwasu fosforowego w związki nierozpuszczalne. Zawartość kwasu fosforowego i domieszek w surowym materjale określają jego wartość ; ilość P_2O_5 otrzymaną z analizy mnożą przez 2,18 dla otrzymania ilości trójzasadowego fosforanu ; więc materjał o zawartości 10 % P_2O_5 posiada 21,8 % trójzasadowego fosforanu /4,30 % fosforu/.

Cenę fosfatu /fosforytu/ określa się w zależności od ilości"jednostek" /jednostką jest 10 kg trójzasadowej soli/. Jeżeli mówią, że towar /fosforyt/ ma 70 %, więc tona fosforytu zawiera 700 kg trójzasadowej soli, i tona towaru na wartość 70 jednostek. Cena jednostki waha się zależnie nie tylko od kursu, lecz również nie jest jednakową i dla różnych złóż.

Cenę superfosfatu określa się w zależności od ilości "jednostek" kwasu fosforowego w 100 kg produktu /jednostką jest 1 kg kwasu fosforowego/ ; więc tona superfosfatu o 18 % musi za-

---

1/ S e l l a r d s, The Origin, Mining and Preparation of Phosphate Rock.- Barr , Tennessee Phosphate Practice. Bull. the Amer. Inst. Min. Eng. 1914, N. 93.
B e r t h o n, L'industrie minérale en Tunisie. Service des mines. Tunis, 1922.

wierać 180 kg kwasu fosforowego Jeżeli 1 kg ma cenę a , to tona produktu kosztuje 180 x a.

Trzeba wziąć pod uwagę, że 100 kg fosforytów daje około 175 kg superfosfatu Jeżeli fosforyt był 70 %-towy wyrażony w trojzasadowej soli, czyli 32 %-towy w kwasie fosforowym, więc otrzymany superfosfat będzie zawierać właśnie 18 % kwasu fosforowego /32 1,75/

Złoża fosfatów

Odpowiednio do różnych sposobów koncentracji fosforanów, można rozrożnić następujące złoża :

1/złoża apatytu w postaci wtrąceń w skałach wybuchowych lub w rudach metalicznych, jak np. w produktach segregacji skał wybudnowych ;

2/żyły apatytowe, jako złoża pegmatytowe ;

3/osadowe złoża w utworach morskich ;

4/subaeralne nagromadzenia ekskrementów zwierzęcych - guano na wyspach i w pieczarach ;

5/metasomatyczne utwory na wapieniach, utworzone działalnością roztworów, powstałe przeważnie że złóż typów 3/ i 4/ ;

6/eluwjalne skupienia powstałe przez zwietrzenie złóż przeważnie typu 3/

Taki podział złóż fosforanów daje Lindgren Inny amerykański geolog, Penrose [1/], dawno już podzielił złoża fosfatów na dwie grupy ; mineral phosphates, czyli minerały fosfatowe i rock-phosphates , czyli skały fosforanowe Pierwsza grupa obejmuje złoża fosforanów wapnia, ktore mają wszystkie cechy minerałow o stałym chemicznym składzie ; druga grupa obejmuje złoża fosfatow, niemających stałego chemicznego składu i dostatecznie jednorodnego charakteru Do pierwszej grupy należą oczywiście pierwsze dwa typy Lindgrena i niektóre złoża metasomatyczne ; do drugiej grupy reszta Można podzielić złoża fosforanów jeszcze

---

D u s s e r t, Les gisements algériens de phosphate de chaux Ann.des mines, 1924.

1/P e n r o s e, Nature and origin of deposits of phosphate of lime . U.St.Geol.Survey.Bull. N.46, 1888

z innego punktu widzenia : na złoża I/ o genezie nieorganicznej i II/ o genezie organicznej. Do pierwszych należą złoża pierwszej grupy Penrose'a ; do drugich wszystkie inne. Typy Lindgrena są zupełnie jasne, należy tylko zwrócić uwagę, że złoża metasomatyczne mogą powstawać z roztworów pochodzących również ze złóż pierwszych dwóch typów, a nawet mogą być pochodzenia termalnego, chociaż w warunkach niskiej temperatury i ciśnienia ; takie złoża termalnego typu mogą być w postaci żył, niemających nic wspólnego z żyłami w pegmatytach.

I.

1/ Pierwszy typ nie ma znaczenia niezależnego ; są to skupienia apatytu w złożach żelaznych rud Północnej Szwecji /Kiruna, Gellivare i inne/, Środkowej Szwecji /Grängesberg/, Uralu /Lebiażynskoje/.
2/ Żyły drugiego typu zostały wymienione już w rozdziale o złożach pegmatytowych. Takie żyły są w Kanadzie i w Norwegji.

K a n a d a.

Żyły przecinają różne skały grupy archaicznej, zwykle zgodnie z łupliwością skał krystalicznych i towarzyszą intruzjom zasadowych skał - gabrowych i piroksenitowych, zwykle około żył w mocnym stopniu skapolityzowanych. Skapolit, turmalin, flogopit są pospolitymi minerałami towarzyszącymi apatytowi.

Apatyt znajduje się zwykle w dobrze wykształconych kryształach, mających miejscami długość do 1 m ; w innych żyłach apatyt zjawia się w zbitej masie, czasem o białej barwie, podobnej do kwarcu.

Dziś większość tych żył pozostaje w odbudowie na mikę i skalenie.

N o r w e g j a.

Wielka ilość żył jest znaną w Południowej Norwegji około mas gabro w Oedegaarden, Kragerö i w innych miejscowościach. Boczne skały żył, gabro i łupki krystalicznej, są ze-

BIBLIOTEKA GŁ. AGH

skapolityzowane w stopniu jeszcze większym, aniżeli w Kanadzie. Pegmatytowe żyły są według zdania Vogt'a kwaśniejszą pozostałością magmy gazowej, wyniesioną z niej w drodze pneumatoli - zy, więc nie tak jednorazowo, jak utwór dajek pegmatytowych , lecz stopniowo.

Produkcja tych żył w r.1910 nie wynosiła więcej nad 903 tony.

W Szwecji około złoża Gellivare można widzieć stopniowe przejścia żył apatytowo-amfibolitowych w pegmatyty z plagjoklazem i kwarcem, w których występują tylko osobne wstęgi apatytu.

Rosja.

Na półwyspie Kola [1] na wschód od Murmańskiej koleji żelaznej i w odległości 180 km od Murmańska niedawno odkryto i rozpoczęto odbudowę złoża Chibin, występującego w postaci rozległych smug i szlirów pomiędzy urtytem /skała nefelinowa/ a spagu i nefelinowym sienitem w stropie. Złoże to ma formę injekcji, czyli dajki /ławicy/, złożonej z mieszaniny nefelinu i apatytu, o miąższości 40 - 70 m, a długości, dochodzącej do 1,8 km. Produkcja osiągnęła wysokość 1.000 ton dziennie.

ŻYŁY HYDROTERMALNE.

Hiszpanja.

W prowincji Estramadura około miasta Caceres znajdują się liczne żyły fosfatów w dewońskich wapieniach , w łupkach kambru i w granicie ; w wapieniach fosfaty znajdują się również w postaci gniazd. Żyły mają paciorkowaty charakter, w postaci wzdęć, połączonych pomiędzy sobą miejscowo prawie niedostrzegalnym śladem. Przeciętna miąższość żył wynosi około 2 m, a w miejscach wzdęć dochodzi do 20 m.Żylny materjał jest złożony z kwarcu, kalcytu i fosforytu ; chalcedon miejscami two-

1/ Stutzer, Phosphat-Nitrat. Nicht-Erze, Berlin, 1932. Artykuł Graningg'a, str.69 - 73.

rzy wstęgowate strefy w fosforycie. Salbandy często są złożone z kwarcu i kalcytu. Fosforan jest w postaci nie apatytu, lecz fosforytu o białej barwie lub jest różnie zabarwiony i zawiera 65 % trójzasadowej soli.

Najwięcej rozpowszechnionemi są żyły kwarcowe - fosforytowe, a czasem i kwarcowo-apatytowe w granitach lub w kontakcie granitów z łupkami. Gniazda wapienia leżą zwykle w czerwonej plastycznej glinie, a powierzchnia wyługowanego wapienia miejscami jest pokryta skorupami fosforytu grubości dochodzącej do 1 m. Budowa takiego fosforytu jest konkrecyjna, skorupowata ze stalaktytami, barwy białej z odcieniami : różowym, szarym i żółtym.

Wreszcie miejscami są tu znane skupienia okruchowe odłamków fosforytu w wklęśnięciach powierzchni pod glebą.

Ten typ fosforytów bardzo przypomina morfologiczne i genetyczne złoża galmanów w dolomitach. Stosunek do granitów jest bardzo bliski ; zasługuje na uwagę, że na przedłużeniu tego pasa granitów już na terenie Portugalji są znane granity pegmatytowe z wtrąceniami fosforanów uranu.

Złoża w postaci gniazd w wapieniach są utworami typu bobowych rud w szczelinach i w wklęśnięciach krasowych, przyczem na samej powierzchni wapieni fosforan wapnia został skupiony na drodze metacomatyzmu.

Produkcja tych złóż w Caceres w r.1913 wynosiła 3.548 ton.

GNIAZDA I WORKI ELUWJALNEGO POCHODZENIA.

Francja.

Na południu Francji w przylegających do siebie częściach departamentu Lot, Tarn et Garonne i Lot et Garonne są znane złoża ogólnej nazwy Quercy w okolicach miast Caylus i S. Antonin. Fosforyty o budowie konkrecyjnej tworzą gniazda i żyły wapienia oksfordu i batu, pokrytych gdzieniegdzie trzeciorzędowemi, jeziornemi wapieniami. Wapienie jurajskie stanowią tu znane płaskowzgórze Causses , z jego krasowym krajobrazem /pieczary, rzeki podziemne i t.d./. Gniazda i żyły fosfo-

rytów o bardzo różnych wymiarach nikną na głębokości lub łączą się z sobą poziomemi szczelinami. Niektóre żyły mają długość do kilkuset metrów, a grubość do 2,3 m. W dep. Aveiron fosforyty tworzą konkrecje w sferoidalnym bazalcie i w jego tufach.

W workach fosforytu znajdują się słynne wykopaliska kości trzeciorzędowych kręgowców z okresów eocenu i miocenu /paleoterja, anopleterja, nosorożce, antrakoterja/ o doskonałem zachowaniu ; kości te nie były więc materjałem, z którego wytworzyły się fosforyty. Materjał ten wraz z kośćmi mógł być dostarczony tylko z zewnątrz od góry, albo, według niektó - rych geologów, materjał fosforytowy mógł być dostarczony z dołu przez wody wschodzące. Margle oligocenu zawierają 15 - 20% trójwapniowej soli fosforowej, i wyługowanie z nich tej soli w lądowym okresie miocenu i pliocenu mogło być przyczyną nagromadzenia fosforytów.

N i e m c y.

W Hessen-Nassau w obszarze Lahn i Dill znajdują się prawie wyczerpane dziś złoża fosforytów w postaci gniazd i worków, zapełnionych gliną z fosforytami i rudami manganowemi. Złoża te są albo na powierzchni wapienia stryngocefalowego środkowego dewonu, albo występują pomiędzy tym wapieniem i tak zwanemi szalsztajnami /tufy/. W stropie fosforytów występują więc tak dyluwjalne i trzeciorzędowe utwory, jak również szalsztajny, łupki cyprydynowe i bazalt. Fosforyty są w masach zbitych, albo ziemistych i komórkowatych, czasem w postaci nerkowatej, stalaktytowej, brekcjowej lub nawet w formie drobnych otoczaków , podobnych do rudy bobowej.

Początkowo uważano fosforyty za produkty wyługowania szalsztajnów i następnego strącenia przez metasomatozę wapieni, bo często spotykano pseudometamorfozy fosforytów po korala ch. Jednak w tym samym obszarze inne partje szalsztajnów zupełnie nie zawierają fosforytów. Według innych geologów, w lądowym okresie eocenu miejscowość mogła być pokryta utworami guano, które było źródłem fosforytu. Najbardziej prawdopodobnem jest

że złoża powstały przez wietrzenie różnych skał, zawierają - cych nikłe ślady fosforanów.

U r a l.

Około Ekaterynburga /wieś Antonówka/ zbadano niewielkie złoże pośród okruchowego materjału typu eluwjalnego na granitach i sienitach. W tym materjale fosforyt tworzy naskorupienia, stalaktyty, rogulce i nawet zbite lub większe komórkowate masy. Przeciętna zawartość P_2O_5 jest znaczna /31,22 %/, lecz zapasy są nikłe.

II.

Fosforyty pochodzenia organicznego są bardziej rozpowszechnione i mają największe ekonomiczne znaczenie. Do tej grupy zaliczamy właśnie fosforyty w pokładach morskich, guano i metasomatyczne.

W fosforytach organicznego pochodzenia często są znajdowane szczątki różnych organizmów, najczęściej zęby rekina ; badanie pod mikroskopem stwierdza jeszcze więcej szczątków mikrofauny i mikroflory, jak : foraminifery, radiolarje i okrzemki. Zupełnie jednorodny zdawałoby się fosforyt często jest złożony ze szczątków organicznych, przeistoczonych w fosforan wapnia.

Fosforyty o takiej budowie tworzą albo luźne konkrecje /rogulce/, albo masą oolitową, albo też masę zupełnie zbitą. Tak ziarna oolitowe, jak i większe konkrecje fosforytu są zwykle mniej więcej prawidłowo okrągłe o powierzchni gładkiej lub nierównej. Konkrecje o gładkiej powierzchni mają postać otoczaków, a czarna powierzchnia ich jest często jakby wypolerowana.

Ziarna oolitowe i konkrecje leżą albo luźno w skale, albo są skoncentrowane w zbitą masę. Lepiszczem w tym wypadku może być albo materjał postronny, albo też fosforan wapnia, należący do generacji młodszej w stosunku do fosforanu ziaren i konkrecji. Takie skały fosfatowe stopniowo mogą przechodzić

w inne, w których odwrotnie fosfat znajduje się tylko w lepiszczu, które wiąże materjał klastyczny, przeważnie ziarna kwarcu, więc w fosfatowe piaskowce. Odpowiednio do takich wanań w składzie fosfatowych skał zmieniają się i ich fizyczne właściwości ; twardość waha się od 2 - 6, ciężar gatunkowy od 2,2 - 3,2. Skały te są zabarwione bardzo różnie od białej barwy do ciemno-szarej i czarno-brunatnej. Niejednakowo są zabarwione nawet części jednej i tej samej konkrecji.

Materja fosfatowa jest albo bezpostaciową, albo oddziaływuje na światło spolaryzowane, jak fosforyty o budowie promienisto -krystalicznej.

Skład chemiczny fosforytów jest bardzo różny , gdyż dla poszczególnych złóż często pozostaje dosyć stałym na znacznej ich przestrzeni [1/].

Pierwotnym materjałem dla fosforu we wszystkich jego postaciach jest apatyt ; część kwasu fosforowego, która przeszła w roztwory podczas wietrzenia skał, zostaje wyniesioną w morza, gdzie ulega asymilacji przez żyjące morskie organizmy ; inna część reaguje na produkty rozpadu skał i daje nowotwory wtórnych fosforanów, wreszcie trzecia część kwasu fosforowego zatrzymuje się w glebie, skąd przedostaje się przez rośliny w ciało zwierząt lądowych. Pomiędzy pierwotnym apatytem i złożem fosforytów można zaznaczyć cały szereg stadjów, lecz następstwo ich nie jest zawsze jednakowe ; stąd wynika wielka różnorodność samych złóż fosforytów.

Rozpuszczalność apatytu w wodzie, zawierającej kwas węglowy zwiększa się przez obecność w wodzie kwasów humusowych, a zmniejsza się przez obecność w niej węglanów ; również wodne tlenki żelaza i glinu prowadzą do rozpadu roztworów fosforanów wapnia. Ta ostatnia reakcja daje takie minerały, jak wiwianit, wawelit, skąd pochodzi często zjawisko wiwianitu w rudach jeziornych, darniowych i w czapie żelaznej.

Fosforany glinu mogą również powstać i bezpośrednio przez działalność roztworów kwasu fosforowego na skały wybu-

---

1/ S a m o j ł o f f, Phosphorite. Handbuch der Mineralchemie. C.Doelter.1914,str.392-364.Zbiór analiz fosforytów głównych złóż

chowe, jak to stwierdzono na wyspach i w pieczarach z pokładami guano. Przez działalność takich roztworów na wapienie, np. na koralowych wyspach Indji Zachodnich, powstają fosforany wapnia. W obydwóch tych wypadkach kwas fosforowy przechodzi do roztworów z guano.

Kwas fosforowy zawarty w wodzie morskiej zostaje asymilowany w skorupach, kościach i tkankach różnych organizmów.

Przez osad szczątków takich organizmów na dnie morza powstają osady słabo-fosfatowe, poczem stopniowo podczas diagenezy fosforan wapnia może ulec koncentracji. Temu procesowi dopomagają kwas węglowy, amoniak /NH3/ ; węglan amonu /NH4/2CO3 , które powstają przez rozkład ciał zwierzęcych ; fosforan wapnia przechodzi w stan rozpuszczony i reaguje z węglanem amonowym, dając fosforan amonowy - /NH4/3PO4. Ten ostatni w obecności CaCO3 nanowo prowadzi do precypitacji fosforanu wapnia i węglanu amonowego :

$$2/NH_4/_3PO_4 + 3CaCO_3 = Ca_3/PO_4/_2 + 3/NH_4/_2CO_3 .$$

Wskutek takich reakcyj fosforan wapnia z szczątków organizmu ciągle przechodzi w stan rozpuszczalny i następnie ulega precypitacji około innych szczątków tychże organizmów tworząc gruzełki i konkrecje, które znajdują się w większej ilości na dnie morza np. pośród zielonych glaukonitowych piaskowców. Ten proces diagenezy daje jednakowoż utwory o niskiej zawartości fosforu ; budowa oolitowa wielu fosfatowych skał jest zupełnie zrozumiałą. Organiczne szczątki, które są źródłem powstania fosforytów, zawierają bardzo niejednakowe ilości soli trójwapniowej.

Najwięcej bogate w fosforan wapnia są kości ryb i ssaków morskich, następnie szczątki skorupiaków ; mięczaki i korale zawierają go najmniej. Tylko niektóre z brachiopodów starszych czasokresów, jak Obolus z kambru w Estonji, zawierają do 36,54 % P_2O_5 i 2,18 % F ; jedna z żyjących dziś form Lingula zawiera 85,18 % fosforanu wapnia. Fosforyty w kambryjskich pokładach Walji powstały prawdopodobnie ze szczątków skorupiaków ; skorupy dużych trylobitów zawierają 17,05 % kwasu fosforowego.

Pierwotne, w drodze diagenezy utworzone złoża fosforytów wymagają swoistych warunków dla ciągłego nagromadzenia szczątków organicznych. Badania dna morskiego wykazały, że nagromadzenie szczątków organizmów następuje najbardziej intensywnie w miejscach spotkania się morskich prądów o różnej temperaturze wody. Przykładem tego jest t.zw. banka Agwiljańska, występująca na południu od przylądka Dobrej Nadzieji, gdzie spotykają się ciepły równikowy prąd i kanału mozambijskiego i prąd zimny antarktyczny ; na głębokości około 180 m dno morza jest zawsze pokryte warstwą ciał martwych zwierząt morskich o grubości do 6 stóp. Mogą być również wypadki zmiany kierunków prądów lub głębokości morza, wynikiem czego mogą być również ostre zmiany warunków życia organizmów, a więc i doszczętne ich masowe wymieranie. Takie zmiany w porządku sedymentacji na dnie morskiem zaznaczają się w utworach geologicznych przez t.zw. luki w pionowym przekroju, jako ślady elewacji dna morskiego, lub odwrotnie jako zjawisko transgrsji, która nastąpiła po czasie takiej przerwy ; w obydwóch wypadkach wymieranie organizmów, zamieszkałych na pewnej przestrzeni, następuje w sposób katastrofalny aż do czasu, kiedy organizmy zdążą przystosować się do nowych warunków życia. Geologiczne warunki występowania wielu fosforytowych pokładów, jak w Północnej Francji i w różnych miejscach Rosji właśnie odpowiadają okresom takich przerw w sedymentacji, a więc i okresom naruszenia równowagi w reżimie morza. Inne znowu złoża, jak Algieru i Tunisu, odpowiadają warunkom nagromadzenia szczątków zwierzęcych w obszernych zatokach i lagunach.

Każde złoże fosforytów powstałe na dnie morze ulega następnie wtórnym zmianom od czasu, jak pokłady zostały wyniesione na powierzchnię ziemi i następują zjawiska wietrzenia . W pokładach fosfatowego wapienia lub kredy nadmiar węglanu wapnia może być wyługowany ; mniej rozpuszczalny fosforan pozostaje do pewnego stopnia wzbogacony. Złoża fosforytów około Mons w Belgji powstały właśnie z fosfatowej kredy, z której zostały wyługowane wapienne skorupy, przyczem pozostały gąbki krzemienne, kości kręgowców i krzemienie. W podobny sposób zostały wzbogacone fosforan oligoceńskie fosfatowe warstwy Południowej Karo-

liny i innych miejscowości.

Koncentracja kwasu fosforowego w pewnych warstwach może nastąpić również wskutek bezpośredniej działalności wody jeszcze w czasie przed pokryciem tych warstw nadkładem na dnie morza, w drodze utworzenia zwykłych konkrecyj, czyli gruzełek.

Fosforyty Tennessee noszą ślady kilkakrotnych procesów chemicznych i mechanicznych, wynikiem których było utworzenie złoża.

Fosforytowe gruzełki na dnie dzisiejszych mórz są bardzo podobne swoim składem i budową do gruzełek fosforytów kopalnych. Murrey, Renard i Collet rozróżniają pośród gruzełek na dnie morza :

1/ gruzełki fosforytowe wraz z otwornicami i z szczątkami innych organizmów, których wapienne skorupki uległy pseudomorfozie zastąpione przez fosforan wapnia, lub tworzyły jądro, dokoła którego następowało strącenie koncetrycznych warstewek fosforanu wapnia ;

2/fosforytowe gruzełki bez organizmów o wapiennych skorupkach; Fosforan wapnia cementuje ziarna mineralne.

W osadowych rudach żelaznych, np. obszaru minettowego we Francji, zachowuje się znaczna ilość fosforu, pochodzącego z organicznego materjału osadzonego jednocześnie z materjałem rudnym. Przy zawartości kwasu fosforowego w rudach tylko około 1 % i przy ogólnym zapasie tych rud, dochodzącym do 3 miljardów ton, znajduje się w nich około 12,5 miljona ton fosforu. W żużlach Thomasa,otrzymywanych przy przetapianiu tych rud., zawartość kwasu fosforowego dochodzi do 1/ %. Mączkę Thomasa polecają zwłaszcza dla gleb piaszczystych, gliniastych i torfowych ; tym glebom brakuje również wapna, które wprowadza się w postaci tej mączki jednocześnie z kwasem fosforowym. Przed wojną sam tylko przemysł hutniczy Niemiec dostarczał na rynek takich żużli około 1 800.000 - 2 000.000 ton.

Fosforytowe kopalne gruzełki znajdują się w różnych skałach - w piaskowcach, łupkach ilastych i wapieniach, w utworach tak płytko-wodnych /Algier,Tunis/, jak i bardziej głębokowodnych /wapienie globigerynowe na wyspie Malta/. Warunki geologiczne występowania złóż fosforytów pośród osadów morskich

są bardziej różnorodne, niż to możemy obserwować w otaczającej nas dzisiejszej przyrodzie.

Fosforyty powstają również wśród lądowych utworów ; źródłem fosforanu wapnia mogą być nagromadzenia kości kręgowców , jak w niektórych złożach lagunowych Południowej Karoliny, lub zwłaszcza tak zwane "guano". Ten materjał powstaje w suchych tropikalnych krajach z nagromadzenia ekskrementów różnych organizmów i samych organizmów, jak np. foki, nietoperze, a zwłaszcza ptaki wodne.

Warunkiem koniecznym dla zachowania guana jest suchy klimat; deszcz i fale morskie niszczą masy guana bardzo prędko. Przy rozkładzie guana część składających je substancyj, jak węglan amonu, kwas węglowy i woda, uchodzą w powietrze ; druga część, łatwo rozpuszczalne alkalja, zostaje wyługowana, a substancje trudniej rozpuszczalne, jak fosforan wapnia, kwasy tłuszczowe i moczowe pozostają na miejscu. Zawartość P_2O_5 w guanie waha się od 12 % - 17 %, a zawartość związków azotowych dochodzi do 31,49 %. Rolnicza wartość guana polega właśnie na zawartości związków azotowych, fosforowych i potasu w stanie łatwym do przyswojenia przez rośliny.

Przez utlenienie i wyługowanie nagromadzeń guana mogą powstać złoża fosforytu, zwłaszcza jeżeli podłożem guana są wapienie, które z łatwo rozpuszczalnemi związkami fosforowymi dają nierozpuszczalną trójwapienną sól fosforową. Takie guano - fosfety są rozpowszechnione na różnych wyspach południowego Pacyfiku. Na powierzchni skał wulkanicznych powstają fosforany glinu.

Złoża osadowe wśród morskich utworów.[1/]

Złoża osadowe fosforytów znajdują się w utworach rożnego wieku od najstarszych paleozoicznych do dzisiejszych

---

1/ Oprócz literatury przytaczanej w poszczególnych miejscach, najnowsze dane są w wydawnictwie Międzynarodowego Geologicznego Kongresu w Madrycie: Les réserves mondiales en phosphates. Vol.I - II,Madrid,1928.

osadów na dnie morza. Zwykłą formą takich fosforytów są gruzełki i konkrecje o bardzo różnych wymiarach. Są tak zwane złoża gruzełkowe i skały sfosfatyzowane. De Launay zwrócił uwagę, że w paleozoicznych utworach przeważają gruzełki o prawidłowszej kulistej formie i zwykle zawierają organiczną materję, nadającą im czarne zabarwienie ; w utworach jurajskich i dolnokredowych gruzełki posiadają kształt bardziej nieprawidłowy,a barwa ich jest szara lub zielonawa; w utworach górnej kredy i eocenu przeważają kreda i piaskowee tylko sfosfatyzowane bez konkrecyj i z niską zawartością kwasu fosforowego. Te uwagi odnoszą się do złóż Francji i Anglji, lecz słuszności ich nie można stwierdzić na złożach innych krajow, jak amerykańskich, afrykańskich i rosyjskich.

C Z A R N E F O S F O R Y T Y P A L E O Z O I C Z N E.

O s a d y s y l u r u w P ó ł n. W a l j i.

Fosforytonośne osady zajmują przestrzeń 140 mil kwadratowych około miasta Llanfyllin, pokrywając zgodnie dolno-sylurski wapień./Bala limestone/. Pokład fosforytowy, o grubości tylko 15 - 45 cm , stanowi strop serji wapieni ; niektóre z wapieni są również sfosfatyzowane a zwłaszcza te z nich, które zawierają wiele szczątków trylobitów i lingul /warstwy z Paradoxides i warstwy z Lingula/. W stropie pokładu fosforytchośnego leżą szare łupki z szczątkami Echinodermata również nieco sfosfatyzowane. Fosforyty pokładu występują w postaci czarnych konkrecyj, wielkości wahającej się w granicach od jaja do orzechu kokosowego i są rozmieszczone dosyć ciasno w czarnej łupkowatej glinie. Powierzchnia konkrecyj ma wygląd wypolerowany, zdaje się wskutek niewielkiej zawartości grafitu ; konkrecje i krystaliczne wtrącenia pirytu towarzyszą fosforytom. Zawartość trój - wapniowej soli wynosi w konkrecjach 60 - 69 % ; przeciętna zawartość w całym pokładzie wraz z jego lepiszczem wynosi tylko 40 %, naskutek wzbogacenia może być doprowadzona do 55 %. W fosforytach stwierdzono obecność szczątków gąbek. Fluoru są jedynie ślady, a tlenków glinu i żelaza jest bardzo mało. Fosforyty te są uważane za dobre ; zapas ich określają na kilka miljo-

nów ton [1] lecz warunki górnicze nie pozwalają na rozwinięcie się większej eksploatacji Serja pokładów wraz z pokładem fosforytowym jest pofałdowana, i pokład ma upady często strome, prawie pionowe, co powodowałoby konieczność zastosowania kosztownej podziemnej odbudowy.

P i r e n e j e [2].

Złoże znajduje się około manganowego złoża Las Cabess w Ariege, na górnodewońskich wapieniach "griottes" pod łupkami karbonu. Pokładem fosforytonośnym jest czarny błyszczący łupek , przechodzący miejscami w rogowce radjolarytowe ; fosforyty tworzą konkrecje o budowie skorupowatej i o wielkości wahającej się od orzecha do pięści i nawet większej ; w środku każdej konkrecji znajduje się skamielina, albo zrostki pirytu. Substancja fosforytowa koncentruje się również naokoło szczątków radjolaryj w rogowcach. Pokład ma miąższość dochodzącą do kilku m , przeciętna zawartość fosforu jest zbyt niska dla rentownej eksploatacji; natomiast zawartość P_2O_5 w konkrecjach wynosi 28 - 35,3 % , a w rogowcach dochodzi do 17 %.

FOSFORYTY W OSADACH MEZOZOICZNYCH.

F r a n c j a.

Fosforyty, rozpowszechnione na północy Francji w departamentach Nord, Pas de Calais, Cambrai, Somme et Oias , znajdują się : w osadach goltu /Boulonnais/, cemomanu /Perns, Fauquembergues/, senonu /Orville, Beauval/. Fosforyty goltu występują w postaci zbitych konkrecyj, albo sfosforytyzowanych szczątkow organizmów, zwłaszcza amonitów, znajdujących się w pokładzie gliny ; pokład fosforytonośny ma grubość nie większą niż 15 cm, i często wyklinowuje się na niewielkich odległościach.

1/ D a v i e s, A Treatise of earthy and other minerals . London, 1892.

2/ L e v a t, Phosphates noirs des Pyrénées. Ann. des Mines. 1899.

Cenomańskie fosforyty w zielonych glaukonitowych piaskach są w postaci piaszczystych skupień drobnych, porowatych i kruchych /P_2O_5 23 - 25 %/.

Przedmiotem odbudowy są tylko fosforyty senońskie, znajdujące się w pokładach z Actinocamax quadratus /piętro campanien/ pod pokładami piętra maastrichtien z Belemnitella mucronata. Pokłady fosforytonośne są w postaci soczewic /długości do 1000 m, szerokości około 200 - 300 m i grubości do 20 m/, które leżą bezpośrednio na powierzchni dolnego senonu / piętro santonien z Micraster coranginum/, warstwy którego są słabo sfosforytyzowane. Pokład fosforytowy rozpoczyna się od dołu warstwą otoczaków i gruzełek bogatych w fosfor /do 80 % trójwapniowego fosforanu/, a wyżej jest właściwa kreda, nazywana brunatną /brune albo piquetée/, w której drobne, brunatno zabarwione ziarna są gruzełkami fosforytu ; zawartość trójwapniowego fosforanu w tych ławicach brunatnej kredy waha się od 10 - 50 %.

Ławice ostryg, ślady skałotoczy i nagromadzenia otoczaków pozwalają uważać osady brunatnej kredy za utwory płytko-wodne /według Gosseleta/. Niektóre z ławic ostrygowych są bogatsze w fosfor, i każda z takich - ławic , leżąca na twardym ubogim w fosfor kredzie, rozpoczyna się od dołu zlepieńcem twardych gruzełek z śladami skałotoczy. Takie przekroje pozwalają rozróżnić następstwo zjawisk : 1/sedymentacja ubogiej w fosfor kredy na głębokości nieznacznej około raf koralowych ; 2/zestalenie warstw kredy w okresie przerwy sedymentacji ; 3/działalność skałotoczy; 4/zburzenie twardych warstw kredy, utworzenie otoczaków ; 5/ dostarczenie materjału bogatszego w fosfor. Pokład fosforytowy zawiera wiele zębów ryb /Ptychodus, Otodus, Lamna/. Ziarna fosforytowe są właściwie skorupkami otwornic /Globigerina, Textularia, Cristellaria/, zapełnionemi trój-wapniową solą; znajdują się również drobne szczątki kości i zębów, otoczone konkrecyjnemi utworami fosfatu. Nagromadzenie szczątków organicznych w stanie ich rozkładu powiększało w otaczającem środowisku koncentrację fosforanu wapnia.

Przeróbka warstw takiej sfosfatyzowanej kredy wymagała specjalnych zabiegów. Rozkruszony urobek mielono w wstępującym prądzie powietrza, dostatecznie silnym, aby mógł wynosić roz-

pylony miał kredowy i pozostawiać na miejscu cięższe cząsteczki fosforytu. Kredę o przeciętnej zawartości fosforanu wapnia 37 % /P_2O_5 1/ %/ doprowadzono do masy o zawartości około 50 % /P_2O_5 - 22 %/, fosforanu wapnia. Same ziarenka fosforytu zawierają fosforanu wapnia około 60 %.

Ławice takich pierwotnych fosforytów są prawie wyczerpane obecnie, a przedmiotem odbudowy są jeszcze fosforytowe piaski, które wypełniają wklęśnięcia, worki /poches à sable phosphatés/ na powierzchni kredy dolnego senonu ; takie nagromadzenia piasków są produktem rozmycia pierwotnych warstw fosforytowej kredy. Rozmywanie kredowych utworów następowało najenergiczniej pomiędzy dwoma antyklinalnemi wypiętrzeniami warstw kredy na znacznej przestrzeni od rzeki Oiase w kierunku brzegu morza przez miasta Péronne i Amiens. Po okresie takiego rozmycia obszar był pokryty osadami czerwonej gliny z krzemieniami /bief a silex/, a erozja dzisiejsza odkryła na powierzchni takie wtórne złoża fosforytowych piasków.

Przeróbka tych piasków polega jedynie na ich wysuszeniu i zmieleniu na mączkę, która idzie bezpośrednio do fabryki superfosfatu. Zapasy piasków określano przed wojną do 24 miljony ton, czyli 1,7 miljona ton fosforytu. Obszar złóż w departamencie Marne, Oiase i Pas de Calais dawał fosforytu do ostatniego czasu do 300 tysięty ton rocznie.

B e l g j a.

Fosforytowa kreda ma swoje przedłużenie w granicach Belgji, gdzie poziom fosforytowy występuje wyżej stratygraficznie, właśnie w piętrze maastrichtien. Około Liege pokład fosforytowego piasku jest produktem rozpadu i przepłókania pierwotnej kredy piętra maastrichtien, nagromadzonym na powierzchni wapieni starszego senonu. Około Mons, oprócz takich wtórnych złóż, był również pokład pierwotnej fosforytowej kredy w warstwach znanych pod nazwą tuffeau de Ciply, które stratygraficznie leżą wyżej , niż poziom Campanien z Actinocamax quadratus w Francji.

P a l e s t y n a.

Na drodze karawanowej z Jerozolimy do Amman, na wschód od Jordanu , występują złoża fosforytu w warstwach senonu wspólnie z asfaltem i innemi bituminami. Szare fosforytowe wapienie są złożone z licznych szczątków organicznych, cząsteczek apatytu i kalcytu, scementowanych rogowcowem lepiszczem. Znane są również wtórne złoża fosforytowych piasków [1].

FOSFORYTY TRZECIORZĘDOWE PÓŁNOCNEJ AFRYKI .

A l g i e r, T u n i s , M a r o k o. [2]

Utwory kredowe i trzeciorzędowe Północnej. Afryki są powszechnie przewarstwieniem bardzo twardych wapieni i margli /aptu,turonu, senonu i eocenu/ i miękkich łatwo ulegających wietrzeniu margli /aptu i cenomanu/. Taki litologiczny układ , oraz łagodne pofałdowanie, skomplikowane licznemi uskokami, czasem bardzo młodymi /pliocen/, daje powszechnie morfologiczne formy szerokich równin, wysokich płaskowzgórz i izolowanych górświadków, zachowanych od zburzenia i denudacji warstw o niejednakowej odporności na wietrzenie.

Złoża fosforytów występują na granicy senonu i eocenu; złoża o przemysłowej wartości stanowią poziom dolnego eocenu /soissonien/ ; w spągu ich są rozwinięte czarne margle z gipsem i otoczakami krzemieni ; w stropie występują zbite wapienie numulitowe.

Serja fosforytonośna zwykle jest przewarstwieniem właściwych pokładów fosforytowych oraz margli i wapieni z niską za-

---

1/ K r u s c h, Die Phosphatlagerstätten bei Ei-Salt im Ost-Jordanlande. Z.f.pr.Geologie,1911,N.12.

2/ T i e t z e, Die Phosphatlagerstätten von Algier und Tunis , Z.f.pr.Geologie , 1907, N.8.

S a m o j ł o f f, Złoża fosforytów Algieru i Tunisu. Prace Komisji Badania fosforytów. Moskwa 1912 /w jęz.rosyjskim i francuskim/.

1/ K r u s c h, Die Phosphatlagerstätten bei Ei-Salt im Ost-Jordanlande. Z.f.pr.Geologie, 1911,N.12.

wartością fosroru ; gruzełki, spotykane w tych marglach i w spągowych są fosforytowemi tylko na powierzchni, a wewnątrz są wapiennymi ; bogatsze w fosfor są tylko drobne gruzełki ; w marglach są zwykle przerosty gipsu, gruzełki celestynu i krzemienia. Właściwe fosforytowe pokłady są zabarwione szaro lub czarno ; są one luźnym lub zbitym skupieniem drobnych ziarn fosforytu, większych nieco gruzełek, zawierających zęby rekinów i ryb, szczątki kości, koprolity , i gruzełek dużych o czarnej błyszczącej powierzchni ; takie skupienia są słabo scementowane lepiszczem kalcytowem i fosforytowem. Grubość takich pokładów fosforytowych w całej ich masie jest bardzo niestała, od kilku cm do 3 m i więcej, a miąższość serji fosforytonośnej waha się od kilku do kilkunastu metrów.

W Algierze i Tunisie utwory eocenu są zachowane tylko w poszczególnych partjach na mniejszej lub większej przestrzeni ; nie wszystkie partje wykazują jednakowe właściwości poziomu fosforytowego ; im dalej na wschód, tem bardziej zawartość fosforu zmniejsza się, a w granicach Egiptu warstwy piętra soissonien formacji eoceńskiej nie zawierają fosforytów. To piętro eocenu obejmuje największe przestrzenie w departamencie Algier w Algierze, lecz złoża nie są tam znaczne. Większe złoża znajdują się w departamencie Constantine /Bordj -Redir/, a zwłaszcza w pobliżu granicy Tunisu /Tébessa/ ; w Tunisie największe złoża znajdują się w środkowej części /Kalaat es Senam , Kalaa Djerda/ i zwłaszcza w południowej /Gafsa, czyli Metlaoui, Redeyet/.

Około Bordj -Redir pofałdowanie serji fosforytonośnej ma wyraźne cechy brachyantyklin, rozbitych kilkoma uskokami. Serja fosfatowa zawiera dwa pokłady: górny - "grand couche" o miąższości 0,7o - 1 m i dolny - "petit couche" o miąższości 40 cm, oddzielone 7 metrami słabo fosfatowych wapieni . Granica pomiędzy każdym z pokładów fosforytu a partjami w spągu i w stropie nie jest ostrą ; nawet w stropowym wapieniu rogowcowym są cienkie warstwy o dużej zawartości fosfatu, a w czarnych marglach spągowych znajdują się gruzełki z powierzchni fosfatowe, a wewnątrz kalcytowe ; w marglach spągowych są przewarstwienia gipsu, jak również i skupienia rogowcowe ; poziom wapienia ro-

gowcowego stanowi zawsze wyraźny strop w serji fosforytowej

W Bordj -Redir odbudowuje się obydwa pokłady ; przyczem otrzymuje się znaczną ilość skał płonnych ze spągu, idących na podsadzkę. W Tocqueville odbudowuje się pokład, który odpowiada pokładowi "petit couche" Bordj -Redir, lecz o większej miąższości i o mniejszej zawartości trójwapniowej soli. Kopalnia Bordj - Redir jest na wysokości 1000 m nad poziomem morza, a Tocqueville na 1400 m ; bloki Tocqueveille i Bordj -Redir są częściami jednej masy, przedzielonej uskokami.

W Tocqueville w granicach fosfatowej serji są poszczególne partje bogatszych części /les amas de phosphate/ porozdzielanych płonnemi ; takie partje /nazywane tu"escadre"/ odbudowuje się zapomocą robót odkrywkowych.

Właściwą fosforytową skałą są tu mocne, zbite wapienie koloru ciemnego; trójwapniowa fosfatowa sól znajduje się w nich w postaci drobnych ziaren, szarego, lub częściej czarnego, koloru a także w postaci większych skupień, nawet gruzełek, zawierających liczne szczątki kości, zębów i koprolitów rekinów i ryb. Ziarna i skupienia fosfatu są słabo spojone kalcytowem lub fosfatowem lepiszczem. Trójwapniowa fosforowa sól zjawia się też w postaci drobnych konkrecyj błękitnego koloru ; im więcej jest takich konkrecyj, tem skała jest bogatsza w fosfor. Naogół budowa skały jest konglomeratem skupień, gruzełek fosfatu i szczątków organogenicznych. Czarny kolor fosfatowej skały zależy od zawartości organicznej materji, która nadaje skale cechy bituminizacji w dużym stopniu. Wskutek utlenienia się organicznych składników skały wzdłuż szczelin, przecinających serje, zmienia się jej kolor na szary i równocześnie zwiększa się zawartość trójwapniowej soli ; po dokonaniu sortowania i zmielenia fosforytu do wielkości ziarn 12 - 14 mm, przeciętna zawartość trójwapniowej soli wynosi dla "grand couche" 58 - 63 %, a dla "petit couche" 68 - 72 %. Materjału o zawartości mniejszej, niż 58 % nie używa się na nawozy, a tylko jako domieszkę namiarów do wielkich pieców przy zasadowym procesie. Odbudowa w Bordj -Redir jest posunięta znacznie więcej na pokładzie "grand couche", który daje 2/3 całej produkcji ; ogólna produkcja kopalni może dosięgać do 200 ton dziennie.

Pokłady eoceńskie tworzą jednak tylko stosunkowo nie - znaczne partje w otaczających górach i przyszłość fosforytowego obszaru Bordj -Redir i Tocqueville nie na długo jest zabezpieczona, zwłaszcza w porównaniu z bardziej obszernemi polami Tebessa we wschodnim Algierze i Gafsa w Tunisie. Złoża Tébessa i Tunisu mają większą miąższość fosfatowych pokładów, w Gafsa miąższość ich dochodzi do 3,20 m, lecz zawartość trójwapniowej soli jest naogół mniejszą /w Tébessa 55 - 60 %, w Gafsa 62 - 63 %/. Fosforyty Tébessa i Gafsa mają wyraźnie oolitową budowę ; częściowo zawierają one skorupki okrzemek i radjolaryj przechodząc w prawdziwą tryplę fosfatową. Fosforyty Tunisu i Tébessa zawierają do 8 % , a nawet do 12 % wilgoci i wymagają uprzedniego wysuszenia conajmniej do 3 % wilgoci. Fosforyty obszaru Bordj -Redir zawierają już w pokładach zaledwie 2 % wilgoci i mogą byc eksportowane bezpośrednio po ich sortowaniu na kopalni. Ogólnem zjawiskiem w złożach fosforytu Północnej Afryki jest to, że pokłady o większej miąższości zawierają mniej trójwapniowej soli ; stąd powstało twierdzenie, że przyczyna tego leży w następnem wzbogaceniu pokładów podczas ich tektonicznego /dyslokacyjnego/ formowania ; niektórzy inżynierowie sądzą, że jednostka powierzchni pola fosforytowego zawiera zawsze jednakową ilość trójwapniowej soli. Zjawiska wtórnego wzbogacenia pokładów fosforytowych ograniczają się jednak tylko do wpływu utlenienia organicznej materji w Bordj -Redir, lub do skupienia trójwapniowej soli w krzemionkowych skorupkach okrzemek i radjolaryj w Tébessa i w Gafsa ; ten ostatni wypadek jest zjawiskiem djagenetycznem w masie iłu okrzemkowego . Pokłady fosforytowe Bordj -Redir mają cechy utworów syngenetycznych w środowisku ilastych morskich osadów w brzeżnej strefie /ciekawem jest występowanie w fosforytach Bordj -Redir dużej ilości maleńkich pojedynczych korali/ w lagunach dolno eoceńskiego morza ; ślady skałotoczy i ławice ostryg świadczą o takich przybrzeżnych warunkach osadu ; takie zatoki i laguny poprzednio zupełnie odcięte od morza i w tych wypadkach zostały strącone warstwy gipsu, znajdujące się obecnie w marglach spągowej partji przekroju. Obfitość skorupek okrzemkowych wodorostów w Tébessa i Gafsa, która może być przyczyną stałego rozpow-

szechnienia rogowców w serji fosforytowej, pozwala przypuszczać. że taka pobrzeżna strefa mogła być miejscem, obfitującem w pokarm dla zwierząt roślinożernych i mięsożernych, jak np. rekiny.

Olbrzymia ilość szczątków organicznych w osadach na obszarze tej strefy sprawiła, że woda została nasycona kwasem węglowym i węglanem amonu, co znacznie musiało zwiększać zdolność do rozpuszczania trójwapniowego fosforanu $Ca_3 /PO_4/_2$ i węglanów takich szczątków, jak zęby, kości i koprolity. Fosforan, przechodzący w stan rozpuszczalny, przeważnie w postaci fosforanu amonu, reagował na węglan wapnia kości a nawet wapieni i zamieniał je w sól fosforanu trójwapniowego. Kości zwykle przy tem otrzymują ciemną, błyszczącą powłokę, tak charakterystyczną dla nich w serjach fosforytowych skał. Oczywiscie, że jednocześnie ze strąceniem takich chemicznych utworów następowała także sedymentacja materjału okruchowego, który mógł wpływać w znacznym stopniu na zmniejszenie zawartości kwasu fosforowego w osadach.

Fosforyty tak Bordj -Redir , jak i Tébessa-Gafsa zawierają fosfor w ziarnach, czyli fosforytowych gruzełkach i w lepiszczu pomiędzy temi ziarnami. Ziarna te są albo drobnemi szczątkami kości, zębów, albo mają kształty kulek, czyli są oolitowe i konkrecyjne o okrągłych lub wydłużonych kształtach, począwszy od bardzo drobnych / 0,2 - 0,3 mm/ w Tébessa, aż do dużo większych w Bordj -Redir ; kolor ich waha się od jasno-szaro żółtego do prawie czarnego. Lepiszcze stanowi fosforan trójwapniowy, zmieszany z ziarnami kalcytu ; można przypuszczać, że fosforan ten należy do drugiej generacji ; według niektórych badaczy fosforan pierwszej generacji w ziarnach jest w stanie koloidalnym, a fosforan drugiej generacji - w stanie krystalicznym [1/].

Zawartość bituminów w fosforytach jest tak zwykłem zjawiskiem w wielu złożach fosforytów np. czarnych fosforytów Walji, Pirenejów, Podola i Rosji, że oddawna to już zwracało

---

1/ S a m o j ł o f f , Les giseements de phosphate de chaux de l'Algérie et de la Tunisie. Moskwa, 1912.

uwagę na paragenetyczne stosunki fosforanu i materji bitumicznej. Jest jednak wiele złóż fosforytowych, wyraźnie syngenetycznych, jak fosforowe wapienie kredy Północnej Francji, które w niektórych pokładach zupełnie nie zawierają organicznej materji ; do takich fosforytów należą także fosforyty Tébessa.

Złoża zwłaszcza Bordj -Redir oddawna były znane z dużej zawartości materji bitumicznej , która powstała z organicznej części, a fosforan z nieorganicznej części skupienia szczątków organizmów,napełniających osady płytko-wodne eocenu, które zostały pokryte rogowcowemi wapieniami. Węglowodory w postaci płynnego, lub nawpół płynnego asfaltu znajdują się często w samych pokładach fosforytowych w kalcytowych druzach, jako na łożysku wtórnem ; częściej takie wtórne druzy kalcytowe powstają w wapieniu pomiędzy dwoma pokładami fosforytu , jak to napotkano w tym samym obszarze eocenu w Mzaïta. W pokładach fosforytu w Bordj -Redir częściej można napotkac nieznaczne szczeliny , z których występują węglowodory gazowe w nieznacznej ilości ; robotnicy przy mnie zapalali takie gazy. Ilość tego gazu jest jednak tak nieznaczna, że nie ma żadnego wpływu na czystość powietrzą w chodnikach ; na pokładzie "grand couche" przewietrzanie kopalni nie wymaga żadnych środków mechanicznych, a na "petit couche" dokonywuje się ono zapomocą małego wentylatora

Asocjacja w tych złożach materji bitumicznej i krzemionki w postaci rogowców w wapieniach stropowych, w marglach spągowych i po części w samym fosforycie jest zjawiskiem tego samego rodzaju, co i w złożach ropnych, np. w naszych łupkach menilitowych, łupkach majkopskich Kaukazu i innych. Zdawałoby się, że własności serji fosforytowej Bordj -Redir zupełnie odpowiadają własnościom serji ropnej ; rzeczywiście, jest to serja utworów płytko wodnych, lagunowych ze znaczną zawartością organicznej pierwotnej /syngenetycznej/ materji. Jednak serja ta nie odpowiada jednemu warunkowi, niezbędnemu dla możności utworzenia się ropnego złoża, a mianowicie nie ma odpowiedniej miąższości i rozciągłości. Grubość fosforytowej serji Bordj-Redir wynosi zaledwie 12 m, w Tébessa 12 - 17 m ; o ile znanym jest przekrój eocenu Algieru, serja ta nie powtarza się

w stopniu większej koncentracji fosforytu ; jest to ślad tylko jednego epizodu, mniej więcej regresywnego, w historji geologji tego kraju, podczas ogólnej transgresji eoceńskiego morza ; po tym momencie nastąpiła epoka osadu numulitowych wapieni.

Można stwierdzić stanowczo, że fosforyto wo-bitumiczna serja Bordj-Redir jest przykładem syngenentycznej ropnej serji, lecz miąższość i ciągłość serji nie odpowiada warunkom, niezbędnym dla większej koncentracji ropy w złożu.

Fosforyty Tébessa /Djebel Dyr, Djebel Kouif, Aïn-Kussa i Aïn-Dibba/ zawierają trójwapniowego fosforanu 55 - 69% , a czasem do 73 % ; górną warstwę serji o zawartości 52 % fosforytu pozostawiają nieodbudowaną w kopalniach ; główny pokład 3 m miąższości wychodzi na powierzchni naokoło płaskiej góry-świadka Dyr o synklinalnej budowie ; powyżej tego pokładu występują dwa cieńsze pokłady. W stropie serji występuje również w tych złożach wapień rogowcowy.

W departamemcie Constantine zbadano złoże Djebel-Onk, zapasy którego obliczono na 1 miljard ton fosforytu o zawartości trójwapniowej soli 60 - 69 % ; pokłady leżą na głębokości 30 - 80 m i nie są jeszcze w eksploatacji.

W złożach środkowego Tunisu /synklina Kalaat es Senam i Kalaa - Djerda/ serja fosforytonośna zawiera od 2 - 6 pokładów, o grubości od 45 cm do 2 i 3,5 m. W Kalaat es Senam w odbudowie są 2 pokłady /miąższość 3,2 m/,a w Kalaa - Djersa 1 o miąższości 3,5 m ; zawartość trójwapniowego fosforanu 58-68%. W Kalaa-Djerda jest jedyna kopalnia, udostępniona przy pomocy szybu, a nie sztolni, jak to zwykle tutaj ma miejsce.

W Metlaoui, głównem złożu obszaru Gafsa , grubość serji fosforytowej wynosi 37 - 40 m, a miejscami dochodzi do 80-100 m; pokładów nadających się do odbudowy jest 12, z nich w eksploatacji są 2 o miąższości 1,80 - 3,50 m. Zawartość trójwapniowej soli pierwszego pokładu jest 62 - 63 %, a miąższego 59,5 - 60,5%. Wychodnie pokładów na obszarze Gafsa stwierdzono na długości do 250 km przy ogólnym łagodnym układzie warstw. Złoże Metlaoui występuje na łagodnem południowem skrzydle rozmytej szerokiej antykliny ze stromem północnem skrzydłem. Zapasy stwierdzone wysoko procentowego fosforytu oceniają na 1 miljard ton

z zapasów prawdopodobnych jest 12 miljardów ton.

M a r o k o.

Złoża fosforytów były odkryte w r. 1912, a eksploatacje rozpoczęto w r. 1921 około Kourigha , 140 km na południowy wschód od Casablanca. Serja fosforytonośna w stratygraficznym przekroju zajmuje takie samo miejsce , jak w Algierze i Tunisie[1]. Serja eocenu leży prawie poziomo na kredowych utworach "Środkowego płaskowzgórza" , które wznosi się na 800 m abs. wys. około Kourigha ; pokłady eocenu stanowią tylko resztki penepleny,która dawniej rozprzestrzeniała się na większej części Maroko została słabo zeredowana przez dzisiejsze rzeki. Niska pochyłość stanowi granice pomiędzy wapieniami kredy i eocenu, a pokłady fosforytowe występują wzdłuż pochyłości, zajmując na płaskowzgórzu przestrzeń około 150 km^2 . Miąższość pokładu będącego w eksploatacji wynosi 1,7 m , a objętość całego złoża wynosi około 250 miljonów m^3 ,czyli złoże zawiera conajmniej około 500.000.000 ton fosforytów.

W spągu pokładu leży warstwa rogowcowych konkrecyj , albo warstwa białej gliny, o miąższości dochodzącej do 1 m .Podobne konkrecje znajdują się w samym pokładzie.

Pokład, barwy białawej lub żółtawej, jest utworem pelitowym , z konkrecjami i gruzełkami wapieni i rogowców ; przez przesiewanie łatwo można wydzielić te konkrecje, a po wysuszeniu na powietrzu i w piecach urobek zawiera do 75 % trójwapniowego fosforanu /34,8 % P_2O_5/ , z niewielką domieszką gipsu, krzemionki, wody i organicznych substancyj i ze znaczną zawartością fluoru / do 2,92 %, czyli do 5 % fluorytu/. Ze skamielin występują w pokładzie tylko zęby ryb.

Zbadano również inne wielkie pola fosforytów dalej na południe, gdzie miąższość eocenu wynosi 60 - 80 m z kilkoma pokładami fosforytu.

1/ A.C. L a w s o n, The Phosphate Deposits of Kourigha, Morocco,Econ. Geol. 1931, 5.

E g i p t.

W środkowym Egipcie na zachód od Nilu /oazy Dakhla i Kharga/ w pustyni Libijskiej i na wschód od Nilu /Hammama , Seba, Sefaga/ fosforyty występują w środkowej kredzie, a nie w eocenie.

Serja fosforytonośna /Safaga/ ma grubość ponad 20 m z trzema pokładami fosforytu o miąższości od 1,3 - 2 m. W eksploatacji są tylko złoża , znajdujące się najbliżej brzegu Czerwonego Morza /Safaga/ , o zawartości trójwapniowego fosforanu od 50 - 75 %. 1/

Produkcja fosforytów złóż Afryki w tonach :

rok	Algier	Tunis	Maroko	Egipt
1925	815.116	2.691.000	721.228	106.808
1926	929.355	2.584.000	825.720	232.008
1927	919.108	3.074.950	1.198.006	279.389
1928	875.947	2.789.000	1.337.049	200.563
1929	778.871	2.511.000	1.608.279	--
1930	--	3.326.000	--	--

Złoża fosforytów Północnej Afryki nie uległy po czasie osadzenia się warstw stropowych prawie żadnym wtórnym zmianom i mogą być przykładem złóż syngenetycznych osadowych wyjątkowych co do wielkości nagromadzenia w nich kwasu fosforowego.

1/ W.F. H u m e, The Phosphate Deposits in Egypt. Survey of Egypt, Pap.41 Cairo, 1927.

S T A N Y Z J E D N O C Z O N E.

W Stanach Zjednoczonych rozróżniają pola fosforytowe wschodnich Stanów /Floryda, Poł.Karolina, Tennessee, Kentucky, Arkansas/ i zachodnich /Idaho, Montana, Utah, Wyoming/. Główna produkcja, której sumaryczna wysokość wynosiła do r.1931 około 100 miljnów ton fosforytu, pochodzi ze Stanów wschodnich, przeważnie z Florydy, a w stosunku do zapasów obliczanych na 6.430.565.000 ton, Stany wschodnie mają 414 miljonów, a Stany zachodnie ponad 6 miljardów, z których to zapasów 5 miljardów znajduje się w stanie Idaho.

WSCHODNIE STANY.

F l o r y d a.[1/]

Złoża w tym Stanie rozpoczęto eksploatować w r.1890 i już w pierwszym roku produkcja z tych złóż spowodowała spadek cen na fosforyty o 30 %. Te złoża, jedna z największych na świecie, są rozmieszczone na zachodniej stronie półwyspu Floryda w postaci strefy o długości 340 km i o szerokości 34 km.

W przekroju geologicznym półwyspu występują utwory oligocenu, miocenu, pliocenu i czwartorzędu. Wapienie oligocenu są przyczyną szerokiego rozwoju zjawisk krasowych pod sawanami, lasami i błotami tej północnej niziny.

Utwory oligocenu są złożone z wapieni barwy białej lub żółtawej /Vicsburg formation dolnego oligocenu/ z bogatą fauną mięczaków, nummulitów, orbitoidów i radjolaryj. Miąższość całego piętra nie przekracza 150 m. Górny oligocen jest wykształcony jako wapienie Chattahoochee /Apalachicola series/

1/ G.C. M a t s o n The phosphate deposits of Florida. U.St. Geol.Surv.Bull. 604, 1915.
E.H. S e l l a r d s Origin of the hard rock phosphate deposits of Florida. Fifth Ann. Florida Geol.Surv. 1913.

i piaski Alum Bluff ; w tych piaskach są złoża trypli i fosforytów /utwory morskie pierwotne/.

Największe złoża fosforytów występują tam, gdzie wapienie nie są pokryte młodszemi utworami ; zwykle są to fosforyty twarde /Hard-rock phpsphates/, którym towarzyszą inne miękkie /Soft-rock phosphates/.

Twarde fosforyty występują przeważnie w dolnej części serji oligoceńskiej w wapieniach Vicksburg w postaci nieprawidłowych skupień o grubości 10 - 20 m ; takie nagromadzenia mają miejscami wyraźną formę głębokich worków /poche/ na powierzchni oligoceńskich wapieni. Otoczaki i bryły twardego fosforytu zwykle kańciaste są zanurzone w ziemistej masie miękkiego fosforytu. Bryły białego fosforytu osiągają objętość dochodzącą do 3 m^3 i wagę 10 - 60 ton ; w miękkim fosforycie jest dużo piasku i gliny, miejscami uwarstwionej. W stropie takich nagromadzeń leży piasek z niewielką tylko ilością fosforytowego materjału. Złoża są mieszaniną różnorodnego materjału, trudno rozpuszczalnego, jak fosforyty, piasek, glina, odłamki i otoczaki wapieni, krzemienie i skamieliny, które są eluwjalnym produktem zwietrzenia i zburzenia innych skał, nagromadzonym przez mechaniczną działalność wód okresowych i gwałtownych potopów w związku ze zjawiskami krasowemi. Za źródło tego materjału uważa się wapienie Chattahoochee i piaski Alum Bluff [1]. Nieużyteczne domieszki w złożach tego typu stanowią 3/4 ich objętości ; są to piaski i krzemienie w ilości 30 - 60 %, tlenki żelaza i glinu 10 - 15 %. Miękki fosforyt stanowi około 25 - - 35 % urobku ; częściej cała użyteczna część wynosi 15 - 25 %. Oddzielenie fosforytu od gliny jest trudne, i duży procent fosforytu przechodzi do odpadów.

Złoża występują tak powyżej poziomu gruntowej wody, jak i poniżej ; w ostatnim wypadku takie partje są bogatsze w fosforyt.

Twardy fosforyt jest skałą twardą, mniej więcej jednorod-

E.H. S e l l a r d s, The Florida Phosphate Deposits. Congr. Geol.Intern.Comptes rendus, XIV.Ses.Faso.1. Mardid,1927

1/ S e l l a r d s, Bull. the Amer.Inst.Min.Eng. 1914.

ną, barwy białej lub jasno szarej, zwykle z licznemi porami, zapełnionemi wtórnym fosforytem. Pory i większe wolne przestrzenie powstały dzięki wyługowaniu mniej odpornych części skały lub skamielin, zwłaszcza nummulitów. Miejscami cały utwór jest brekcją, scementowaną fosforytem. Zawartość trójwapniowej soli dochodzi do 80 % /P_2O_5 - 36,65 %, częściej 33,9 %/. Fosforyt miękki powstał częściowo przez wietrzenie twardego i następne przemieszczenie produktów wietrzenia ; zawartość P_2O_5 wynosi tylko 22,9 % do 35,19 % przy większej ilości tlenków żelaza i glinu.

Pośród utworów górnego oligocenu również występują ławice twardego fosforytu na miejscu płaskich bezodpływowych wklęśnięć pod pokrywą piasków. Takie ławice można uważać za utwór pierwotny ; grubość ich rzadko przekracza 3 m.

W południowej części półwyspu eksploatują złoża innego typu, nazywanego "Land pebble phosphates" , czyli "Fosforytami gruzełkowatemi". Złoża występują wśród margli, glin i wapieni pliocenu /?/ w postaci wydłużonych ławic /blanket deposits/, o miąższości od 1 - 8 m, na powierzchni piaskowcowych utworów formacji Alum Bluff ; złoża powstały przez mechaniczną koncentrację fosforytu tych starszych utworów. Gruzełki są wielkości ziaren grochu lub orzecha i leżą w ziemistej masie wraz ze szczątkami skamielin /zęby rekinów/ i otoczaków kwarcu. W przepłókaniu tych utworów brało udział morza. W marglistym szlamie następowała koncentracja fosforytu w postaci oolitowych ziarn. Gruzełki są jasno zabarwione z powierzchnią błyszczącą lub matową ; na powietrzu przyjmują one stopniowo zabarwienie ciemniejsze. Stanowią one do 40 % objętości pokładów i mają zawartość kwasu fosforowego 32,06 %.

Nakoniec, w korytach dzisiejszych rzek i na brzegach morza są złoża, nazywane "River pebble", t.j. żwirowe. Są to skupienia otoczonych odłamków "twardych" fosforytów, lub zmieszanych z odłamkami sfosfatyzowanych skorupek czwartorzędowych mięczaków. Zawartość kwasu fosforowego w tych złożach wynosi 26,61 - 28,40%.

Pierwotne źródło fosforu wielkich złóż typu twardych i miękkich fosforytów nie jest zupełnie jasne. Jest rzeczą możliwą, że źródłem tem były wapienie i piaski /Alum Bluff/ górnego oligocenu ; inni przypuszczają, że źródłem fosforu mogło być również nagromadzenie guana, następnie doszczętnie zmyte. W koncentracji

fosforytu brała udział woda podziemna, bo są wyraźne ślady metasomatyzmu wapieni dolnego oligocenu i ześrodkowania złóż około form krasowych bez większych śladów dalekiego żransportu materjału. Według zdania Eldridge [1], złoża typu twardych są natury okruchowej ; powstały one z metasomatycznych utworów w wapieniach dolnego oligocenu i zostały nagromadzone wskutek miejscowego wymycia warstw w spągu tych wapieni w czasie ostatniego pokrycia półwyspu wodami morza pliocenu. Prawdopodobniejsze jest utworzenie się złóż na skutek zwykłych zjawisk krasowych w okresie lądowym od oligocenu do pliocenu.

Zapasy twardych fosforytów w r. 1924 szacowano na 10 miljonów ton, a zapasy gruzełkowych - na 288.000.000 ton ; razem z materjałem nisko procentowym pozostałym w hałdach /27.000.000 ton/ ; ogólny zapas szacowano jednak nie więcej, jak na 294.000.000 ton.

P o ł u d n i o w a K a r o l i n a.

Do czasu odkrycia złóż Florydy, złoża Południowej Karoliny miały największe znaczenie dla Stanów Zjednoczonych. Złoża te występują między miastami Charleston i Port Royal strefą o długości ponad 100 km w postaci nie wielkich izolowanych pól . Kraina jest płaską brzeżną równiną, z poszczególnemi pagórkami , które wznoszą się nad poziomem morza zaledwie na kilka metrów. Podłożem równiny są margle i wapienie oligocenu /Vicksburg formation możliwie, że jest to częściowo eocen/, pokryte miejscami osadami miocenu, pliocenu i czwartorzędu [2].

Są to piaski, gliny i margle, zawierające pokład z licznemi szczątkami kości wielorybów, mastodontów, megaterjum, słonia, konia, świni, byka razem z zębami rekinów. Miejscami ten pokład leży bezpośrednio na marglach oligocenu, obfitujących w skamieli-

---

1/ E l d r i d g e, A preliminary Sketch of the Phosphates of Florida. Trans.Am.Inst.Min.Eng.XXI. 1893.

2/ G.S. R o g e r s , The phosphate deposits of South Carolina. U.St. Geol. Surv. Bull. 508, 1915.

ny /fish bed of Charleston basin/ i szczątki, znajdujące się w pokładzie ; są one mieszaniną szczątków skamielin od oligocenu do dnia dzisiejszego. Ten pokład stanowi złoże fosforytu nazywane również "land pebbles" ,złożone ze szczątków zwierzęcych i konkrecyj fosforytu w masie piasku i gliny.

Konkrecje fosforytu mają wielkość grochu, rzadziej dochodzą one do brył tonowej wagi, stanowiących aglomerat drobniejszych gruzełek. Twardsze z nich mają ślady skałotoczy ;w środku konkrecyj są szczątki skamielin oligoceńskich, kości i zębów rekinów i innych morskich zwierząt ; natomiast nie znajdowano w nich szczątków lądowych zwierząt , utworzenie więc gruzełek było wcześniejsze. Oprócz zwykłych gruzełek znachodzą się też płaskie formy, bogatsze w fosfor na stronie górnej, stopniowo przechodzące w spągowy margiel. Takie formy powstały przez impregnacje marglu przez związek fosforowy z leżącego na nim pokładu z konkrecjami. Zawartość trójwapniowej soli w konkrecjach pokładu nie przekracza 58 - 64 %. Grubość pokładu nie przenosi 75 cm, przeciętnie 20 - 30 cm ; grubszym jest pokład w tych partjach, w których zapełnia on nie wielkie niecki na powierzchni margli. Konkrecje leżą luźno, lub bardziej gęsto. Przeciętnie z jednego akru powierzchni otrzymuje się od 300 - 1.200 ton suchego fosforytu.

Również wyróżniają tu złoża "River pebbles" , czyli żwirowe w korytach rzek ; fosforyty tych złóż mają zabarwienie ciemniejsze. Przyjmowano, że utworzenie się dzisiejszych złóż miało miejsce w czwartorzędzie, kiedy margle oligocenu bardzo rozkruszone przez skałotocze uległy rozmyciu i nanowo zostały osadzone w słodko-wodnych lagunach wzdłuż brzegu morza wraz z kośćmi morskich zwierząt. Laguny były chętnie odwiedzane przez zwierzęta lądowe, których ciała i kości powiększały zawartość fosforu w wodzie lagun i fosfatyzację konkrecyj. Nagromadzenie konkrecyj było zjawiskiej raczej wtórnem. Rogers uważa wiek sedymentacji margli w lagunach za mioceński, co nie wyklucza tego, że wtórne nagromadzenie konkrecji w pokładzie nastąpiło w okresie znacznie późniejszym. De Launay tłumaczy genezę fosforytów przez wietrzenie słabo sfosfatyzowanych margli i wapieni /oligocenu i miocenu/ w okresie lądowym i późniejszą transgresją

morza w czasie pliocenu i po pliocenie, kiedy nastąpiło tylko nagromadzenie konkrecyj. Słusznie zwraca on uwagę, że kości lądowych zwierząt same uległy znacznej fosfatyzacji, więc nie mogły one być źródłem trójwapniowego fosforanu w konkrecjach.

Odbudowę złóż w Florydzie i Południowej Karolinie prowadzą mechanicznemi łopatami ; urobek przepłókują, kruszą i suszą. Pola t.zw. "land pebbles" i "River pebbbles" eksploatowano również zapomocą drag i sposobem hydraulicznym 1/.

T e n n e s s e e 2/.

Złoża znajdują się w zachodniej części Wielkiej Doliny Apalachów, gdzie ułożenie paleozoicznych warstw jest łagodne. Wśród tych utworów stwierdzono 10 poziomów fosforytów , które dzielą się na trzy grupy : brunatne, niebieskie i białe ; przemysłowe znaczenie mają pierwsze dwie grupy , zwłaszcza pierwsza.

Grupa fosforytów błękitnych obejmuje uwarstwione złoża w dolnej części formacji Chattanooga, systemu dewońskiego , leżące bezpośrednio na wapieniach ordowickich. Warstwy fosforytu, złożone z drobnych ziaren i otoczonych skorupek skamielin, mają grubość dó 1,20 m , przeciętnie około 50 cm ; przeciętnie zawartość trójwapniowego fosforanu wynosi 70 - 72 %.

Brunatny fosforyt występuje w ordowickich wapieniach /Bigby limestone/,tworząc dwa zbliżone do siebie pokłady ;często fosforyty występują jako głębokie gniazda w wapieniach, które pozostają płonemi /horse/ pomiędzy takiemi gniazdami.Fosforyt

---

1/ P e n r o s e, Phosphates of South Carolina. U.St. Geol. Surv. Bull. 46. 1888.

S e l l a r d s. l.c.

I u m e a u , Le phosphate de chaux. Paris, 1905.

2/ S a m o i l o f f, Is pojezdki w Siew. Ameryku. Trudy Komissji. Moscow. Sielsko- Chozjajstw. Instytuta po izsled. fosforytow. Moskwa 1914.

B a r r, l .c.

H a y e s, C.W. Un.St.Geol.Surv.Bull.213,1903 i inne.

jest eluwjalnym produktem wietrzenia słabo sfosfatyzowanych otaczających wapieni ; takie wapienie stwierdzono na czterech poziomach. Te wapienie są osadem płytkiego morza, na dnie którego osadzał się organiczny materjał złożony przeważnie z drobnych mięczaków ; nieco otoczone szczątki muszli były już nieco sfosfatyzowane, a zawartość fosforu w nich powiększała się kosztem fosforanu powstałego przez rozkład samych ciał tych organizmów. Fosforyt w wapieniach znajduje się w postaci drobnych /0,2 - 0,5 mm/ okrągłych ziarn ; właściwe złoża powstały przez działalność podziemnej wody, zawierającej kwas węglowy i kwasy organiczne. Wyługowanie wapieni i wzbogacenie nierozpuszczalnych produktów w fosforan wapnia posuwało się wzdłuż szczelin ciosowych, pozostawiając bez zmian poszczególne bloki wapieni /horse/. Następowało nie tylko wzbogacenie produktów rozpadu przez utworzenie ciemnych fosforytowych gruzełek, lecz również metasomatyzm samych wapieni przez trójwapniowy fosforan. Zależnie od szczelinowatości wapieni i form topograficznych powstały dwie morfologiczne formy złóż ; wydłużone ławice /blanket/ i pierścieniowe /collar/. Pierwsze są to jednorodne ławice rozciągające się na znacznej przestrzeni, pokrywające niskie pagórki lub występujące na powierzchni łagodnie nachylonych tarasów. Drugie powstały w miejscach przybliżenia sfosfatyzowanego wapienia ku powierzchni ziemi na stromych topograficznych stokach. Okres tworzenia się takich złóż może być bardzo niedawny ; ten proces posuwa się i obecnie.

Brunatny fosforyt występuje w masach o grubości od 1 cm do 10 m przeważnie w formie ławic o miąższości 2 - 3 m ; zawartość trójwapniowego fosforanu wynosi 72 %. Ciemne zabarwienie spowodowane jest przez materjał organiczny.

Złoża fosforytów niebieskich w utworach dewońskich są daleko starsze ; powstały one w okresie po-ordowickim przez rozmycie pierwotnych fosforytowych wapieni ordowickich i wzbogacenie produktów rozpadu podobnie, jak to ma miejsce w okresie dzisiejszym podczas tworzenia się brunatnych fosforytów. Późniejsza transgresja fal dewońskiego morza przepłókała materjał i utworzyła te formy, które występują dziś pod pokrywą młodszych utworów. W fosforytach dewońskich znajduje się wiele szczątków tych

drobnych skorupek mięczaków, które są w spągowych warstwach ordowiku. W morzu dewońskiem żyło również wiele organizmów,niemających wapiennych skorupek, i sedymentacja syngenetyczna fosfatowego materjału następowała wraz z materjałem okruchowym ; jest to pierwotna generacja fosforytu, a fosforyty powstałe na skutek rozpadu skał ordowiku stanowią drugą, wtórną generację.

Białe fosforyty wraz z pstremi glinami są wtórnym produktem powstałym w wolnych przestrzeniach wapieni syluru ; fosforyry te są podobne do twardych fosforytów Florydy.

Kopalnie zwykle gwarantują w sprzedawanym towarze następne ilości trójwapniowego fosforanu /BPL-bone phosphate of lime/ i Fe_2O_3 + Al_2O_3 :

BPL	Fe_2O_3 + Al_2O_3
70 %	6,5 %
72 %	5,5 %
75 %	5 %
76 %	4,5 %
78 - 80 %	4,0 %

Przy ustalaniu ceny za każdy % tlenków żelaza i glinu ponad gwarantowaną ilość zmniejsza się o 2 % ilość BPL.

Poszukiwania górnicze brunatnych fosforytów prowadzą zapomocą ręcznego wiercenia 4-ro calowym świdrem. Przyjmują, że odbudowa opłaca się przy wydajności 850 ton na akro-stopę i przy wydajności fosforytów w ilości 30 - 50 % od całej objętości masy od powierzchni ziemi do stropu wapieni.

Poszukiwania dewońskich fosforytów wymagają wiercenia diamentowego ; minimalną grubość pokładu dla rentownej odbudowy przyjmują na 24 cale /57 cm /.

Masa fosforytowa po rozkruszeniu idzie do mokrej klasyfikacji i następnie do składów, gdzie pozostaje 2 - 3 tygodnie dla usunięcia części wilgoci. Ostatnia operacja polega na wysuszeniu albo w stertach przy lekkiem podgrzewaniu drzewem dla łatwiejszego oddzielenia gliny i piasku w gruboziarnistym fosforycie , albo w piecach obrotowych, podobnych do używanych w cementowniach. Dla przeróbki na superfosfat masa przechodzi jeszcze raz przez kruszarki. Zużycie kwasu siarkowego wynosi około 1.000 funtów kwasu 50 % na 1.000 funtów fosforytu.

Fosforyty Pensylwanji /około Harrisburga ,w produkcie wietrzenia kambru i ordowiku - złoże wawelitu/, Alabamy w kredowych i trzeciorzędowych utworach, Kentucky w ordowiku i Arkansasu również w ordowiku, - nie mają większego przemysłowego znaczenia.

ZACHODNIE STANY.

W prowincji Gór Skalistych w utworach dolnego karbonu, a zwłaszcza permu występują obszerne złoża fosforytów w północno-wschodnim Utah, w południowem Idaho, w południowo-zachodniej części stanu Montana i zachodniej części Wyoming. Strefa złóż fosforytu dochodzi do Kanady. Pokłady fosforytu w serji Phosphoria formation mają oolitową budowę, zawierają dużo rozkruszonych sfosfatyzowanych skorupek mięczaków i większych gruzełka oolitowego fosforytu . Miąższość pokładów fosforytów dochodzi do 9 m, zachowując miąższość 3-ch m na wielkich przestrzeniach ; łupki i wapienie w stropie serji fosforytowej są również oolitowemi i zawierają fosfor. Zawartość P_2O_5 przeciętnie wynosi 33,6 % . W Utah warstwy fosforytowe są serją łupków z krzemieniami i przerostami wapieni i pokładami ciemno-szarego bitumicznego oolitowego wapienia ; te właśnie pokłady zawierają fosforyt w postaci drobnych czarnych ziaren. Pokłady mają grubość od 1,5 m i zawierają trójwapniowej soli do 70 % zapasy określają na 332 miljonów ton.

W Idaho fosforyty takiego samego oolitowego typu występują w serji wapieni i łupków w ilości conajmniej trzech pokładów o miąższości 1 - 2 m z zawartością trójwapniowej soli 72,9 do 82,3 %. Drobne oolity są fosforytowe, a lepiszcze zawiera mniej fosforu. Zapasy obliczono na 5 miljardów ton na ogromnej przestrzeni.

W Wyoming zapasy wynoszą 117 miljonów ton, a w Montana - 397 miljonów ton, więc sumaryczny zapas w Zachodnich Stanach wynosi ponad 6 miljardów ton. Eksploatacja nie jest jeszcze w pełnym rozwoju. Zapasy fosforytów w Stanach Zjednoczonych według ostatnich obliczeń i produkcja są następujące :

Wschodnie Stany :	Zapasy /tony metryczne/	Produkcja /long tons/ 1930	1931	1932
Floryda	298.704.000 ton	3.248.071	2.061.466	1.486.573
Tennessee	85.300.000 "	611.045	343.622	169.026
Arkansas	20.320.000 "			
Poł.Karolina	8.941.000 "			
Kentucky	892.000 "			
	414.157.000 ton	3.859.116	2.405.088	1.655.599
Zachodnie Stany :				
Idaho	5.169.257.000 ton	59.932	60.978	23.392
Montana	397.584.000 "	6.005	67.893	20.158
Utah	331.973.000 "			
Wyoming	117.594.000 "	1.339	1.000	1.419
	6.016.408.000 ton	67.276	129.871	44.969
Razem	6.430.565.000 ton	3.951.353	2.577.535	1.711.051

Produkcja jest ześrodkowana na wschodzie w Stanach, które mogą pokryć zapotrzebowanie wielokrotnie zwiększone w przeciągu dłuższego czasu.

R o s j a.

Rosja może być przykładem, jak należy być ostrożnym w ocenie wartości złóż fosforytowych. W r. 1873 wybitny rosyjski minister, sam wzorowy rolnik, wypowiedział w głębokiem przekonaniu aforyzm, że swemi fosforytami "Rosja mogłaby wybrukować połowę przestrzeni Europy, tak niewyczerpalne są jej zapasy" 1/

Wyjątkowo szczegółowe i obszerne badania, wykonane w latach 1909 - 1915 pod kierownictwem Prof.I.W.Samojlowa 2/, dały

1/ A.S. Y e r m o l o w, Recherches sur les gisements de phosphate de chaux fossile en Russie, St.Petersburg 1873.

2/ Trudy Komissji Moskowskago Sielsko choziajstwiennago.

inny rzeczywisty obraz rozmieszczenia złóż, ich geologicznych warunków i genezy. Ten obraz nie uległ większym zmianom od tego czasu, jak można sądzić z obszernego sprawozdania, złożonego przez rosyjskich geologów na XIV-tym Międzynarodowym Kongresie w Madrycie. 1/

Złoża fosforytow są znane w różnych częściach Rosji Europejskiej w utworach syluru, w różnych piętrach jury, kredy i trzeciorzędu ; złoża znajdują się również w zachodnich częściach stepów Kirgiskich i w Turkiestanie, natomiast w Syberji nie są one dotychczas znane. Wszystkie złoża, za wyjątkiem wspomnianego poprzednio na Uralu, są typowemi osadowemi utworami.

Do fosforytów sylurskich i cenomańskich należą złoża w dorzeczu Dniestru, w powiecie Chocimskim byłej gubernji Besarabskiej i w rożnych powiatach byłej gubernji Podolskiej , na przestrzeni ponad 5000 km^2 , przeważnie wzdłuż rzeki Uszycy Ten teren fosforytonośny zdaje się przedłużać w granice Wschodniej Małopolski, lecz warunki geologiczne złóż są tu inne

Fosforyty sylurskie występują tylko w odsłonięciach na brzegach Dniestru w warstwach łupku gliniastego górnego syluru, mających miąższość dochodzącą do 20 m, lecz pokład fosforytowy ma miąższość od 2 - 4 m ; skupienia fosforytów mają postać prawidłowych kulistych konkrecyj o powierzchni nierównej brodawkowatej, barwy ciemnej, szarej lub brunatnej, rzadziej czarnej ; budowa konkrecyj jest promienisto-koncentryczna ; w środku czasem jest próżnia. Konkrecje są rozmieszczone nieprawidłowo, bardzo luźnie, rzadziej są zrośnięte po kilka, tworząc rodzaj warstwy. W Rosji przyjęto określanie wydajności fosforytów przez podanie wagi w pudach na 1 kwadratowy sążeń powierzchni pokła -

---

Instituta po izsledowaniju fosforytow. Tomy I - VIII. Moskwa 1909 - 1916.
Obszerne streszczenie w tomie IV."Poleznyje iskopajemyje" , Komitet Geologiczny."Fosforyty - Samojłowa i Archangielskago" Pietrograd 1920.

1/ Les réserves mondiales en phosphates. Congr. Géol. Intern. Madrid, 1928.

du ; pud rosyjski równa się 16,38 kg, a i sążeń kwadratowy - - 4,5 m^2. Dla sylurskich fosforytów trudno określić wydajność nawet w takich miarach ; jeden robotnik przy odbudowie w sztolniach i chodnikach może dać od kilku funtów do 11 pudów fosforytów. Te pierwotne złoża nie mają takiego przemysłowego znaczenia, jakie mają inne rozprzestrzenione tu złoża, występujące w spągu cenomańskich piasków, pokrywających utwory syluru.

Te złoża powstały przez przepłókanie wyłącznie warstw syluru w okresie transgresji i sedymentacji piasków cenomanu. Złoża występują w strefie wzdłuż rzeki Uszycy i Dniestru w postaci jednego lub kilku pokładów, w spągowych partjach piasku, w marlach piaszczystych i glaukonitowych wraz z otoczakami innych skał. Fosforyty mają również kulistą, nieco spłaszczoną formę, o powierzchni gładkiej błyszczącej, barwy od jasno szarej do czarnej najbardziej pospolitej ; często są to otoczone półkule. Wydajność jest bardzo zmienna ; fosforyty na przedłużeniu tego samego pokładu często giną lub leżą tak rzadko, że pokład nie ma żadnego praktycznego znaczenia. Pokłady, nadające się do odbudowy mają grubość 50 - 70 cm ; piaski nie są scementowane naogół, lecz miejscami występują przerosty rogowcowego piaskowca i pokład jest scementowany krzemionką, co utrudnia eksploatację. Często pokład fosforytowy jest również poziomem wodonośnym, co powoduje nowe utrudnienia. Wydajność na 1 m^2 wynosi około 110 kg ; zapasy są następujące : stwierdzone - 100.400.000 ton i prawdopodobne - 452.000.000 ton. Eksploatacja odbywa się od r. 1880 i dotychczas właściwie ten obszar Dniestrzański jest głównym producentem /w r.1900 - 23.000 ton, 1913 - 6.752 ton, 1924 - 15.530 ton , 1926 - 24.265 ton /fosforytów w Rosji.

Jakość fosforytów Dniestrzańskiego obszaru jest wyższa od wszystkich innych złóż Rosji. Zawartość P_2O_5 wynosi 32 % do 35 % , czyli w trójwapniowej soli - 69,9 % - 76,4 % ; części nierozpuszczalnej /SiO_2/- 1,5 % - 8 %. Mineralogicznie są to albo czyste apatyty, albo przekrystalizowane fluorowe, zawierające węglan wapnia bez fluoru. 1/

1/ W.C z y r w i ń s k i. Fosforyty Ukrainy .Akad. Nauk.Pietrograd 1919 /w jęz. rosyjskim/.

Z innych miejscowości Rosji zasługują na największą uwagę złoża w dorzeczu rzeki Kamy w utworach dolnej kredy, występujące na płaskim dziale wodnym rzek Kamy i Wiatki. Przeciętna miąższość pokładu wynosi 60 - 70 cm ; zawartość P_2O_5 około 27,5 % . Wydajność na 1 m^2 wynosi 360 - 450 kg. Zapasy możliwe obliczono na 178.600.000 ton , a zapasów dokładnie zbadanych jest 7 miljonów ton. Fosforyty leżą w zielonym glaukonitowym piasku, pokrywającym gliny również z fosforytami, lecz mniej zasobne. Pokład fosforytowy występuje bezpośrednio pod czwartorzędowemi utworami i zachował się tylko w formie rozrzuconych wysp. Produkcja rozwija się ; w r.1926 wynosiła już 8.000 ton. W tym samym obszarze stwierdzono fosforyty w glinach i łupkach górnej jury /portland/ o wysokiej jakości /29,1 % P_2O_5/ , lecz w postaci luźnie rozproszonych czarnych fosforytów ; wydajność ich wynosi 182 kg na 1 m^2

W obszarze Moskiewskim eksploatują fosforyty również w portlandzie, w dwóch pokładach o miąższości 75 cm i 25 cm , które można brać mechanicznemi łopatami. Wydajność : 240 kg na 1 m2, a zawartość P_2O_5 - 24 - 25 % w dolnym i 18 % - 20 % w górnym pokładzie. Bogatsze fosforyty używają na superfosfaty, a fosforyty z zawartością mniejszą niż 21 % P_2O_5 zużywają w postaci mączki. Produkcja w r. 1926 wynosiła około 9.000 ton, a zapasy obliczano na 37.000.000 ton.

Nie zatrzymując się na innych złożach w obszarach Środkowej Rosji, nadwołżańskim i za-uralskim, można powiedzieć, że pola fosforytowe Rosji, rozmieszczone w postaci izolowanych wysp, zajmują sumaryczną przestrzeń ponad 15.000 km^2; przy ogólnie bardzo małej miąższości /10 - 40 cm/ pokładów i małej wydajności zapas obliczono w r.1920 na 5 miljardów ton materjału o 16,4% P_2O_5 /35,8 % soli wapniowej/. Na Kongresie Międzynarodowym w r.1926 podano już inne liczby.

Część Europejska.

zawartość P_2O_5 w %	grupa	Przestrzeń w km^2	Wydajność w kg/1 m^2	Zapasy fosforytow w tonach
12 - 18	B	25.709	348	8.944.130.000
18 - 24	A	211	348	73.460.000
	B	22.251	296	6.576.854.000
24 %	A	18	400	7.172.000
	B	1.015	158	237.838.000
				Razem 15.839.454.000

Część Azjatycka.

12 - 18 %	B	899	192	173.154.000
18 - 24	B	1.753	222	389.042.000
				562.196.000
				Razem 16.401.650.000

A/ Zapasy stwierdzone
B/ " możliwe.

Ten olbrzymi zapas w wysokości 16.4 miljardów jest jednak tylko możliwym, a stwierdzony zapas fosforytów z zawartością P_2O_5 około 24 % /trójwapniowej soli 52 %/ wynosi zaledwie 73.4 miljonów ton w złożach, które w prawie żadnym wypadku poza Moskiewskim regjonem nie nadają się do mechanicznej górniczej odbudowy ; znaczną część tego zapasu stanowi złoże apatytu w Chibinie /Kola/ z zawartością P_2O_5 27 % - 37 %. Fosforyty z zawartością ponad 24 % P_2O_5 stanowią nie więcej jak 1,5 % całego zapasu i za wyjątkiem jedynie tego złoża apatytu niema ani jednego pola, na któremby fosforyty były nagromadzone w większej ilości bez znacznej domieszki materjału nieużytecznego. Z drugiej strony, rozmieszczenie tych ubogich złóż w różnych okolicach wielkiego obszaru Rosji nasuwa konieczność wynalezienia innych sposobów zużycia fosforytu, niż w postaci superfosfatu, decentralizacji eksploatacji i taniego wzbogacenia ubogich

gruzełkowych utworów. Narazie produkcja /w tonach/ rosyjska wzrasta tylko stopniowo :

1926	1927	1928	1929	1930
72.516	56.460	75.000	150.000	200.000

lecz również nie wzrasta import, który właściwie nie istnieje /około 6.000 ton w r.1926/.

Złoża rosyjskie są syngenetycznemi morskiemi osadami, które powstawały w okresach przerw normalnej sedymentacji w związku albo z transgresją, albo z lokalnemi zmianami przebiegu brzeżnej linji morza. W Zagłębiu Moskiewskim pokłady fosforytów w górnem portlandzie następują po przerwie, obejmującej kimeryd i dolny portland ; w zagłębiu Wołżańskiem fosforyty występują w transgresywnych osadach górnego neokomu po przerwie w okresie dolnego neokomu ; w obszarach za Uralem przerwa była w okresie turonu i fosforyty są w dolnym senonie; niektóre złoża w neokomie /Kostroma/ są śladem morskich prądów

W pokładach fosforytowych, powstających w związku z transgresją morza, znajdują się często skamieliny, należące do różnych stratygraficznych pięter, a lepiszcze fosforytowe świadczy o częściowem przepłókaniu osadów fosforytowych

Pierwotne złoża nie uległy większym zmianom, poza koncentracją fosforytu w okresie djagenezy /konkrecje, gruzełki, zbite płyty piaskowca o lepiszczu fosforytowem - "samorod" w Kurskiej gubernji/.

Niema również większych śladów metasomatyzmu węglanowych składników skał przez substancje fosforytowe ; jedynym śladem wtórnych zmian mechanicznych i chemicznych jest fosforytowe lepiszcze w zlepieńcach złożonych z gruzełek fosforytowych, np. w niektórych pokładach turonu w Wołżańskim obszarze.

Natomiast skład fosforytowych gruzełek zależy od chemicznego charakteru środowiska, w którem występują; składniki tego środowiska znajdują się w składzie konkrecyj, a te same składniki ulegają większym zmianom w otaczających skałach, niż w konkrecjach, w których one lepiej się zachowują.

Jurajskie pierwotne fosforyty zawierają np. w dużej

ilości szczątki radjolaryj i okrzemek, które w otaczających iłach uległy zupełnemu zniszczeniu. Znajdujące się w konkrecjach fosforytowych skamieliny z okresu starszego, niż pokład są najlepszym dowodem ich wtórnego występowania ; w takich konkrecjach zwykle znajdują się również mikroskopowe szczątki organizmów , oraz inne składniki, których niema w otaczających skałach.

P o l s k a.

Niż Polski jest częścią wielkiego negatywnego elementu, otaczającego z południa tarczę skandynawską ; od zachodniej Europy przez północne Niemcy przechodzą bez przerwy na obszar Wielkopolski i na niż Polski utwory środkowej kredy /alb i cenoman/ ; przez Wołyń, Podole i Polesie te utwory wkraczają w granice Rosji [1], zajmując tam szeroką przestrzeń od południowej krystalicznej strefy po Moskwę na Północy i po Wołgę na wschodzie Z transgresją albu i cenomanu w różnych częściach tego negatywnego elementu na płycie kontynentalnej są połączone ślady fosforytonosnych utworów we Francji, w Niemczech, w Rosji /gubernja Tambowska, Rjazańska, Penzeńska/ Utwory fosforytonośne w tych obszarach posiadają miąższość mniejszą, niż senońskie utwory fosforytonośne we Francji i jurajskie lub dolno-kredowe w Rosji. Jedynie w dorzeczu Dniestru w granicach Rosji znajdują się w cenomanie złoża fosforytów wysokiej jakości, lecz niskiej wydajności na 1 m^2 /około 110 kg/. Facies marglisty, w którym występują te złoża, powtarza się dalej na zachód w granicach Polski wzdłuż Dniestru pomiędzy Niżniowem a Niezwiskami i Horodenką [2]. Jest to największy ze

---

1/ T S a m s o n o w i c z , Szkic geologiczny okolic Rachowa nad Wisłą oraz transgresje albu i cenomanu w bróździe północno-europejskiej. Spraw.P.Inst.Geol.III. 1 - 2. 1925.

2/ B. K o k o s z y ń s k a, O faunie, wykształceniu facjalnem i stratygrafji cenomanu na Podolu. Spraw.P.Inst.Geol.VI, 3, 1930.

znanych w Polsce obszarów fosforytowych.

Fosforyty naddniestrzańskie.

Badania, wykonane przez różnych badaczy na tym obszarze od r. 1920, dały dostatecznie dokładny obraz stosunków geologicznych, mineralogicznych, chemicznych i topograficznych tutejszych złóż [1]. Złoża fosforytowe występują w utworach albu - cenomanu, złożonych w dolnej części z piaskowców i piasków glaukonitowych, a w górnej - z piaszczystych margli. Fosforyty występują głównie w dolnej części margli w postaci konkrecyj i gruzełek, które powstały przez fosfatyzację przeważnie gąbek i innych szczątków organicznych ; konkrecje stanowią około 37 % całego pokładu, miąższość którego waha się w granicach około 25 cm Niżej o 1,5 m pod tym głównym pokładem znajduje się na obszarze Niezwisk drugi pokład piasków miąższości 1,20 m , zawierający drobne gruzełki fosforytów w ilości tylko 13 % . na innych polach fosforytonośnych np. Niżniowskich /Niżniów - Kutyska/ złoże stanowią tylko pokłady piasku, a konkrecje są przeważnie w postaci piasku /ziarna kwarcu, ułamki krzemieni/ scementowanego substancją fosforową. Konkrecje warstwy górnej w Niezwiskach zawierają około 25 % P_2O_5 /54 % trójwapniowego fosforanu/ , a konkrecje dolnej warstwy około 20 % P_2O_5 /43 % trójwapniowego fosforanu/.

Zawartość P_2O_5 w całym urobku /surowcu/górnego pokładu wynosi 9,2 % /$Ca_3/PO_4/_2$ - 20,1 % , a w dolnym - 2,6 % /w postaci trójwapniowego fosforanu 5,6 % /. 1 m^2 górnego pokładu wydaje od 375 - 468 kg surowego urobku, czyli 173 kg konkrecyj /na 1 tonę urobku 370 kg/. Jeden metr kwadratowy dolnego pokładu wydaje 1.867 kg urobku, bo miąższość pokładu jest 122 cm, a w konkrecjach stanowi to 142 kg /na 1 tonę 130 kg/./Kontkiewicz,in Tokarski , l.c. str. 99 - 100/.

Wydajność konkrecyj fosforytów Niżniowskich wynosi na

1/ T. Tokarski, Zagadnienie fosforytów Niezwiskich. Kosmos. L.VI. I - II. 1931.

1 m^2 pokładu - 180 kg ; a zawartość P_2O_5 w konkrecjach nie przekracza 17 %/trójwapniowego fosforanu 37 %/. /Morawiecki, Badania warstw fosforytonośnych w powiecie Tłomackim i Horodeńskim. Wydawn.Muzeum Przem. i Handl. Warszawa, 1929. str. 64/.

Wszyscy badacze są zgodni z tem, że fosforyty występują w utworach cenomanu na znacznej przestrzeni /do 450 km^2/,lecz stopień ich zgęszczenia na polach dokładniej zbadanych ulega większym wahaniom, i liczby wydajności fosforytów na 1 m^2 pokładu, podawane przez różnych autorów dla tych samych odcinków,są bardzo niezgodne. Tak dla odcinka Niezwisk, zbadanego przez szereg sztolni, wydajność konkrecyj na 1 m^2 waha się od 173 kg do 120 kg, więc jest nawet nieco większa od wydajności pól Naddniestrzańskich w granicach Rosji. W r. 1933 [1] podano liczbę zapasów fosforytów we wszystkich pokładach fosforytonośnych na obszarze naddniestrzańskim wynoszącą 60,000.000 ton ; liczba ta jest prawdopodobna, lecz wbrew opinji autora nie można jej uważać jako odpowiadającą ilości fosforytów, mających znaczenie praktyczne. Takie znaczenie może mieć część obszaru Niezwisk , dla której stosunkowo dokładnie określono na 8 km^2 zapas około 3.358.000 ton fosforytów i na 30 km^2 zapas prawdopodobny około 12,6 miljonów ton. /Kontkiewicz, l.c. str. 100/.

Fosforyty naddniestrzańskie zawierają jako zwykłą składową część $CaCO_3$; w fosforytach Niezwiskich ilość $CaCO_3$ wynosi około 20 %, w Niżniowsko-Kutyskich około 10 %, a w Buczackich nawet do 50 %. Ilość tlenków żelaza i glinu zwykle wynosi od 1,6 % do 2,3 %.

Po pierwszych badaniach fosforytów Niezwiskich było zupełnie jasnem, że dla praktycznego ich wykorzystania koniecznem jest wzbogacenie urobku dla oddzielenia konkrecyj od spoiwa przy jednoczesnem wykorzystaniu i tej nieznacznej ilości substancji fosforytowej, jako znajduje się w samem spoiwie surowego urobku. Spoiwo urobku zawiera,według analiz Tokarskiego,w marglach Niezwisk 2,4 % , Horodenki - 3,1o %, Buczaczu - 4,8 %. Sposoby wzbogacenia urobku gruzełkowatych fosforytów zostały dawno już

1/ M o r a w i e c k i, Posiedz. Naukowe Państwowego Inst. Geol. N. 35, 1933. str. 9.

opracowane we Francji i Belgji [1] i były stosowane również w Rosji po wojnie Prymitywne urządzenia, zastosowane w Niezwiskach w r. 1930 [2], dały dobre wyniki, bo wydajność kwasu fosforowego wynosiła do 68 % jego zawartości w nadawie.

Gorzej przedstawia się sprawa z chemicznemi własnościami naszych koncentratów fosforytów, które przy zawartości $Ca_3P_2O_8$ - 55,89 % i 54,55 % nadają się do fabrykacji tylko nisko procentowego superfosfatu /14 % P_2O_5 , 36,5 % trójwapniowego fosforanu/ [3]; koniecznem jest szukanie innych sposobów dla ich korzystnego zużycia, np, łączenie z azotem /nitrofos/ lub w postaci mączki, jak to starają się stosować również w Rosji.

Dyskusję nad porównaniem naszych złóż ze złożami afrykańskiemi i amerykańskiemi lub nad określeniem podziemnych zapasów kwasu fosforowego na podstawie chemicznych analiz, profilów, wielkości obszarów i grubości warstw fosforowych /Tokarski, l.c. str. 180 - 181/ należy uważać za jałową /Tokarski, l.c. str. 204-208, Morawiecki, l.c str. 9 - 10/; nie można nie dziwić się, że dopiero w r. 1933 drugi z rzeczoznawców naszych fosforytowych złóż musiał przyznać się, że "nie zdawanie sobie sprawy z tej podstawowej różnicy /złoża afrykańskie i amerykańskie są zwięzłymi pokładami zawierającemi fosforan wapnia w drobnych gruzełkach rozmieszczonych mniej więcej równomiernie w pokładzie i w spoiwie ; złoża polskie i rosyjskie - są pokładami, zawierającemi fosforan wapnia tylko w konkrecjach o spoiwie z bardzo niską zawartością substancji fosforytowej/, jeśli chodzi o określenie przemysłowych wartości złóż krajowych, doprowadziło do zastosowanie niewłaściwej metody ich szacowania." [4] Właściwa metoda

---

1/ P. R u b e r t, Traité pratique de l'enrichessement des phosphates. Paris, 1896.

2/ T o k a r s k i, l.c. str. 101 - 116, 134 - 135.

3/ T o k a r s k i, l.c str. 117 - 118.

4/ M o r a w i e c k i, Posiedzenia Naukowe Państw. Inst Geol. Nr. 35, 1933. str. 8.

była zastosowana dopiero przez inżyniera górn Kontkiewicza którą należało zastosować jeszcze w r. 1923.

Określenie, na podstawie geologicznych odkrywek, kubatury warstwy fosforowej w Niezwiskach na 3.645.000 wagonów /Nowak/, lub obliczenie [1] ilości koncentratów, jakie możnaby otrzymać ze wszystkich pól na mniej więcej 60.000.000 ton, nie może stanowić w żadnym wypadku podstawy do szacowania ilości fosforytów, nadających się do eksploatacji.

-- . --

Badanie fosforytów na Podolu rosyjskiem pokazało /Czyrwiński, W., l.c. str. 22 /, że pośród nich są fosforyty pierwotne "nieprzekrystalizowane", odpowiadające składem chemicznym apatytowi fluorowemu, i fosforyty przekrystalizowane o składzie "podolitu" $3Ca_3/PO_4/_2.CaCO_3$ /fosforyty przeważnie w północnej części obszaru wzdłuż rzeki Uszycy /. Fosforyty rosyjskiego Podola znajdują się w marglistej facji cenomanu, pokrywającej bezpośrednio utwory syluru, z których pochodzi główna masa fosforytów cenomanu W granicach Polski na zachód od rosyjskiego Podola warstwy cenomanu pokrywają bezpośrednio albo warstwy dewonu i jury /Niezwiska/, albo tylko warstwy jurajskie /Niźniów/. Fosforyty nie są tylko wtórnemi na innem łożysku, jak na rosyjskiem Podolu, lecz utworem syngenetycznym w okruchowych osadach transgresji morza cenomańskiego. Brzegi lądu od strony południowo-zachodniej nie były tak pomyślne dla utworzenia szerokich lagun, jak w morzu eoceńskim północnej Afryki, i nagromadzenie substancji fosfatowej było nikłe, lecz dostateczne dla sfosfatyzowania szczątków organicznych /gąbki, kości, zęby/ w fazie diagenezy osadów i utworzenia drobnych konkrecyj piaszczystych o spoiwie składającem się z fosforanu wapnia. Według badań Tokarskiego /l.c. str. 196 - 200 /, fosforowa substancja z fosforytów Niezwiskich ma budowę przeważnie krystaliczną o składzie chemicznym , zawierającym drobinę apatytową. Pierwotną substancją mogła być grupa bezpostaciowego

---

1/ M o r a w i e c k i, l.c. str. 9.

kolofanitu /dalitu, podolitu/ w różnej mieszaninie. Stopniowe przechodzenie tej substancji w stan krystaliczny , w czasie diagenezy osadu ,jest związane według Tokarskiego z "apatytyzacją" fosforowej substancji przez dołączenie drobiny apatytowej. Według Czyrwińskiego, pierwotne sylurskie apatytowe fosforyty są słabo skrystalizowane, natomiast cenomanskie wtórne, przekrystalizowane nie zawierają drobiny apatytowej i można byłoby powiedzieć, że wtórne fosforyty uległy "dezapatytyzacji"

R a c h ó w

Rachów nad Wisłą znajduje się na południowej krawędzi negatywnego elementu, wymienionego na samym początku rozdziału ; okolice Rachowa stanowią część płyty Lubelskiej, a głęboko sięgająca tu denudacja wyłoniła z pod panujących naokół osadów turońskich utwory cenomanu, albu i górnej jury [1/] .Te utwory występują w asymetrycznej antyklinie z łagodnem skrzydłem północno-wschodniem i stromem południowo-zachodniem ,ograniczonem uskokami od t.zw. neochrobackiego zapadliska. Oś antykliny wznosi się ku NW i zanurza się ku SE. Antyklina Rachowska jest przedłużeniem brzeżnej antykliny, która stanowi krawędź płyty Lubelskiej, wznoszącej się ponad zapadliskiem neochrobackiem na przedstrzeni od Rachowa po Lwów.

Warstwy fosforytonośne występują na dwóch poziomach : cenomańskim - w piaszczystym marglu z drobnemi konkrecjami fosforytów /miąższość warstwy wynosi 30 cm/ i albskim /wrakon- poziom pomiędzy albem i cenomanem/ - w piaskach marglistych z większymi konkrecjami /miąższość warstwy wynosi około 75 cm/. Głównym poziomem są te dolne piaski ; więc bynajmniej nie są one"cienką warstewką" , jak kwalifikuje ten pokład jeden z rze-

---

1/ S a m s o n o w i c z , Szkic geologiczny okolic Rachowa. Sprawozdanie Państw. Inst. Geol. III. 1 - 2, 1925.

S a m s o n o w i c z, O złożu fosforytów w Rachowie nad Wisłą. Przegl. Górn.Hutn., 1924, Nr. 12.

czoznawców fosforytowych [1]

Piaski fosforytowe są margliste, glaukonitowe i przepełnione konkrecjami piaszczysto-fosforanowemi o kształtach nieprawidłowych /rogulce/ i wymiarach wahających się od ziarna grochu do wielkości pięści. Liczne skamieniałości są również sfosfatyzowane ; skorupki wapienne /małży, ramienionogów/ są często zresorbowane /według Samsonowicza/. Miąższość piasków zmienia się od 40 - 45 cm do 75 cm. Zawartość P_2O_5 w konkrecjach wynosi od 18 % do 20 %, a dla całego pokładu - 9 % Procentowy stosunek konkrecyj w pokładzie wynosi około 49 %. Samsonowicz obliczał na obszarze 2,3 km^2 zasoby złoża na 1.443.000 ton konkrecyj

W r. 1924 rozpoczęto eksploatację złoża sposobem odkrywkowym na obydwóch skrzydłach antykliny i do r. 1932 wydobyto z niewielkiego pola /około 0,5 km^2/ ponad 100.000 ton fosforytów, zużytych na superfosfaty jako domieszka do zagranicznych wysoko procentowych fosforytów , a częściowo w postaci mączki i na nitrofos. Fosforyty otrzymywane na kopalniach Rachowskich zawierają P_2O_5 od 16,4 % do 19,7 % ,średnio 17,75 % /trójwapniowego fosforanu 38,7 %/, $CaCO_3$ - 5,6 %, tlenków żelaza i glinu 1,1 % - 4,4 %, fluorku i chlorku wapnia ponad 4 %.

W czasie gdy rzeczoznawcy fosforytowi spierali się pomiędzy sobą o wartości różnych odcinków złóż naddniestrzańskich , prywatna inicjatywa zdążyła wykorzystać lepsze geograficzne warunki Rachowskich złóż.

Różne konferencje w sprawie złóż naddniestrzańskich miały jako wynik wydatek ponad 300.000 zł na badanie tych złóż od r. 1927 do r. 1930 ; za ten okres ze złoża Rachowskiego sprzedano fosforyty , których wartość odpowiada conajmniej tej samej kwocie.

Praktyka wykazała, że 1 m^2 pokładu w złożu Rachowskiem zawiera 430 kg konkrecyj, które stanowią 49 % urobku Dla oddzielania fosforytów od płonego spoiwa z części pól eksploato-

---

1/ M o r a w i e c k i, Fosforyty Rachowskie. Naukowe Posiedz. Inst. Geol. N. 34 , 1932, str. 5.

wanych odkrywkowo, dostatecznem jest trójkrotne przesiewanie na sitach ; produkt otrzymywany wynosi 47 % całego urobku, z małą domieszką substancyj nieużytycznych. Płókanie urobku daje wyniki nieco lepsze, 47,4 %, czyli wydajność stanowi 96,6 %

Dla większego pola wskutek nierównomiernego rozmieszczenia konkrecyj w piaskach wydajność na 1 m^2 wynosi od 313 - 491 kg /średnio 401 kg/ , więc w każdym razie jest większa, niż dla obszaru nad Dniestrem.

Jeżeli przyjąć na podstawie robót poszukiwawczych inż. górn. Kontkiewicza na przestrzeni 8 km^2 Niezwisk zapas konkrecyj na 3.358.000 ton, wydajność na ha z dwóch pokładów wynosi 4.200 ton. Na podstawie eksploatacji w Rachowie wydajność na ha z jednego pokładu wynosi 4.172 ton. Fosforyty Rachowskie według rzeczoznawców są uboższe w P_2O_5 , lecz zawierają czterokrotnie mniej $CaCO_3$, i dla praktycznego zużycia w postaci mączki mają tę samą wartość, a dla zużycia na superfosfaty mają mniej ujemnych cech. Co do zawartości P_2O_5 , to i dla terenu Niezwisk jedni rzeczoznawcy /Tokarski/ operują liczbą 25 % /54 % $Ca_3P_2O_8$/, a drudzy /Morawiecki/ - liczbą 18 % , przyczem wszyscy podają dla Rachowa liczbę 16,5 % zapominając, że praktyka już dała dla Rachowskich fosforytów liczby 17,1 % - 18,6 % , które są poczywiście mniejsze od liczb uzyskanych laboratoryjnie 18 - 20 %. Po wyczerpaniu w Rachowie pól, nadających się do odbudowy odkrywkowej , koniecznem będzie przejść na roboty podziemne.

Narazie jest zbadany teren 2,25 km^2 z zapasem około 1.000.000 ton fosforytów /według Morawieckiego 971 000 ton / ; według tego samego autora dla eksploatacji podziemnej nadaje się około 5 km^2 /4,953 km^2/ z zapasem około 2.137.000 ton fosforytów.

Dobrze się stało, że specjalne badania z ramienia konferencyj fosforytowych ominęły Rachów i mamy przynajmniej dla tego złoża dane, oparte na praktyce, a nie na polemicznych starciach, jak dla obszaru nad Dniestrem.

—.—

Co do samej substancji fosforytowej w złożu Rachowskiem, to tak, jak i gdzieindziej, składa się ona z formy bezpostaciowej w konkrecjach piaszczystych i formy krystalicznej w sfosfatyzowanych szczątkach organicznych

Obecność fosforytów była stwierdzona poza opisanemi obszarami około Kazimierza nad Wisłą i była znana już oddawna około Grodna /badania Gedrojcia i innych/. Stwierdzono też obecność fosforytów w utworach kambryjskich około Sandomierza /Prof R.Kozłowski/.

Sprawa fosforytów w Rosji i w Polsce, jako w krajach rolniczych, jest bardzo poważną ; głosu decydującego co do sposobów zużycia fosforytów należy oczekiwać od specjalistów rolników, co zaś do roli górnictwa w tej sprawie, to do dnia dzisiejszego rola jego pozostała niedocenioną - w Rosji z powodu nadmiernego przeceniania samych zapasów, obliczanych bez elementarnych podstaw znajomości odbudowy i wzbogacania złóż surowców fosforytowych, a w Polsce z powodu ciągłych dyskusyj nad oceną poszczególnych odcinków obszaru nad Dniestrem, operując często nie tyle faktami, ile "metodą dialektyczną", jak gdyby wypożyczoną od naszych wschodnich sąsiadów. W naukowych rozprawach użyto takich wyrażeń, że złoża Niezwiskie są w Polsce "bez konkurecji" pod względem zawartości P_2O_5 /Tokarski, l.c. str. 28/. Życie natomiast dowiodło, że na złożu Rachowskiem powstał przemysł o skali skromnej, a złoża Niżniowsko-Kutyskie , znajdujące się w 5 - 7 km od koleji żelaznej rzekomo "najbogatsze i dostępne eksploatacji warstwy", na których w r. 1926 był "zaczątek na szerszą skalę zakrojonej kopalni" [1], leżą odłogiem /Sprawa polskich fosforytów od samego początku, t.j. od r. 1923 ,była pełna zabiegów skierowania uwagi czynników państwowych na te lub inne odcinki złóż nad Dniestrem w celu uzyskania od Rządu odpowiednich funduszów na rozbudowę [2] tych złóż, lub przynajmniej na ich zbadanie,

---

1/ M o r a w i e c k i , Archiwum Mineralogiczne, III, 1927, str. 86.
2/ T o k a r s k i, l.c., str. 21.

co wymagało nawet specjalnych wyjazdów rzeczoznawców do Afryki i Francji, chociaż byłoby bliżej dostać się do obszarów nad rzeką Uszycą, aby poznać w jaki sposób Rosjanie kontynuują tam eksploatację fosforytów w ilości ponad 20.000 ton rocznie

Zapotrzebowanie dotychczasowe w Polsce na superfosfaty wyraża się w ilości około 250.000 ton rocznie 1/, czyli w fosforytach przywożonych wysokoprocentowych w ilości około 100.000 ton. x/ Takich fosforytów w Polsce do dziś nie znamy, lecz i nasze nisko-procentowe fosforyty mogą mieć znaczenie przemysłowe o ile nie będziemy stawiać sobie zadań niewykonalnych ze względu na przyrodzone właściwości naszych fosforytów, a wydajność kopalń projektować odpowiednio do charakteru urobku i zawartości w nim fosforytu, a nie w celu pokrycia całego zapotrzebowania fosforytów z jednego wielkiego obszaru. Złoża znane w Polsce nie nadają się do eksploatacji na wielką skalę, jak złoża w Tunisie, lub w Maroko ; aby przekonać się o tem, niepotrzebnie stracono 10 lat czasu i sporo środków, które można było użyć z większą korzyścią dla kraju, co oczywistem było dla specjalistów górników już po pierwszych próbach eksploatacji w Niezwiskach i Niżniowie.

x/ /Patrz str. 10 /.

1/ St. Czarnocki, Objaśnienie do mapy bogactw kopalnych Polski. Państw. Inst. Geol. 1931, str. 91.

ZŁOŻA GUANA [1].

Nazwa guano pochodzi od peruańskiego słowa huanu /gnój/, z którego powstało niszpańskie"guano".

Złoża guana znajdują się na całym szeregu małych wysp wzdłuż wybrzeży Peru i częściowo Chile, na przestrzeni od 2° do 21° południowej szerokości ; największe złoża są na granitowych wyspach Chincnas w odległości 2,5 mil od brzegu lądu.Masa guano jest złożona z różnych odpadków ptaków, jak ich ekskrementy, pióra, kości i same ciała z domieszką, w niewielkiej ilości, takich samych odpadków innych morskich zwierząt, jak foki. W skład chemiczny guana wchodzą azotowe substancje, kwas fosforowy, kwasy organiczne, jak moczowy, tłuszczowe i siarkowe , związane z wapieniem, magnezem, ammonem i potasem. Pelikany , flamingi, pingwiny, mewy i inne drobniejsze ptaki gnieżdżą się na tych wyspach w olbrzymiej ilości i niezmiernie gęsto. Według niektórych podróżników na małej wysepce gnieździ się czasem do 2,5 miljonów ptaków. Wbrew opinji Humboldta o bardzo wolnem nagromadzeniu guano /w ciągu 300 lat powstaje warstwa około 1 cm/, stwierdzono, że każdy ptak w okresie 2,5 miesięcy wylęgu pozostawia od 25 - 50 funtów guano. Ryby i inne zwierzęta morskie wchłaniają w siebie fosfat, wynoszony w morze przez wody lądowe i asymilowany z wody morskiej przez drobne organizmy, stanowiące pokarm większych, jak ryby. Ptaki wodne wagi 6 funtów pożerają dziennie od 8 - 10 funtów ryb, i znaczna część fosfatu z tego pokarmu koncentruje się nanowo w guanie, które jest tylko jednem z wielu ogniw obrotu fosforu. Miąższość guana zależy od wielkości wyspy, charakteru jej powierzchni i ilości ptactwa.Są wypadki, gdzie grubość warstw guana wynosi do 100 stóp /30 m/ i oczywiście takie nagromadzenia wymagają już czasu geologicznego.

1/ E. H e i d e n, Lehrbuch der Düngerlehre.Hannover 1887.
Otto S t u t z e r, Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze. Berlin .1932.

Na powierzchni guano ma budowę prążkowatą, a głębiej warstwy jego są zbite o ciemnem zabarwieniu. Popiół guana, zawierający fosforan wapnia, węglan wapnia i alkaljów, jest zawsze czysto białej barwy, i z tej własności korzystają dla odróżnienia falsyfikatów guana, bo w handlu zdarzają się i takie wypadki. Guano peruańskie zawiera kwasu fosforowego 15 - 16 % /27,o % trójwapniowego fosforanu/, substancyj azotowych do 31,49% /N - 10,9 %/, potasu do 2,28 %. Wysokie własności nawozowe guana polegają właśnie na łatwej przyswajalności przez rośliny związków fosforowych i azotowych zawartych w niem.

Warstwy guana są czasem zmieszane z odłamkami skał podłoża lub skał otaczających. W dolnych warstwach skupia się więcej soli alkaljów i ziem alkalicznych, tworzących skorupowate konkrecje. Miejscami warstwy guana są przewarstwione ławicami piasku i żwiru, jako śladami ponownego pokrycia wysp wodami morza, lub działalności wiatru. Guano Peru powstało w suchych klimatycznych warunkach , w których masa jego prędko traci wilgoć i dłużej może zachowywać się /wilgoci 14,81%/. Wilgotne klimatyczne warunki prędzej prowadzą do rozkładu guana i wyługowania substancyj azotowych. Guano peruańskie nazywa się "rozpuszczalne" /soluble/ w odróżnieniu od guana na wyspach Zachodnich Indyj i innych, które nazywają "wyługowanem" /leached/.

Guano peruańskie zachowało prawie w całości swoje rozpuszczalne składniki, a guano na innych wyspach jest wyługowane i przetworzone w masę proszkowatą lub zbitą skałę, które są właściwie fosforytem.

Do Europy guano pierwszy raz zostało sprowadzone przez Humboldta /r. 1804/ ; pierwsze doświadczenie rolnicze wykonano w latach od 1824, chociaż rolnicze właściwości guana były znane już Inkasom w Ameryce Południowej i Arabom w Azji. Początek eksploatacji guana na wyspach Peru datuje się od r. 1840, a do r. 1872 wielkie złoża na wyspach Chinchas były już wyczerpane i rozpoczęto eksploatację na innych wyspach. W r. 1857 ilość ptactwa gwałtownie spadła po wielkiej epidemji, która miała miejsce w tym roku.

Warstwy guana zawsze można urabiać kilofem i łopatą, a teraz na niektórych wyspach stosują mechaniczne łopaty. Guano

wsypuje się do worków i dostarcza na rynek w stanie surowym, a częściowo po chemicznej przeróbce. W najlepszych latach przed wojną produkcja guana wynosiła około 136 - 139 tysięcy ton /po cenie 237 marek za tonę w Niemczech/ ; obecnie eksport bardzo zmalał.

Z innych krajów tylko na wyspach około brzegów Południowej Afryki istnieje przemysł guana o produkcji dochodzącej do 10.000 ton rocznie ; handel jest regulowany przez Rząd Związkowy Południowej Afryki ; cena wynosiła w r. 1928 7 Ł za tonę /7 Ł - 7 funtów szterlingów/.

ZŁOŻA FOSFORYTÓW WYSPOWYCH, CZĘŚCIOWO GUANO-FOSFATÓW [1].

Złoża guano są najlepszym przykładem organicznej genezy kwasu fosforowego na lądach /subaeralnie/. Istnieją wyraźne przejściowe formy pomiędzy rozpuszczalnem guano i wyługowanem guano, które jest fosforytem. Do takich fosforytów należą niektóre złoża wyspowe.

Indje Zachodnie.

Na wielu wyspach grupy Małych Antylli w morzu Karaibskiem, jak - Sombrero, St. Martin, Barbuda, Redonda, Los Roques, Bonaire, Curaçao, Aruba, Navassa, znajdują się złoża fosforytów, których źródło fosforu może pochodzić tylko z organicznych subaeralnych utworów.

Na wyspie Sombrero fosforyty występują na wapieniach koralowych z okresu czwartorzędowego pod zachowanemi jeszcze nagromadzeniami guana . Fosforyty białe zbite, lub oolitowe powstały przez metasomatozę wapieni ; w szczelinach wapieni wraz z muszlami różnych żyjących form mięczaków fosforyt tworzy skorupy o formie naciekowej. Fosforyty zabarwione czerwo-

---

1/ Les réserves mondiales en phosphates. Congr.Géol.Intern. Madrid 1928.

no zawierają domieszkę tufu palagonitowego. Fosforyty powstały częściowo przez wietrzenie guana i wapieni podobnie jak rudy bobowe. Zawartość trójwapniowego fosforanu przeciętnie wynosi 75 %.

Na koralowych wyspach San Martin i Barbuda fosfaty są tego samego charakteru ; na wyspie Barbuda guano było nagromadzone w pieczarach przez nietoperze.

Na wyspie Redonda fosforyt cementuje odłamki bazaltu i zawiera nie trójwapniowy fosforan, lecz wodziany fosforowe glinu i żelaza. Takiego fosforytu nie można używać do przeróbki na superfosfaty, a tylko na preparaty ałunowe, przyczem fosfaty pozostają w odpadkach.

Na wyspach Bonaire, Aruba, Curaçao i Navassa niema nagromadzeń guana, a fosforyty często o budowie oolitowej, lub w formie ciemnych rogulców, konkrecyj, naskorupień w wapieniach przedstawiają wszystkie przejściowe formy do koralowego wapienia najmłodszych skał podwodnych. Fosforyty występują często w postaci szkieletu utworzonego z koralowego wapienia, zapełnionego substancją fosforytową wraz ze szczątkami muszli, kości ryb i jaszczurek, zębow rekinów ; jest rzeczą możliwą, że źródłem fosforu mogły być również odpadki organiczne w lagunach w środowisku wodnem.

Wyspy na oceanach: Indyjskim i Spokojnym.

Te wyspy koralowe z występowaniami na nich złóż fosforytów, w przeciwieństwie do wysp Zachodnich Indyj i brzegów Peru, leżą samotnie daleko od lądu i większych wysp, za wyjątkiem tylko wyspy Christmas. Jedni autorowie uważają to za warunek pomyślny dla zagnieżdżenia się ptactwa na tych wyspach, chociaż właśnie wszystkie znane wyspy z złożami guana znajdują się blisko brzegów lądów, a wyspy oceaniczne bynajmniej nie są dziś miejscem nagromadzenia ptaków, co jak to przypuszczają, było powodem utworzenia się fosforytowej substancji. Wszystkie wyspy

oceaniczne uległy pewnemu wypiętrzeniu w czasie długich okresów począwszy od pliocenu ; wapienie koralowe będące podstawą wysp, były wyniesione ze sfery abrazyjnej działalności fal morskich , a wypiętrzenie posuwało się miejscami, jak około wyspy Makatea /w grupie wysp Towarzyskich/, w trzech fazach, z których każda pozostawiła swe ślady na skalistych brzegach . Złoża fosforytów znajdują się zwykle na środkowej przestrzeni najwięcej wypię - trzonej /od 20 - 100 m n.p. morza/ takich wysp, często zachowującej formy płaskowzgórza ze śladami starej laguny, otoczonej stopniowo narastającemi pierścieniowemi rafami korali. Złoża fosforytu leżą w zapadliskach i na nierównej powierzchni koralowych wapieni, poprzecinanych głębokimi brózdami,umożliwiającemi bardzo skuteczną cyrkulację wody, która występuje dzięki licznym zmineralizowanym źródłom u podnóża koralowych skał.Zewnętrzny widok fosforytów jest bardzo rozmaity, często występują one w postaci piasków i żwiru. Zawartość P_2O_5 wynosi zwykle 35% do 40 %, przeciętnie 38 % /83 % trójwapniowego fosforanu/ ;tlenków glinu i żelaza jest mniej niż 2 %. Od r. 1907 do r. 1912 sama tylko wyspa Bożego Narodzenia /Christmas/ i wyspa Ocean /Ocean Island/ dały 600,000 ton fosforytów najwyższego gatunku.

Na wyspie Bożego Narodzenia /190 mil na SW od Jawy/ wapienie pokrywają bazalty i trachity i są przewarstwione produktami podwodnych wulkanicznych wybuchów. Górne poziomy wapieni należą do miocenu i są koralowemi, częściowo zdolomityzowanemi rafami i wapieniami okruchowemi powstałemi dzięki przetarciu tychże raf. Na wypiętrzonej, w postaci płaskowzgórza, powierzchni wapieni leżą konkrecje fosforytowe, miejscami jako warstwa o miąższości dochodzącej do 3 m. Konkrecje są bardzo twarde /do 6 - 7 stopni skali Mohsa/ , barwy brunatnej, z niewielką tylko domieszką szczątków otwornic. Poszczególne odłamki fosforytów są otoczone koncentrycznemi skorupami fosfatowej przeźro - czystej substancji żółto zabarwionej. Pod działaniem kwasu fosforowego na tuf palagonitowy powstają fosforany glinu i żelaza.

Za źródło fosforu uważają przypuszczalne nagromadzenia guana w okresie poprzedniego suchego klimatu. Obecność otwornic w fosforytowych konkrecjach przeczy takiemu tłumaczeniu i prawdopodobniejszem jest powstanie tych złóż na skutek pierwotnego

subakwalnego rozkładu fosforanu i późniejszej jego koncentracji przez działalność wody podziemnej.

Złoża tej wyspy /angielskiej/ dawały w pierwszych latach eksploatacji /r. 1907/ do 300.000 ton, a następnie przeszło 100,000 ton rocznie /r.1930 - 121.858 ton/.

W południowej części oceanu Spokojnego więcej jest wysp ze złożami fosforytów. Głównemi są : wyspa Nauru inaczej Pleasant island /archipelag Marshall'a/ i wyspa Ocean /grupa Gilberta/. Obie wyspy są otoczone płaskiemi brzeżnemi rafami ; na Nauru jest zachowana stara środkowa, lecz ekscentryczna laguna,leżąca częściowo ponad poziomem dzisiejszego morza. Złoża fosforytu znajdują się na koralowych wapieniach pomiędzy laguną i brzegiem morza na starych brzeżnych rafach, sterczących do 30 m nad poziom morza. Wapienie są zdolomityzowane i powierzchnia ich jest pokryta słupami i ścianami, jak powierzchnia krasowa ; w zagłębieniach pomiędzy temi ścianami znajdują się złoża fosforytu ; miąższość nagromadzeń fosforytów wynosi na wyspie Nauru do 12 m, a na wyspie Ocean do 22 m. Górne partje złóż są luźne, a głębiej przechodzą one w twardą fosfatową skałę,wymagającą zastosowania materjałów wybuchowych. Fosforyty odróżniają się od wapieni brunatną barwą i zupełnie nie reagują na kwas solny. Przedmiotem odbudowy są produkty przeróbki sfosfatyzowanych skał przez fale morza i nagromadzenia fosforytów w jamach i wgłębieniach na nierównej powierzchnia wapieni.Fosforyty mają twardość 4,5 stopnia Mohsa , a koralowe wapienie 2,5 - 3,5 ; ciężar gatunkowy fosforytu wynosi 2,9 - 3,0 , wapieni - 2,5 - 2,7 ; miała tu przeto miejsce naturalna klasyfikacja produktów degradacji i abrazji. Niektóre z takich wtórnych złóż zachowały się w luźnym stanie, inne są scementowane fosforytową substancją młodszej generacji. We wtórnych złożach fosforyty mają doskonałą oolitową budowę wskutek strącenia fosfatowej substancji około otoczonych drobnych szczątków jeżowców ,otwornic i innych morskich organizmów. Na wyższych częściach wysp występują też okruchowe złoża, powstałe przez mechaniczne zburzenie takich wtórnych złóż.

Fosforyty na obydwóch wyspach zawierają przeciętnie

P_2O_5 - 39,7 % /86,86 % trójwapniowego fosforanu/. Odbudowa odkrywkowa jest nader prosta, natomiast trudnem jest ładowanie okrętów pośród płaskich raf koralowych.

Zapasy szacowano początkowo na 42.000.000 ton, a obecnie na wyspie Nauru - na 90.000.000 ton , a na wyspie Ocean - 50.000.000 ton. Roczna produkcja w latach 1925 - 1928 wynosiła zgórą pół miljona ton /r. 1930 - 512.265 ton/.

Na wyspie Angaur /grupa Palau/ złoża fosforytu są podobne do złóż wyżej opisanych ; głównie są to oolitowe piaski i bardziej ilaste fosforyty. Piaski są drobno-ziarniste, o wielkości ziarna pieprzu lub główki szpilki, wykazują doskonałą oolitową, lub skorupową budowę. Ilasty fosforyt powstał prawdopodobnie przez mechaniczną przeróbkę piasków ; bez analizy nie sposób jest odróżnić fosforytowe piaski i iły od zwykłych piasków i glin. Ilaste fosforyty zawierają P_2O_5 38 % - 41 % /przeciętnie 86,76 % $Ca_3/PO_4/_2$ /, a piaski są uboższe o 1 - 2 % . Miąższość warstw fosforytowych dochodzi do 2 m, a zapas ich szacowano na 3.000.000 ton. Produkcja po wojnie /wyspa była niemiecką, obecnie jest japońska/ wynosiła zgórą 60.000 ton rocznie.

Na wyspach Huon, Baker, Howland, Jarvis, Enderbury są znane rzeczywiście ślady guana, pozostawione przez pelikany; złoża fosforytów znajdują się około starych lagun w środkowej części każdej z wysp. Fosforyty te wyróżniają się dzięki zawartości w nich organicznych substancyj /od 6,80 % - 19,90 %/, a zwykle również i gipsu.

Na wyspie Malden fosforyty wydobywano nawet z zabłotniomej wyschłej środkowej laguny , z dna której wydziela się H_2S , powstający przez reakcję organicznych substancyj na gips.

Na wyspie Makatea fosforyty uwarstwione występują, na miejscu starej laguny, wyniesionej dziś do wysokości 35 m n. p. morza. Fosforyty leżą bezpośrednio na wygryzionej i zerodowanej powierzchni koralowego wapienia słabo sfosfatyzowanego ; tworzą one luźne skupienia otoczaków i konkrecyj z cienkiemi warstwami drobno-ziarnistego fosforytu. Takie skupienia o miąższości 1,5 - 2 m zajmują zagłębienia pomiędzy ścianami zdolomityzowanego wapienia, tak, jak na wyspach Nauru i Ocean.

Zapasy szacowano na 10 miljnów ton na powierzchni 4 km^2. W roku 1929 produkcja wynosiła 242.900 ton, w r. 1930 - 170.075 ton.

Fosforyty powstały w okresie, kiedy wyspa była już znacznie wyniesiona do góry, lecz laguna środkowa była jeszcze zachowana. Około laguny gnieździło się ptactwo, które pozostawiało materjał dla utworzenia się fosforytów ; najgłębsze części laguny, dziś suchej, nie zawierają fosforytów, które występują zawsze nieco wyżej.

Obecność współczesnego guana na niektórych wyspach jest argumentem przemawiającym na korzyść teorji pochodzenia fosforytów z nagromadzeń starszego guana na rafach i około laguny wysp typu atolowego. Fosfat skupiony pierwotnie na powierzchni raf przechodził z biegiem czasu do roztworu i fosfatyzował wapienie koralowe, powodując w nich również utworzenie się większych skupień. Wraz z wyniesieniem wysp ponad poziom morza , wody podziemne wyługowały węglan wapnia i substancja fosfatowa nagromadzała się w postaci konkrecyj, piasków i oolitów.

Teorja takiej genezy guano-fosfatu nie jest jednak zupełnie przekonywującą we wszystkich wypadkach. Zwykły wapień koralowych raf zawiera kwasu fosforowego od 0,25 % - 0,80 % ; w górnych częściach i około raf wapienie wysp koralowych są podobne do kredowej sfosfatyzowanej skały, o czem świadczy np. obecność otwornic w niektórych konkrecjach fosforytowych , również szczątki jeżowców i innych organizmów w oolitowych fosforytach. Koncentracja substancji fosforytowej ze skał pierwotnie ubogich w fosfor następowała w miarę wynurzania się wyspy ponad poziom morza.

Jest rzeczą możliwą, że dla złóż największych, jak na wyspach Nauru i Ocean miały miejsce oba sposoby powstawania fosforytowej substancji - subaeralny z guana i subakwalny morski, jak w zwykłych morskich osadach.

Złoża fosforytów na wyspach Nauru i Ocean są bardzo podobne do złóż twardych i miękkich fosforytów Florydy, chociaż to podobieństwo może być wynikiem końcowej fazy genezy złóż, a nie rezultatem podobieństwa pochodzenia pierwotnej substancji fosfatowej.

W r. 1930 produkcja fosforytów wyspowych wynosiła przeszło 800.000 ton materjału najwyższego gatunku.

—.—

Światowa produkcja fosforytów wynosiła w r.1900 - 3.144 513 ton , w r. 1913 - 7.230.339 ton, spadła ona w latach wielkiej wojny : w r. 1919 do 4.152.984 ton , a w r. 1930 - osiągnęła 11.800.000 ton , przyczem połowa tej produkcji pochodzi z Północnej Afryki , a Stany Zjednoczone produkują 36,5 % ; pozostałe 14 % dostarczają 24 kraje, z których tylko same wyspy oceaniczne dają produkcję ponad 800.000 ton.

Eksploatacja fosforytów w Stanach Zjednoczonych, w Północnej Afryce i na wyspach oceanicznych wyraźnie stwierdza, że przemysł fosforytowy zależy wyłącznie od możliwości otrzymania surowca sposobem masowym i tanim, bo przez przetworzenie w superfosfaty wartość tego produktu wzrasta trój i czterokrotnie w stosunku do wartości surowca. Warunki naturalne złóż fosforytów w Rosji, pomimo olbrzymiej ilości zapasu w nich kwasu fosforowego, nie pozwalają na odbudowę masową i tanią. Tanio można otrzymać z takich złóż tylko niewielkie ilości surowca i na takich złożach może rozwijać się jedynie drobny miejscowy przemysł fosforytów o wyższej jakości, niż podolskie i moskiewskie. Fosforyty polskie są jakości średniej, a charakter złóż wymaga odbudowy małych kopalnianych pól, jak to stwierdzono w Niezwiskach i w Rachowie.

Przy zwiększeniu w Polsce zapotrzebowania na superfosfaty nasze złoża nie mogą dać odpowiedniego surowca, natomiast dla zużycia fosforytów w innej jakiej formie złoża nad Dniestrem i nad Wisłą mogą być poważnym źródłem surowca, zapotrzebowanie którego może być pokryte przez drobny przemysł na wszystkich złożach, a nie przez wyłączną eksploatację jakiegoś jednego złoża, jak to niepotrzebnie starano się przeprowadzić ostatnio.

—.—

Geneza morskich fosforytów ma niektóre cechy wspólne z genezą bitumicznych utworów, a więc i ropy ; fosfaty i bituminy powstają z nagromadzenia organicznej materji, a geologiczne warunki występowania złóż fosforytów w Północnej Afryce są podobne do warunków złóż ropnych, bo w jednym i w drugim wypadku złoża występują w osadach brzeżnych, lagunowych. Słaby stopień bituminizacji fosforytów jest cechą powszechną, z nielicznemi chyba wyjątkami /fosforyty w Tennessee/ , a wystąpienia asfaltu są znane w fosforytach Algieru i Palestyny. W Montana, w Stanach Zjednoczonych, są znane permskie, oolitowe łupki bitumiczne, fosfatowe, o zawartości kwasu fosforowego , wynoszącej 2,26% i do 15,56 % , dające na tonę od 7,5 - 24 galonów oleju [1/] , metamorficzna geneza fosfatu w tym wypadku jest bardzo wątpliwa, wbrew zdaniu cytowanego geologa amerykańskiego.

Warunki sedymentacji fosforytowych seryj w północnej Francji, w Belgji, Rosji, również w Polsce i w Afryce są jednakowoż inne, niż warunki sedymentacji ropnych seryj. Serje fosforytowe należą do osadów transgresywnych lub odwrotnie regresywnych na płytach kontynentalnych, a serje ropne do osadów transgresywnych lub tylko ingresywnych na miejscach długotrwałego zanurzenia stref fałdowych. Te różne warunki prowadzą do miąższości znacznej seryj ropnych i małej miąższości seryj fosforytowych.

Przy sedymentacji serji fosforytowych następuje koncentracja przeważnie substancji nieorganicznej z materjału organicznego /biologicznego/,a przy sedymentacji ropnych seryj następuje koncentracja substancji organicznej, która w pierwszym wypadku niknie w otaczającem wodnem środowisku. Gdyby w obydwu wypadkach materjał biologiczny był podobnym i procesy djagenetyczne te same, w serji ropnej byłaby skoncentrowana conajmniej taka sama ilość fosforanu/substancyj nieorganicznych, jak substancji organicznej w fosfotytach.

1/ B o w e n, Phosphatic Oil Shales near Dell and Dillon, Beaverhead County, Montana. U.St.Geol.Surv. Bull.N. 661.I. 1918.

Jeżeli ropa nie ulega wyciśnięciu /migracji/ z warstw swego pierwotnego miejsca utworzenia, pewna zawartość fosforu w tych warstwach mogłaby być argumentem przemawiającym za pierwotnym /syngenetycznym/ charakterem danego złoża ropnego, jak to słusznie zauważył A. Beeby Thomson [1]. W złożach fosforytów jest bardzo mało materji bitumicznej, a w złożach ropnych zawsze jest bardzo mało substancji fosforowej, albo niema jej zupełnie. Jedynem wytłumaczeniem tych faktów może być to, że istniała zasadnicza różnica w samym typie organizmów, z których powstały złoża ropne i złoża fosforytowe. Z faktów tych wynika również, że różnica ta istniała w wypadku złóż ropnych /materjał tłuszczowy/ i złóż węglowych /materjał humusowy/.

1/ The Oil-fields of Russia, London 1904, str. 83-84.

SALETRA CHILIJSKA. AZOTANY.

Zastosowanie azotanu potasowego /KNO_3/ do fabrykacji czarnego prochu strzelniczego znane było długo przed odkryciem w początku XIX-tego stulecia złóż azotanu sodowego /$NaNO_3$/ w Południowej Ameryce, a cenne właściwości saletry, przyczyniające się do zwiększenia urodzajności gleby znane były już starożytnym egipcjanom. W różnych krajach, na obszarach napół-pustynnych, były znane skupienie azotanu potasu w pieczarach, gdzie te sole powstają przez mineralizację zwierzęcych wydzielin, lub w postaci naskorupień i wtrąceń w różnych skałach, przeważnie wapieni, często bez udziału jakichkolwiek organicznych związków. W Indjach Wschodnich /Behar/, w Chinach, w Egipcie są również t.zw. gleby saletrowe /potasowe/, powstające na zwykłej glebie w okresie suszy, po porze deszczowej i rozwoju roślinności, prawdopodobnie wskutek działalności azotowych bakteryj. Takie gleby, zawierające 3 - 5 % saletry po wyługowaniu dają produkt zwany w Indjach "Bengalską saletrą" ; oczywiście saletra, niewykorzystana w ten sposób przez człowieka, wróciłaby w okresie deszczów do naturalnego obrotu azotu . Jest to przykładem okresowego tworzenia się kopaliny użytecznej bez możliwości jej nagromadzenia przy istniejących warunkach klimatycznych.

Szerokie zastosowanie saletry w przemyśle chemicznym , szklanym, hutniczym i żywnościowym powstało dopiero po odkryciu złóż Chilijskiej saletry i po jej głównem zastosowaniu w rolnictwie.

Znaczenie azotu dla życia organicznego polega na zdolności niektórych roślin do wyciągania azotu z powietrza przez działalność azotowych bakteryj, rozwijających się na nich. Po katastrofie wulkanu Krakatau w r. 1883 pierwszemi roślinami, które zjawiły się na zupełnie spalonej glebie wyspy, były te, które miały tą zdolność wyciągania azotu z powietrza ; póki te rośliny

nie wzbogaciły gleby w azot, nie mogły rozwijać się inne rośliny. Stosowanie azotowych nawozów sztucznych pozwala na uniezależnienie uprawy jednych roślin od uprawy innych, np. zbóż od roślin strączkowych.

Pierwszym odkrywcą saletry w Chile w r. 1809 był niejaki Tadeusz Hänke [1/], prawdopodobnie polak, jeżeli sądzić z imienia ; miejscowym Indjanom zapalność saletry była oczywiście znana. Na cenne właściwości saletry dla rolnictwa zwrócił uwagę później jakiś szkocki kolonista, który wysłał próbki saletry do Szkocji; w r. 1830 wywieziono z Chile pierwsze 8.300 ton saletry. W r. 1913 produkcja /eksport/ wynosiła już 2.75 miljonów ton, w r. 1918 - 2,98 miljonów; produkcja ta spadła do 1 miljona w r. 1922 i obecnie waha się w granicach około 2,3 miljona ton. Zapasy obliczają na 247 - 235 miljonów ton, więc wystarcza ono przynajmniej na 100 lat przy obecnej wysokości produkcji.

Złoża Chilijskie znajdują się na wysokiem płaskowzgórzu /1.500 m nad poziom morza/, na t.zw. strefie"Pampas" o szerokości dochodzącej do 100 km, która u podnóża cokołu Wysokich Kordyljerów, wznoszącego się do wysokości 4.000 m. Od strony oceanu płaskowzgórze to, rozczłonkowane krótkiemi suchemi dolinami i tworzące morfologicznie zewnętrzną krawędź pustyni północnego Chile, przedstawia się od strony oceanu jako pustynny grzbiet górski /Brzeżne Kordyljery/. Cokół Wysokich Kordyljerów ma również pustynny charakter, lecz strefa saletrowej pustyni nie przechodzi na ten cokół, a na północy /19° poł. szer./ i na południu / 26° południ.szerok./ strefa tej saletrowej pustyni jest zamknięta przez nagromadzenia suchego,nasyconego solą szutru i żwiru. Pustynne płaskowzgórze jest pokryte całą siecią płytkich dolin erozyjnych , zupełnie je odwadniających. Nawet "Pampasy", które znajdują się w obrębie rzadkich tu tektonicznych zapadlisk /rowów/ , są wypełnione i wyrównane szut-

---

1/ W. W e t z e l, Nitrat. "Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze" von Stutzer. Berlin, 1932.
Doskonała monografja złóż Chilijskich ; bibljografja.
Dammer u.Tietze,Die Nutzbaren Mineralien.1913.str.357-384.

rem pustyni ; ten szuter nie jest tylko produktem pustynnego wietrzenia podłoża, lecz jest on również rezultatem nagromadzenia wulkanicznych luźnych produktów, które zmieniały poprzedni system odwodnienia. Nagromadzenia szutrowe są typu "fanglomeratów" t.j. stożków nasypowych, składających się z mieszaniny grubych kanciastych odłamków skał oraz piasku i pyłu pustyni, scementowanych różnemi solami.

W Brzeżnych Kordyljerach występują przedkambryjskie łupki krystaliczne, szarogłazy i łupki permo-karbonu, które nikną w kierunku płaskowzgórza. Depresja pod płaskowzgórzem była wypełniona osadami przy końcu kredy i została następnie przekształcona w obszar pozytywny lądowy ; słabe pofałdowanie Andyjskie, rozbicie na poszczególne bloki i ostatnie przejawy wulkanizmu stworzyły podstawę morfologji płaskowzgórza. Od eocenu rozpoczął się tu okres lądowego rozwoju ze stopniowo wzrastającemi cechami pustyni. Podłoże,złożone z mezozoicznych utworów i z masy głębinowych skał występuje gdzie niegdzie w formiejakbyruin wydłużonych w kierunku N-S, a trzeciorzędowe bazalty, andezyty, liparyty z ich tufami dołączają swój materjał do szutru utworzonego ze starszych utworów.

Szutrowe utwory z saletrą są bardzo młode geologicznie; powstały one w końcu okresu dyluwjalnego i mają ścisły związek z dzisiejszą topografją pustyni. Można je podzielić w stosunku do topografji na trzy grupy :

1. Płaszcz szutrowy powstały na miejscu na grupach pagórków, nasycony solami, lecz tylko rzadko bogatych w saletrę,tworzącą nadające się do odbudowy t.zw. "caliche".
2. Szutrowe utwory na stokach wzgórz i dolin,złożone z materjału przyniesionego razem z solami, również dostarczonemi ze strony. W najgłębszych łożyskach sieci rzecznej saletra zwykle ulegała wyługowaniu i wyniesieniu.
3. Największe skupienie saletry w północnym odcinku pustyni znajduje się na zachodnim stoku jednej podłużnej strefy , jak gdyby cała zawartość soli, wynoszonej z przestrzeni na wschodzie, musiała tam ulec koncentracji. Również i w tym wypadku głębsze suche łożyska /rios secos/ od zachodu przery-

wają strefę koncentracji.

Zasięgg złóż saletry jest ograniczony na południu /obszar Taltal/ przez suche łożyska wpadające do rzeki z bieżącą wodą; również na północy /obszar Tarapaca/ strefa złóż przerywa się tam, gdzie brzeżne Kordyljery są przeżnięte dolinami, łączącemi Wysokie Kordyljery z morzem. W tych warunkach w szutrowym materjale mogą pozostać jedynie najtrudniej rozpuszczalne sole i złoża saletry zanikają.

Najbardziej stałe są złoża trzeciego typu ; w nich dolne bogate partje, caliches, przechodzą do góry w t.zw. "costra" /skorupa/, nieróżniące się swoim składem, lecz tylko zawartością saletry. W stropie ich często znajduje się utwór złożony z materjału drobno-okruchowego, ubogiego w sole, t.zw. "chuca". W spągu"caliches " znajduje się również ilasty i ubogi w sole pokład, nazywany "coba". Temu pokładowi często towarzyszy zbita scementowana solami, lecz nie saletrą, szutrowa ławica,nazywana "congelo"/zmarznięta ławica/.

Na stokach Brzeżnych Kordeljerów z wysokością wzrasta naogół miąższość "costra", a miąższość "caliche" zmniejsza się, lecz w miejscach takiego wyklinowania się "caliche" zawartość saletry jest największą

Naogół ławice saletrowego szutru nie mają rozprzestrzenienia znacznego są to występujące na różnych poziomach raczej soczewice/wężykowate formy /o miąższości do 1 m/, wyklinowujące się na wszystkie strony, z najdłuższą osią w kierunku głównego upadu całego pola.

Rzadziej są spotykane nagromadzenia saletry w szczelinach przecinających szutrowe utwory ; takie szczelinowe złoża znajdują się zwykle na stokach większych dolin, lub nawet w szczelinach skał podłoża. Są też formy podobne do krasowych, występujące na wapieniach podłoża. Bezodpływowe równiny pokryte skorupami soli /salare/ zwykle nie zawierają saletry.

W ławicach "caliche", t.j. w właściwych złożach azotanu sodu /$NaNO_3$/ występują zwykle zarazem inne sole, jak np. chlorek sodu /NaCl/, siarczany /astrakanit -$Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$ /, loeweit

/$2Na_2Mg(SO_4)_2.5H_2O$/, glauberyt /$CaSO_4.Na_2SO_4$/, gips /$CaSO_4.2H_2O$/, anhydryt /$CaSO_4$/, borany i t.p. Najbardziej rozpowszechnione złoża zawierają $NaNO_3$ od 34,2 % - 43,3 % , chlorku sodu do 32,o % i nieorganicznej domieszki do 49 %. Przeciętna zawartość saletry dla rentownej odbudowy musi wynosić od 20 - 30 %. Dla stwierdzenia saletry w szutrownych utworach stosuje się zwykle prostą próbę - tlejący knot posypuję się badanych proszkiem ; saletra w obecności substancji organicznej daje lekkie wybuchy, siła i częstość których pozwalają sądzić o ilości saletry w mieszaninie różnych soli.

W krajach pustynnych i pół-pustynnych w Środkowej Azji, Sahary, obu Ameryk warstwy na powierzchni ziemi są często nasycone gipsem i chlorkiem sodu wskutek ciągłego wyparowywania wody gruntowej, która podczas swego długiego podziemnego obrotu zostaje nasycona temi łatwo rozpuszczalnemi solami, zawartemi choćby w bardzo drobnych ilościach w utworach detrytycznych lub aluwjalnych. Wahania stopnia wilgoci powietrza a jeszcze w większym stopniu nieznaczne osady opadów atmosferycznych doprowadzają do kolejnego rozpuszczania i strącania tych soli.

Wskutek tych procesów powstają wszystkie te formy zasłonienia, znane pod nazwami "szor" /w Azji/, "chott" i "sebkha" /w Saharze/, "salare" /w Południ.Ameryce/, "playas" /w Newadzie/, również druzy kryształów gipsu /"róże pustyni" na Saharze, w Azji/ i nawet wapienna błyszcząca skorupa na powierzchni skał w Półn. Afryce. Zjawiska chemicznego wietrzenia i przeniesienia produktów tego wietrzenia w warunkach suchego klimatu są tak rozpowszechnione, że nagromadzenie chlorków i siarczanów ,nawet boranów w utworach szutrowych "caliche", "costra" i "congelo" w Chile nie przedstawia żadnej trudności. Pewne ilościowe różnice w zawartości tych, czy innych związków chemicznych w produktach pustynnego wietrzenia różnych krajów zależą oczywiście od składu skał ulegających wietrzeniu. Zagadnieniem ostatecznie nierozwiązanem jest wyjątkowo wielkie nagromadzenie w Chile właśnie azotanów sodu , a w niektórych krajach , jak na Sanarze, nie w takiej coprawda ilości wraz z azotanem

sodu także i azotanu potasu.

Pośród wielu hypotez powstania tych złóż odróżniają następujące :

Zwolennicy hypotezy organicznego pochodzenia saletry szukają źródła jej w guanie /Penrose/, lub w wodorostach /Darwin/ ; fakty geologiczne nie są zgodne z temi przypuszczeniami. Powstanie saletry na skutek działalności azotowych bakteryi /Singenwald i Miller/ wymagałoby warunków klimatycznych mniej krańcowych, kiedy rozwija się również i odpowiednia roślinność; geologiczne fakty nie potwierdzają tego przypuszczenia, a okresowy rozwój roślinności nie może być źródłem stałego nagromadzenia azotu.

Prawdopodobniejszem jest pochodzenie saletry w drodze procesów nieorganicznych . Przy pomocy tych procesów usiłuje wytłumaczyć powstanie saletry hypoteza wydzielenia NH_3 na skutek wulkanicznych paroksyzmów szeregu wulkanów Wysokich Kordyljerów i następną koncentrację azotanów przez działalność wody; jak to można przypuszczać dla boranów wynoszonych w wulkanicznych tufach. Do tejże grupy należą hypotezy o pochodzeniu azotanów z powietrza przez wyładowania elektryczności w czasie gwałtownych burz, lub przez działalność radjoaktywną. Nie można również szukać genezy saletry przez wyługowanie jej z wybuchowych skał okresu mezozoicznego.

Najbardziej prawdopodobnem jest przypuszczenie, że azot otrzymuje się z atmosfery w postaci kwasu azotowego, a wilgoć w gęstych czasem nasycowych pyłem obłoków, stale przedzierających się od strony oceanu przez wszystkie parowy Brzeżnych Kordyljerów /zjawisko tych obłoków - Camanchaca zwróciło już na siebie uwagę miejscowych górników/, doprowadza do bezpośredniego zetknięcia się /przeważnie w zachodniej części pustyni/ kwasu azotowego z zasadami krzemianów,produktów wietrzenia szutrów. W warunkach bardziej wilgotnego klimatu, kiedy rozwija się szata roślinna, azot atmosfery z wilgoci obłoków wstępuje w normalny obrót, jako składowa część materjału roślinnego, i unika nagromadzenia. Takie tłumaczenie było dane już w r.1920 przez

inżyniera górniczego Guillaume [1] dla azotanów Sahary, a następnie przez Wetzel'a w r. 1924 dla azotanów w Chile ; oryginalna praca Guillaume pozostała, zdaje się, nieznana niemieckiemu badaczowi.

Utworzenie się saletry przy dzisiejszych klimatycznych i topograficznych warunkach, dowodem czego są sole z saletrą występujące bezpośrednio około powierzchni szutrów na pogórkach w pustyni , nie wyklucza, aby ten proces nie mógł powtarzać się wielokrotnie w odpowiednich fazach /międzypluwjalnych/ w okresie dyluwjalnym. Takie bezpośrednie naskorupienia saletry różnią się swoją drobno-krystaliczną formą od grubych form "caliche" i "costra". Nieprawidłowy układ wyklinowujących się ławic "caliche" i "costra" i ich grubo okruchowa budowa mogą być wynikiem tylko okresowych, lecz silnych opadów atmosferycznych , kiedy taki materjał fanglomeratów przyjmuje konsystencję błota, składającego z materjału okruchowego i naterjału chemicznie rozpuszczonego Późniejsze wysychanie takiego osadu pozostawia materjał okruchowy scementowany solami, które ulegają w zestalonej już masie przekrystalizowaniu i przemieszczeniu tem intensywniejszemu, im łatwiej te sole są rozpuszczalne, a do takich soli bardzo rozpuszczalnych należy właśnie saletra. Trudno osądzić, jaką rolę gra przytem włoskowatość i ruch rozcieńczonych roztworów ku powierzchni, lecz wilgoć powietrza kondensująca się każdego zimnego poranka na powierzchni szutru nietylko dostarcza nowych ilości kwasu azotowego, lecz prowadzi do koncentracji ponownie rozpuszczonej saletry nieco głębiej w ławicach "caliche" , a nie na powierzchni "costra".

Proces ów jest bardzo złożony i trzeba podkreślić, że np. na Saharze kilka cm piasku tylko na powierzchni zawiera azotany sodu i potasu, a głębiej są tylko sole chlorku sodu i gipsu. Na Saharze w odróżnieniu od Chile piaski i szutry w głębszych partjach zawierają przeważnie dużo wody, którą się sztucznie odprowadza na powierzchnię /zapomocą sztolni - foggara , kiaryz i wierceń/ ; woda podziemna zawiera w swym składzie nieco azotanów ,czem można wytłumaczyć nadzwyczajną własność użyź-

---

1/ B o h d a n o w i c z, Z wycieczki naukowej. Warszawa 1924, str. 87 - 88.

niającą podziemnych wód Sahary. Skupienia saletry na powierzchni piasków pochodzą jednak z atmosfery, a nie z głębszych części piasków i szutrów. Klimatyczne warunki Sahary są inne niż w Chile ; tam jest możliwy okresowy rozwój roślinności /"raba" - pastwiska/ i nie jest wykluczone, że nikłe złoża saletry na Saharze w okolicach kilku oaz /Tuat, Gourara i inne/ mają genezę dwojaką - z atmosfery bezpośrednio i przez azotowe bakterje.[1/]

Racjonalna eksploatacja pól saletry w Chile wymaga bardzo dokładnych robót poszukiwawczych zapomocą wierceń. Określone w ten sposób pole odbudowuje się odkrywkowo przy szerokiem stosowaniu robót strzelniczych. W Tarapacá /północny obszar/ w niektórych wypadkach stosowaną była odbudowa podziemna. Naogół odkrywki są płytkie i w miarę posuwania się naprzód wyjęte partje zasypuje się hałdami z nadkładu. Przeróbka i koncentracja surowca do rynkowej zawartości 95 % $NaNO_3$, 2 % NaCl, 0,6% siarczanów przeprowadza się w zupełnie nowoczesnych fabrykach. Fabryka w Antofagasta /Chacabuco/ ma zdolność przeróbczą 122.400 ton saletry rocznie, a Coya Norte - 410.000 ton. 400.000 ludzi, t.j. około 1/10 części ludności Chile znajduje pracę w przemyśle saletry.

Syntetyczna produkcja związków azotowych uniezależnia przemysł poszczególnych krajów od Chile, gdzie jednak równocześnie dążą dziś do możliwego zmniejszenia kosztów własnych.

Zużycie saletry w Polsce wynosi około 320.000 ton rocznie.

1/ W e t z e l, l.c. str. 354.

Z Ł O Ż A R U D A L U M I N J U M.

Rudy aluminjum /glinu/ nie są podobne zewnętrznie do kruszców metalicznych ; glinu nie spotyka się w stanie rodzimym, a jego związki nie mają cech zwykłych związków metalicznych. Glin ulega łatwo utlenieniu, i wszystkie jego związki są połączeniami tlenowemi z wyjątkiem związków z fluorem /kryolit/ ; w pośród nich są siarczany, ale brak siarczków, pospolitych dla innych metali. Glin jest metalem najbardziej rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej - występuje w niej w ilości 7,85 %, większej niż Fe , którego ilość wynosi - 4,5 % ; jednak został on odkryty jako pierwiastek dopiero w r. 1827 /przez Wöhlera/ , ponieważ tylko z trudnością można wyredukować ten metal z jego związków.

Bardziej rozpowszechnionemi od glinu są pierwiastki : Si /krzem - 27.7 %/ i O /tlen - 47,3 %/. Można więc zgóry przypuszczać, że znaczna część glinu w skorupie ziemskiej jest związana z Si i O, co też istotnie ma miejsce, gdyż glin występuje zwykle w postaci glino-krzemianów, do których należą różne minerały skało-twórcze, a zwłaszcza - skalenie ; rozpowszechnionemi są też związki z kwasem fosforowym /grupa turkusu i wawelitu ; grupy ambligonitu / i siarkowym /ałunit/, a zwłaszcza wodziany glinu /hydrargilit , diaspor/ i tlenki /korund/ ; rzadką grupę minerałów stanowią fluorki /kryolit/.

Wodne tlenki glinu nie są liczne ,lecz spotyka się je najczęściej.

Minerały.

Z pośród tych naturalnych związków, rudami w sensie technicznym są bardzo nieliczne.

Kryolit /3NaF.AlF3/ zawiera tylko 6,8 % glinu, lecz łatwo ulega rozkładowi w temperaturze białego żaru, wydzielając sód i fluor i pozostawiając czysty metal. Dziś kryolit ma zastosowanie przy otrzymywaniu glinu tylko jako rozpuszczalnik bezwodnego tlenku glinu przy elektrolizie w piecach elektrycznych.

Techniczne znaczenie może mieć wodny krzemian glinu w postaci kaolinu - $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ o zawartości Al - 21 % /Al_2O_3 - 39,6 %/, lub w postaci podobnych koloidalnych związków /rozpuszczalnych w HCl /, nazywanych allofanami /allophane/, które stanowią przejście do wodzianów glinu, czyli alumożelu. Również glino-krzemiany zawierające wapń, jak skalenie, leucyt i nefelin, zawierają - Al - 18 %, 12,4 %. Alunit $K_2SO_4.3Al_2SO_2.6H_2O$ zawiera Al - 19,62 % /Al_2O_3 - 36,98 %/ i znany jest w niektórych złożach w znacznej ilości. Najczystsza forma mineralna glinu, t.j. korund Al_2O_3, zawiera glinu 53,04 %, a glino-krzemiany, jak andaluzyt, sylimanit zawierają Al - 33,5 % i mają różnorodne techniczne zastosowanie, jednak nie dla otrzymywania metalu.

Dla otrzymywania metalu mają znaczenie głównie wodne tlenki glinu, które znajdują się w przyrodzie w postaci koloidalnej, czyli alumożelów - $Al_2O_3.nH_2O$, gdzie ilość drobiny wody zmienia się w granicach od 1 - 3 ; takie związki zawierają od 27 % - 45 % Al. W postaci krystalicznej te związki tworzą minerały : Hydrargilit /gibsyt/ - $Al_2O_3.3H_2O$ z 31,2 % Al i diaspor $Al_2O_3.H_2O$ - 45,1 % Al ; forma pośrednia, t.j. z dwoma cząsteczkami wody, nie jest znana w stanie krystalicznym .

Złoża rud

Skały magmatyczne, złożone z czystych glino-krzemianów bez kwarcu i mik, np. anortozyty, t.j. skały złożone z glino-krzemianów wapń zawierających /labrador lub anortyt/, mogą być uważane za złoża rud. Norweskie anortyty zawierają do 30 % Al_2O_3 , czyli około 16 % Al i służą jako materjał dla otrzymania metalu.

Również niektóre leucytowe skały w Italji nadają się do oddzielenia z nich tego minerału ,który łatwo rozkłada się i może być użyty dla otrzymania metalu.

Anortyty i nefelinowe sienity zawierają często korund w większej ilości ; lecz głównemi złożami korundu są skały kontaktowo-metamorficzne i regjonalno-metamorficzne, jak gnejsy i wapienie krystaliczne /np. na wyspie Naxos i około Smyrny w Azji Mniejszej/. Korundy pochodzą prawdopodobnie z wtrącen łupków gliniastych w skałach magmowych lub z domieszek wodnych tlenków glinu w wapieniach .

Wskutek działalności kwaśnych fumarol, na skały skaleniowe, jak trachity, liparyty, andezyty, powstają formy żylne lub impregnacje siarczanów glinu, t.j. ałunitu. Podczas wojny były robione techniczne doświadczenia dla otrzymania z ałunitu ,metalicznego glinu.

Najbardziej rozpowszechnione złoża dla otrzymania aluminjum ze związków glinu są złożone z materjału , powstającego przez procesy wietrzenia skał.

Te procesy prowadzą do wyeliminowania z pierwotnych skał związków alkalicznych i częściowo krzemionki, przyczem związki glinu pozostają w postaci wodnych krzemianów glinu, t.j. kaolinu. Ze skaleni potasowych, ortoklazowych, powstają utwory złożone przeważnie z kaolinu /$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$/ , czyli kaolinity, zmieszane z kwarcem i miką pierwotnych skał ; od tych domieszek materjał kaolinitowy może być oczyszczony technicznie przez szlamowanie, a czasem i naturalne procesy przepłókania doprowa-

dzają materjał do wysokiego stopnia czystości Bardziej rozpowszechnionym jest naturalny proces rozmycia i przeniesienia utworów kaolinitowych i zanieczyszczenia ich różnemi domieszkami mechanicznemi i chemicznemi /tlenki żelaza, tytanu/, wynikiem czego są utwory w postaci zwykłych glin , które mogą zawierać znaczną ilość kaolinu, t.j. minerału krystalicznego, nierozpuszczalnego w HCl ; w razie zawartości w glinach innej formy wodzianu glinu, a mianowicie koloidalnej,w kwasach rozpuszczalnej, glinę nazywają haloizytową i allofenową . Do tego typu należą różne glinki ogniotrwałe.

Stwierdzono, że w zwykłych glinach w wielu wypadkach zawartość Al_2O_3 jest większa, niż wynika to ze wzoru chemicznego kaolinu /SiO_2 - 45,5 %, Al_2O_3 - 39,6 %, H_2O - 13,9 %/ ; w glinach znajduje się więc także i wolny wodzian glinu w nieznacznej jednak ilości.

Istnieje wiele patentów na otrzymanie glinu z kaolinu i czystych ogniotrwałych glin, lecz wymagają one procesów nieco innych, niż przy otrzymywaniu metalu z czystych wodnych tlenków glinu, a jedyną techniczną rudą glinu są do dziś dnia wodne tlenki glinu, stanowiące główną składową część skały, która nosi nazwę boksytu .

B o k s y t.

Jest to skała bardzo niejednorodna fizycznie i chemicznie. Zewnętrznie jest to masa zbita lub porowata, zwykle w mniejszym lub większym stopniu posiadająca pizolitową /oolitową/ lub brekcjową, o barwia białej, szarej, czerwonej lub pstrej. Zewnętrznie boksyty są podobne do gliny, lecz w stanie wilgotnym nie są plastyczne, czem właśnie różnią się od gliny. Głównym składnikiem skały są wodne tlenki glinu w postaci hydrożelów, t.j. mieszaniny koloidów z domieszką form krystalicznych, jak hydrargilit i diaspor , a także z domieszką wodnych tlenków żelaza, tytanu i krzemionki Zmienny skład chemiczny boksytu w różnych złożach zależy od genezy złoża, t.j. od pierwotnego materjału, z którego tworzą się wodne tlenki glinu i od procesów

jego przetworzenia, a w poszczególnych złożach z przyczyn wtórnych, jak dalej posuwające się przemieszczenia różnych chemicznych składników, nawet od przyczyn metamorficznych.

Handlowym materjałem są boksyty, zawierające Al_2O_3 od 50 - 60 %, zwykle 57 - 60 %, rzadko więcej ; dla otrzymania metalu materjał nie może zawierać więcej niż 2 - 3 % SiO_2. Krzemionka przy operacji otrzymania czystego wodnego tlenku glinu wiąże część tlenku glinu w glino-krzemian alkaliczny , co więc powoduje stratę metalu. Przy zawartości SiO_2 do 12 - 15 % materjał nadaje się dla przeróbki na materjały szlifierskie /alundum, aloxite, sztuczny korund/. Zawartość żelaza , nie większa od 16 - 21 %, nie odgrywa większej roli ;przy wyższej zawartości żelaza boksyty przechodzą właściwie w limonit o budowie bobowej.

Boksytu w naturalnym stanie używa się również jako materjału budowlanego, drogowego, lub jako produktu wyjściowego do otrzymania boksytowego cementu /ciment fondu/, który chociaż kosztowny, lecz koniecznym jest przy budowie fundamentów dla najcięższej artylerji, przy budowie w wodzie morskiej, w tunelach pośród warstw zawierających siarczany. Niektórych gatunków boksytu zaczyna się używać w znacznej ilości po poprzedniem prażeniu przy rafinacji ropy, naprzykład dla oczyszczenia jej od nienasyconych węglowodorów i związków siarki, a w również w cukrownictwie. Przy zastosowaniu różnych wiążących materjałów przygotowują z boksytu ogniotrwałe cegły do pieców metalurgicznych i cementowych.

Budowa i barwa boksytu nic nie mówi o jego technicznych właściwościach, nawet o zawartości w nim żelaza ; są boksyty jasne i szare, zawierające żelazo w formie innej, niż wodne tlenki, np. w formie pirytu. Dla stwierdzenia boksytu koniecznem jest przedewszystkiem zbadanie go na drodze chemicznej . Od boksytów, chociażby o niejednorodnym składzie, należy odróżniać gliny ze zwiększoną zawartością Al_2O_3 , czasem o budowie pizolitowej, które nazywają "boksytową gliną". Takie gliny mogą być produktem miejscowej działalności wód węglanowych i humusowych, np. pod pokładami węgla w Airshire w Szkocji,a z naz-

wą boksyt należy łączyć inne warunki geologiczne powstawania tego produktu, coprawda nieznane nam jeszcze we wszystkich szczegółach, lecz można twierdzić, że gliny kaolinowe, allofanowe i ze zwiększoną zawartością Al_2O_3 stanowią naturalną grupę, której geneza jest inna, niż geneza boksytów, chociażby boksyt był zanieczyszczony, lub nawet zmieszany z glinami innego typu.

Boksyt o przeciętnym składzie zawiera metalicznego glinu około 39 %, więc na wytworzenie 1 tony metalu musi zużyć się 4 tony boksytu, co odpowiada praktyce hutniczej.

We Francji w r. 1914 tona boksytu 60 % kosztowała 20 franków ; w r. 1932 - od 44 - 54 franków. W Stanach Zjednoczonych przeciętna cena w r. 1914 była 4,87 dolara za tonę ; w r. 1920 wartość tony wynosiła już od 8 - 12 dolarów loco kopalnia ; takie same ceny utrzymywały się i w r. 1933.

Na rynkach europejskich francuskie boksyty były dłuższy czas głównym materjałem, i produkcja kopalń w Południowej Francji stale wzrastała do okresu 1927 - 1929 r., pomimo rozwoju produkcji we Włoszech, Jugosławji, Rumunji i na Węgrzech. Produkcja kopalń we wszystkich krajach, dostarczających boksytu znacznie spadła w latach 1930 - 1932 /tablica produkcji, Tabl.1/.

Tabl. 1.

P r o d u k c j a b o k s y t ó w /w tys. ton/.

	1923	1924	1925	1926	1927	1928
Niemcy	6,7	3,1	1,8	0,3	2,4	5,o
Francja	393,7	388,7	502,2	508,1	654,8	636,o
Irlandja	3,5	5,2	5,1	3,7	6,1	2,3
Włochy	98,1	140,8	195,o	90,5	95,3	162,2
Jugosławja	26,5	18,5	79,o	131,8	100,3	49,3
Węgry x/	0,5	0,2	0,4	3,7	232,5	200,1 x/
Rumunja, Rosja i Hiszpanja	10,o	8,o	5,o	6,o	10,4	9,1
Europa razem	539,o	504,5	788,5	744,1	1101,8	1064,o
Indje Brytyjskie - Azja	6,7	23,6	10,2	5,o	4,4	14,9
Stany Zjednoczone	531,1	353,1	321,6	398,5	326,1	381,4
Gujana Bryt.	102,o	156,8	177,8	189,1	163,5	169,9
Gujana Holen.	15,8	63,1	86,3	44,2	176,3	213,9
Ameryka razem	648,9	573,o	585,7	631,8	665,9	765,2
Australja	-	-	-	-	0,9	0,2
Brodukcja swiatowa	1194,6	1161,1	1384,4	1380,9	1773,o	1844,3
Zużyc. boksytów na produkcję Al	560,o	680,o	725,o	790,o	880,o	1020,o
W % całk.prod.	47 %	59 %	52 %	57 %	50 %	55 %

x/ Według innych źródeł produkcja osiągnęła : 1928 - 396.000 t.,

Tabl. 1.

P r o d u k c j a b o k s y t ó w / w tys.ton/.

1929	1930	1931	1932	1933	W y s t ę p o w a n i a
2,o	-	-	0,4	0,5	Vogelsgebirge w Hesji /Bernsfeld/.
666,4	609,2	403,6	393,4	477,6	Var, Revest około Tulonu, Le Luc, Cabusse, Brignolès i inne, Gard, Hérault, Ariege.
2,4	2,1	3,4	1,5	1,5	Antrim, Crommelin /Skerry, Trostan Hill/, Glenarm /Libbert/, Londonderry.
192,8	161,2	67,4	86,6	96,o	Środkowe Apeniny: Lecce dei Marsi /Abruzzo/, Pescosolido /Bez Sora/, Terra di Lavoro /Campagna/, Istrja /Rovigno-Pola/.
103,4	94,7	64,8	67,1	80,9	Krajna /Wochein, Feistritz/, Bar -Ulcin, Mazin, Grgin, Eminoselo, Knin, Dernis.
115,o	108,2	88,1	84,o	70,o	Szöc, Halimba /Balaton/, Csakvar, Csakbereny /Vértes/
10.o	17,o	14,o	15,o	20,o	Rumunja: Góry Bihar /Cucul, Cruci, Mnierei, Galbina/. Rosja: Tichwin. Hiszpanja: Asturja, Barcelona
1092,o	992,4	641,3	648,o	746,5	
9,2	2,5	-	-	5,o	Poł. Indje: Nauga, Kolhapur, Jammu /Kaszmir/ Środkowe Indje: Khaira, Tabulpur, Katni, Tikuri, Loharaaga, Ranchi /Kalkuta/ i inne.
371,6	335,9	199,o	97,9	156,7	Arkansas, Alabama, Georgja.
185,6	121,5	127,1	65,9	140,o	Demerara, Makauria, Berbice.
210,o	264,6	173,2	126,5		Onoribo, Surinam, Nickerie.
767,2	722,o	499,3	290,3	296,7	
0,6	0,8	1,6	1,o	1,o	
1869,o	1717,7	1142,2	939,3	1049,2	
1100,o	1070,o	880,o	610,o	570,o	
59 %	62 %	77 %	65 %	54 %	

1929 - 389.200 t., 1930 - 31.700 t., 1931 - 89.600 t., 1932 - 600.000 t.

A l u m i n j u m .

Kaolin był przedmiotem eksploatacji do fabrykacji porcelany w Chinach już na 6 wieków przed naszą erą, natomiast aluminjum metaliczne pierwszy raz zostało otrzymane przez S a i n t e - C l a i r e D e v i l l e w r. 1854, a początek elektrometalurgicznej fabrykacji aluminjum datuje się od r. 1885.

Sposoby hutnicze otrzymania aluminjum składają się z 2-ch oddzielnych operacyj: pierwsza z nich jest to otrzymanie czystego, bezwodnego tlenku glinu i druga - otrzymanie aluminjum metalicznego. Pierwsza operacja wymaga rudy aluminjowej, a także taniej sody dla sposobu B a y e r a /lub soli glauberskiej dla sposobu P e n i a k o w a/ i taniego paliwa ; druga operacja - taniej energji elektrycznej. Zwykle obie te operacje są przeprowadzane oddzielnie : wytwarzanie tlenku glinu jest uzależnione od ekonomicznych warunków dostarczenia surowca [1/], a wytwarzanie metalu jest zależne od taniej energji, służącej do otrzymania silnych prądów elektrycznych. Dla wytworzenia 1 kg aluminjum potrzeba 1950 - 2000 gr bezwodnego tlenku glinu i 100 - 125 gr kryolitu, którego używa się jako rozpuszczalnika tlenku glinu w procesie elektrolizy. Kryolit znajduje się

1/ We Francji fabryki dla przeróbki boksytu na bezwodny tlenek glinu znajdują się : około Marsylji /Gardanne/ ; w departamencie Gard /Salindres/, w dep. Basses Alpes /Saint Auban/. W Niemczech : w Badenji /Basle/, w Ludwigshafen , w Neuhausen i około Coblenz / Honningen/. W Anglji : w Larne, w Belgji : w Selzacte. W Stanach Zjednoczonych : rudy surowe przerabiają przeważnie w St. Louis i Chicago.

Niemieckie fabryki pracują przeważnie na boksytach południowo-wschodniej Europy, t.j. Węgier, Rumunji i Jugosławji.

tylko w południowej Grenlandji około Ivigtut w Arsutijord ; produkcja tego minerału, który tworzy masę w postaci sztoku /75 % kryolitu i 25 % towarzyszących minerałów/ pośród granitu i gnejsu, wynosi przeciętnie 10.000 ton rocznie ; w r.1920 produkcja wynosiła 13.928 ton, z których 5.024 ton otrzymały Stany Zjednoczone i Kanada. Kryolit naturalny może być jednak zastąpiony przez sztucznie otrzymywane połączenia chloru lub fluoru z sodem i glinem.

Proces Bayer'a przy pomocy którego otrzymuje się dziś do 90 % handlowego aluminjum, polega na tem, że w uprzednio rozkruszonym, sproszkowanym, a czasem wyprażonym boksycie wodny tlenek glinu w nim zawarty przetwarza się działaniem roztworu sody żrącej w rozpuszczalny glinian sodu /Na_3AlO_3/. Po przefiltrowaniu roztworu tego związku otrzymuje się z niego osad wodnego tlenku glinu przez agitację roztworu i dodanie niewielkiej ilości już gotowego wodzianu glinu . Otrzymany w ten sposób wodzian glinu wypala się w temperaturze około 1.000° do stanu bezwodnego tlenku glinu. Cała ta operacja ma za cel oddzielenie wodzianu glinu od nierozpuszczalnych tlenków żelaza, stanowiących częstą domieszkę w boksytach ; tlenki żelaza zawierające również tlenki tytanu stanowią półprodukt, znajdujący zastosowanie przy fabrykacji farby.

Tona wodzianu glinu w r. 1932 kosztowała od 18 - 22 funtów szterlingów, a tona bezwodnego tlenku glinu - od 25 - 30 funtów szterlingów. Zwykle dla otrzymania 1 tony tego produktu potrzebne są dwie tony wysoko gatunkowego boksytu.

Bezwodny tlenek glinu łatwo rozpuszcza się w roztopionym kryolicie, a prąd elektryczny o niskiem napięciu, przechodzący przez taką roztopioną masę, rozkłada tlenek glinu na glin i tlen ; metal osadza się na katodzie pieca elektrycznego, a wydzielający się tlen spala węgiel /anoda/. W tym procesie elektrolitycznym wysoka temperatura utrzymuje masę w stanie roztopionym i jednocześnie prąd elektryczny rozkłada ją. Niewielka ilość kryolitu potrzebnego do rozpuszczenia tlenku glinu, teoretycznie nie ulega zużyciu przy tym procesie, a w praktyce od czasu do czasu dodaje się nieco świeżego materjału .Tempe-

raturę pieca utrzymuje się na wysokości około 915°C, przy ilości tlenku glinu w roztworze około 5 % /czysty kryolit topi się w temperaturze 1.000°C/. Znaczną część kosztów procesu stanowi zużycie węglowych elektrod, zwykle otrzymywanych z koksu ropnego. Metal osadza się na katodzie, która tworzy dno pionowo ustawionego pieca. Roztopiony metal ma ciężar gatunkowy 2,54 , roztopiony kryolit - 2,o8 ,a kryolit z rozpuszczonym w nim bezwodnikiem glinu - 2,35 ; może zaistnieć niebezpieczeństwo krótkiego spięcia prądu i spalenia metalu w wypadku, jeżeli metal wypłynie na powierzchnię roztopionej masy. Pomimo tego zwykle do wanny dodają topnika w postaci fluorku glinu, lub fluorytu, obniżającego punkt topliwości masy do 800°C i zwiększającego rozpuszczalność bezwodnika glinu do ilości 10 % . Przeciętnie na 1 kg metalu zużywa się 2 kg bezwodnika. Zużycie elektrod, których tona kosztuje około 15 funtów szterlingów , wynosi od 1 - 3 kg na 1 kg metalu ; zużycie kryolitu i topnika stanowi 1/4 kg na 1 kg metalu. Procesy Hall'a i Hérault'a są właściwie jednakowe i różnią się jedynie składem elektrod i rozmiarami pieców ; patenty na te procesy w Stanach Zjednoczonych /Hall/ i w Europie /Hérault/ były wydane jednocześnie . Niewielki piec daje zwykle od 50 - 55 kg metalu w 24 godzinach przy zużyciu energji 75 kilowatów. /Tablica 2, produkcja Al , vide str. 95 - 96/.

Cena metalu w stosunku do ceny w r. 1913 /przyjętej za 100 podniosła się w r. 1925 do 160, następnie stopniowo spadła w r. 1933 - 1934 do wysokości 110. W r. 1890 1 kg aluminjum kosztował w Niemczech - 25,1o R.M. /1 tona - 5.979,32 $ / ; w r. 189o cena 1 tony wynosiła już : 619,37 $, w r.1913 - 404,97 $; w Stanach Zjednoczonych ceny były wyższe : w r.1896 1.118,83 $, 1913 - 521,17 $. W r. 1925 : w Niemczech - 564,29$, Stany Zjednoczone - 599,44 $; w r.1933: " " - 380,95$, " " - 407,19 $.

Po wojnie francuskie fabryki aluminjum złączyły się z norweskiemi /l'Aluminium Francaise/, austrjackie z szwajcarskiemi pod kontrolą większych koncernów, a w Niemczech fabryki przeszły w ręce rządu.

Tabl.2.

P r o d u k c j a a l u m i n j u m /w tys. ton/.

	1923	1924	1925	1926	1927	1928
Francja	14,3	18,5	20,0	24,0	25,0	27,0
Szwajcarja	15,0	19,0	21,0	21,0	20,0	19,9
Niemcy	17,0	20,0	27,0	36,0	28,4	31,7
Austrja	1,5	2,2	3,0	3,0	4,0	4,0
Anglja	8,0	7,0	9,7	7,3	7,9	10,7
Norwegja	13,3	20,0	21,3	24,4	20,8	22,8
Włochy	1,5	2,1	1,9	1,9	2,5	3,6
Hiszpanja	-	-	-	-	-	1,0
Rosja /?/	-	-	-	-	-	-
Europa razem	70,6	88,8	104,1	112,2	108,6	120,7
Stany Zjednoczone	58,5	68,3	63,5	65,8	72,6	95,4
Kanada	10,0	12,5	13,6	17,8	38,5	40,0
Ameryka Pół. razem	68,5	80,8	77,1	83,6	111,1	135,3
Produkcja światowa	139,1	169,6	181,2	195,8	219,7	256,0

Tabl.2.

Produkcja aluminjum /w tys. ton/.

1929	1930	1931	1932	1933	Miejsca zakładów otrzymywania metalu.
29,0	20,0	18,0	14,5	14,5	Gnedde /Górna Sabaudja/; Sabaudja : Valois, La Praz, St.Jean de Maurienne, St.Félix ; Hautes Alpes: Argentiere, Auzat /H.Pyrenees/
20,7	20,5	11,4	8,5	7,5	Rheinfelden, Neunausen, Chippis /Kanton Valais/, Martigny.
32,7	30,2	26,9	19,0	18,4	Horrem i Bitterfeld /obok Kolonji/, Hoyerwerda w Łużycach, Muhldorf /Bawarja/.
4,0	3,5	3,3	2,1	2,0	Lend Gastien /Salzburg/ Goisern /jezioro Hallstaedt/.
13,9	14,0	14,2	10,3	11,0	Kinlocnleven /Argyllshire/, Fort William i Foyers /Inverness-shire/. Dolgarrog /North Wales/.
24,4	24,7	21,4	18,0	15,5	6 zakładów: Glomfjord, Sognefjord, Hardangerfjord, Kristianiafjord.
7,0	8,0	11,1	13,4	12,1	Bussi /Pescara/, Borgofranco d Ivrea, Porto Marghera /Wenecja/.
1,0	11,1	1,2	1,1	1,2	Sabinanigo /Huesca/.
-	0,2	0,3	1,0	4,5	Zwanka /Leningrad/
132,7	128,2	107,8	87,9	86,7	
102,1	103,9	80,5	47,6	38,6	4 zakłady: Niagara Falls /N.York/, Massena Springs /N.York/, Knoxville /Tennessee/, Whitney /Poln.Karolina/.
42,0	34,9	31,0	18,0	16,2	Shavinigan Falls /Quebec/.
144,1	138,8	111,5	65,6	54,8	
276,8	267,0	219,3	153,5	141,5	

Zastosowanie aluminjum w technice oparte jest na jego małym ciężarze gatunkowym, kowalności, zwięzłości, wysokiej ciągliwości i małym oporze elektrycznym /dla przewodów elektrycznych/. Ponieważ w stanie czystym metal nieco utlenia się, przeto zwykle używa się aluminjum w postaci stopów z miedzią /bronz aluminjowy/. W Ameryce jeden z takich stopów znany pod nazwą "duraluminjum" ma coraz większe zastosowanie przy budowie aeroplanów, samochodów, wagonów kolejowych i lokomotyw elektrycznych i t.p. Do budowy zeppelinu konieczną jest ilość do 9 ton aluminjum najlepszego gatunku, czyli aluminjum o zawartości czystego metalu do 99,5 % ; do wyrobu naczyń i różnych przyrządów stosują metal o zawartości 99 % , a nawet 98 % ; w metalurgji korzystają z silnej redukującej własności aluminjum w celu otrzymania czystych metali /Mn, Cr, W/ i do spawania stali /aluminotermja-termit/. Aluminjum używa się też w formie mieszaniny z azotanem amonu do wyrobu silnego materjału wybuchowego /ammonal/, dla fabrykacji farb i t.d.

Produkcja i zużycie aluminjum /tabl. 3. vide str. 98/nie wzrasta jednak w takiem tempie, jak zużycie miedzi i żelaza. Pomimo swych wyjątkowo cennych właściwości nie jest aluminjum metalem, służącym do pokojowego rozwoju życia narodów ; aluminjum należy jeszcze raczej do grupy metali wojennych, jak wolfram, molibden, wanad.

G e n e z a b o k s y t u i j e g o z ł ó ż.

Od dawna zwrócono uwagę, że boksyty mają wiele podobieństwa do laterytu [1/], czyli do czerwonej gleby krajów podzwrotnikowych. Badania, dokonane przez Bauera i Lacroix, stwierdziły, że lateryty Madagaskaru, Senegalu, Sudanu, Kongo i innych krajów podzwrotnikowych są to masy zbite lub porowate, ziemiste, czerwonego lub żółtego koloru, o budowie konkrecyjnej lub oolitowej ; często masa taka zawiera gniazda bru-

1/ C l a r k e, The Data of Geochemistry. U. St. Geol. Surv. Bull. Nr. 493. Wzorowy zarys o laterycie. Literatura.

Tabl. 3.

Zużycie aluminjum /w tys. ton/.

	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933
Niemcy	22,3	24,o	33,6	23,6	38,8	39,o	39,o	28,o	24,o	18,5	27,5
Szwajcarja	5,7	6,5	7,5	5,8	7,o	6,o	8,o	7,o	5,o	4,5	5,5
Francja	16,o	20,o	20,o	24,o	18,o	24,4	25,o	20,o	18,o	15,o	16,o
Anglja	8,o	13,7	16,1	15,o	18,o	17,o	30,o	24,o	20,o	20,o	21,o
Włochy	3,2	4,5	8,4	4,7	5,8	4,2	9,3	8,2	7,4	5,5	7,o
Rosja	5,2	7,o	5,o	5,o	6,o	13,o	6,o	10,o	20,o	11,5	15,o
Inne kraje Europy							8,o	6,o	6,o	5,o	5,o
Europa razem	60,4	75,7	90,6	78,1	93,6	103,6	125,3	103,2	100,4	80,o	97,o
Azja	4,o	4,5	5,o	8,o	6,o	10,o	13,o	11,o	5,o	6,o	4,5
Ameryka	75,6	90,o	80,o	100,o	100,o	124,o	137,o	95,o	70,o	55,o	60,o
Australja	0,3	0,7	0,3	0,4	0,3	0,4	0,7	0,5	0,3	0,3	0,5
Zużycie światowe	143,3	170,9	175,9	186,5	199,9	238,o	276,o	209,7	175,7	141,3	162,o

Głównemi krajami eksportowemi są: Francja, Norwegja, Szwajcarja, Kanada, a w ostatnich latach również Włochy, częściowo Niemcy. W handlu mają znaczenie pewne ilości łomu aluminjowego. Największymi importerami są: Wielka Brytanja i Stany Zjednoczone.

natnego żelaziaka lub białej substancji boksytu. Lateryt jest mieszaniną wodnych tlenków żelaza i glinu z mniejszą lub większą domieszką krzemionki. Lateryt jest produktem rozkładu różnych skał i często pierwotna struktura skały występuje w nim zupełnie widocznie . Wskutek późniejszego przepłókania przez wody atmosferyczne taki lateryt, znajdujący się na miejscu swego utworzenia się, daje wtórne masy, które są również i zewnętrznie bardziej podobne do boksytu. Lateryty mogą zawierać i prawdziwe złoża boksytu, jak w Gujanie Brytyjskiej i Holenderskiej, lub częściej złoża rudy żelaznej, jak znane złoża Mayari na wyspie Kuba, lub rudy manganowej w Indjach Brytyjskich. Aczkolwiek lateryty powstają przez rozkład eluwjalny każdej skały tak wybuchowej, jak i osadowej, to jednak najbardziej odpowiedniemi do tego procesu laterytyzacji, są zdaje się, serpentyny i inne skały zasadowe.

Proces laterytyzacji nie jest więc procesem zwykłego rozkładu eluwjalnego, wynikiem którego w warunkach klimatycznych na średniej szerokości są gliny, czyli krzemianowe związki wodnego tlenku glinu ; proces ten posunięty jest dużo dalej, ponieważ zostają rozłożone i te krzemianowe związki z oswobodzeniem wodnych tlenków glinu, często w postaci krystalicznego hydrargilitu. Bauer i Van Bemmelen stwierdzili, że na początku procesu laterytyzacji krzemianowych skał powstaje również koloidalny wodny tlenek glinu, który następnie przetwarza się w krystaliczny hydrargilit. Bauer dowiódł, że w laterytach znajduje się także wodny krzemian glinu w postaci typowych kaolinów, które można napotkać tem rzadziej im dalej posunięty jest proces laterytyzacji. Głównym czynnikiem rozkładu skał w gliny, w warunkach klimatycznych w średniej szerokości, jest obfitość humusu; przypuszczano, że na tem polega różnica pomiędzy procesem rozkładu w gliny i procesem laterytyzacji, który jest tylko dalej posuniętym rozpadem krzemianów glinu.

W warunkach klimatycznych na średniej szerokości proces oddzielenia krzemionki od gliny zostaje powstrzymany ; proces kaolinizacji produktów rozkładu jest ostatecznym wynikiem wietrzenia skał, a w innych warunkach krzemiona zostaje oddzieloną i powstaje lateryt.

Edwards [1], na podstawie znacznej ilości analiz glin w Stanach Zjednoczonych, doszedł do wniosku, że na 244 wypadków w 150-ciu wypadkach zawartość w glinach tlenku glinu jest większa, niż to wynika z wzoru chemicznego kaolinu. Również i w Rosji były zbadane niektóre gliny z większą zawartością Al_2O_3, niż w normalnych kaolinach. Jednem słowem zauważono, że pomiędzy zwykłemi glinami typu kaolinitowego są i inne, w których razem z wodnemi glino-krzemianami zjawia się również koloidalny wodny tlenek glinu. Z drugiej strony stwierdzono, że również w czasie procesu laterytyzacji mogą powstawać wodne tlenki glinu niezależnie od poprzedniego utworzenia kaolinu. Ogólne jest jednak prawo to, że laterytyzacja jest procesem regjonalnym tylko w warunkach klimatu podzwrotnikowego. Warunki klimatyczne, czyli długotrwała działalność wody gruntowej, wilgoci i temperatury, są czynnikami powodującemi wietrzenie w drodze, tak kaolinizacji, jak też i laterytyzacji ; innych czynników laterytyzacji narazie jeszcze nie znamy. Przypuszczano, że w tem leży przyczyna wpływów kwasu azotowego z powietrza podczas burz zwrotnikowych; inni przypuszczają nawet wpływ takich biologicznych czynników jak bakterje. Według Walthera [2] lateryty występujące w krajach podzwrotnikowych są utworami powstałemi w warunkach klimatu nie dzisiejszego, lecz w warunkach innych, być może podczas epoki lodowcowej ; rzeczywiście lateryty często są pokryte innemi utworami /żółtemi, brunatnemi/ gleby, w niektórych miejscach dochodzącemi do 7-miu m miąższości [3].

1/ E d w a r d s, The occurence of aluminium hydrates in clays. Econ.Geology, IX, 2, 1914.
M e a d, Occurence and origin of the bauxite deposits of Arkansas , Econ.Geol. X , 1, 1915.

2/ W a l t h e r, Das geologische Alter u.die Bildung des Laterites. Petterm, Mitt. 1916.

3/ R. L a n g, Die klimatischen Bildungsbedingungen des Laterites. Chemie der Erde. I, 2, Jena, 1915.

Według C. S. Fox'a [1] warunki konieczne dla utworzenia laterytu są następujące :

1/ klimat tropikalny ze zmianą sezonową okresów suchych i wilgotnych.

2/ łagodny topograficzny charakter niskiego płaskowzgórza bez większej denudacji przez wodę lub wiatr.

3/ chemiczny i mineralogiczny skład skał, odpowiedni dla nagromadzenia głównych składników laterytu, t.j. wodnych tlenków glinu i żelaza.

4/ dostateczna pierwotna porowatość skał lub porowatość powstała wskutek wietrzenia ich, umożliwiająca w najwyższym stopniu przenikanie wody i jej chemiczną działalność.

5/ dłuższe okresy nasycenia wodą w sezonach wilgotnych i głębsza infiltracja wody w okresach suchych.

6/ chemiczny skład wody kwaśny lub alkaliczny, lecz silnie działający na składniki skał, w obecności elektrolitów , a więc na skutek zjawisk elektrokinetycznych.

7/ działalność tych procesów w ciągu czasu geologicznego.

Procesy wietrzenia skał krzemianowych dają produkty nie tylko kaolinowe, lecz również i koloidalne produkty wodnych tlenków krzemu, glinu, żelaza. Proces laterytyzacji nie jest tylko dalszym rozpadem glino-krzemianów, a raczej oddzieleniem ich od innych wodnych tlenków w postaci hydrozoli. Proces wietrzenia niekoniecznie przechodzi przez dwa stadja - wodnego glino-krzemianu i wodzianu glinu. Pierwsze stadjum przemiany tłumaczą następującą formułą chemiczną :

$$2\,KAlSi_3O_8 - SiO_2 - K_2O + 2H_2O = Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$$

ortoklaz kaolin

W rzeczywistości długotrwałe wietrzenie może być procesem bardziej złożonym, w którego produktach pozostają nie tylko wodne glino-krzemiany /kaolinity/, lecz również koloidalne wodziany /hydrozole/ glinu, krzemu i żelaza. Jedne z nich mogą być naładowane nabojem elektrycznym dodatnim /wodne tlenki glinu i żelaza /, a inne ujemnym /wodne tlenki krzemu/ ; elektro-

---

1/ C.S. F o x, Bauxite and aluminous Laterite.London, 1932.

litem mogą być wody alkaliczne lub kwaśne, które jednocześnie rozkładają krzemiany ; hydrozole koagulują nie w postaci koloidanych glino-krzemianów , lecz w formie mieszaniny"żeli". Może odgrywać przy tem rolę zjawisko elektrycznej endosmozy , t.j. filtracji, czyli unoszenia przez porowatą przeponę pod wpływem prądu elektrycznego /kataforeza/, rozwijającego się po obu jej stronach ; taką przeponą może być również substancja stała w stanie zawieszenia /suspenzja/ w środowisku płynnem. Zachodzenie takich zjawisk stwierdzonych doświadczalnie można przypuszczać w procesie powstawania laterytu. Pokrywa zwietrzałych mas może tworzyć porowatą przeponę , a woda sącząca się jest elektrolitem. W rezultacie następują zjawiska elektrokinetyczne , wynikiem których jest powstała na powierzchni pizolitowa skorupa żelazista /cuirasse de fer, według Lacroix/, pod nią bogaty w boksyt jasnej barwy, a jeszcze niżej typowa laterytowa masa bogatsza w krzemionkę ; w spągu takiego przekroju zwykle znajduje się nieprawidłowa masa /lithomarge , według Lacroix/ kaolinowa z przerostami żelazistego i gliniastego materjału o chemicznym składzie : SiO_2 - 41,88 % , Al_2O_3 - 23,47 %, Fe_2O_3 - 10,55 %, TiO_2 - 7,76%, H_2O - 14,75 %.

Wody infiltrujące przez produkty wietrzenia wynoszą wszystkie substancje rozpuszczalne lub w stanie drobnego zawieszenia ; te ostatnie substancje tworzą litomargę, która w innych wypadkach może być również bezpośrednim produktem rozpadu skał spągowych. W okresach suchych następuje cyrkulacja wilgoci w kierunku z dołu do góry wskutek włoskowatości i wyeliminowanie związków żelaza z mniejszej głębokości i co zatem idzie oczyszczenie strefy boksytów i koncentracja żelaza w skorupie około powierzchni. Jednak oddzielenie krzemionki od masy pozostającej w postaci boksytu, nie można wytłumaczyć tylko zjawiskami rozpuszczalności, infiltracji i włoskowatości, a można przypuszczać, że oddzielenie krzemionki w postaci zolu i żelu /"sol" i "gel"/ i osadzenie w dolnej części przekroju jest wynikiem procesów elektrokinetycznych, przyczem naładowane dodatnio hydrożele glinu grały rolę nieprzepuszczalnej przepony,

a żele żelaza były przemieszczone ku górze nietylko wskutek włoskowatości, lecz również elektro-kinetycznie w kierunku naładowanych ujemnie górnych części przekroju. Jest rzeczą oczywistą, że wszystkie szczegóły takiego bardzo wolnego, geologicznie długotrwałego procesu są nam nieznane. Wpływ składu pierwotnych skał na produkty tych procesów uwidacznia się np. w obecności siarki w boksytach na łupkach zawierających piryt, również w zawartości tytanu w laterytach na skałach bazaltowych.

Laterytowa powłoka skał krystalicznych w Indjach, na Madagaskarze, Gujanach zawiera nie tylko poszczególne części boksytowe, lecz również i znaczne złoża boksytu /Gujany/ , a złoża boksytu w Stanie Arkansas w Stanach Zjednoczonych są laterytem kopalnym zachowanym z okresu trzeciorzędowego.

W klimatycznych warunkach, sprzyjających procesowi laterytyzacji, wapienie łatwiej rozpuszczalne od skał krzemianowych dają bardzo dzikie formy korrozji, znane również we wszystkich krajach o krasowym krajobrazie. Na Madagaskarze takie formy korrozji wapieni są pokryte płaszczem czerwonej ziemi /"terra rossa"/, częściowo brunatnej, humusowej, czasem o pizolitowej budowie, lecz nie laterytem. Analiza żółtych i czerwonych glin na wapieniach wysp koralowych wykazuje, że chociaż powstają przy procesie ich wietrzenia wolne, wodne tlenki glinu, lecz stopień odszczepienia krzemionki nie przekracza pewnych granic, właściwych procesowi zwykłej kaolinizacji. 1/

Czerwone gliny na wapieniach w krajach tropikalnych są tem niemniej bardzo podobne do "terra rossa" obszarów krasowych. Powstała też dawno myśl, że laterytowa geneza złóż boksytów, jako bezpośrednich produktów wietrzenia skał krzemianowych , nie jest jedyną.

Związek złóż boksytu z wapieniami i dolomitami, tak w Górach Bicharskich 2/ w Transylwanji, jak również w krasowym

---

1/ H. H a r r a s s o w i t z, Laterit. Berlin, 1926, str. 375.

2/ P a u l s, Die Aluminiumerze des Bihargebirges und ihre Entstehung. Z.f.prakt.Geologie, 1913, 12.

obszarze Dalmacji i Kroacji [1], musiał zwrócić uwagę na to , że boksyt może być ostatecznym produktem zwietrzenia i wyługowania znacznym mas wapieni tytońskich w Górach Bihar , triasowych w Kroacji i eoceńskich w Dalmacji, lub sylurskich w Georgji i Alabamie [2]. Doświadczenia Tućana wykazały, że po rozpuszczeniu wapieni i dolomitów krasowej krainy Kroacji pozostaje wkońcu podobna do gliny koloidalna substancja o składzie chemicznym $Al_2O_3.H_2O$ /sporogelit według Kispatića /, zabarwiona na kolor czerwony tlenkami żelaza lub odwrotnie na kolor biały, z domieszką diasporu, hydrargilitu, dystenu, epidotu i in. Podobny skład chemiczny, z temi samemi domieszkami , ma także "terra rossa"naturalna,czyli pozostałość po zwietrzeniu wapieni na obszarach krasowych. Wobec tego nie trudno było dojść do wniosku, że"terra rossa"jest boksytem powstającym obecnie , a boksyt jest tylko terra rosa z czasów geologicznych. Jednak i według analiz Tućana , skład terra rossa różnił się pod względem stosunku ilościowego Al_2O_3 i SiO_2 znacznie więcej od boksytu, niż boksyt od laterytu. Luźne produkty zwietrzenia wapieni i dolomitów podczas lądowej fazy odpowiedniego geologicznego okresu musiały pokryć powierzchnię lądu i jego krasowe formy powłoką terra rossa ; w miarę denudacji powierzchni masa tego utworu ulegała zmyciu, przeniesieniu i sedymentacji w najniższych częściach krasowego obszaru ; budowa oolitowa boksytu jest wynikiem wtórnego przekształcenia i procesów konkrecyjnych. Na wapieniach, podczas tej fazy procesu, mogą powstawać formy metasomatyczne w drodze zastąpienia wapieni pod wpływem roztworów, zawierających Al_2O_3 i Fe_2O_3.

Co do postaci, w jakiej może znajdować się w wapieniach substancja o składzie boksytu, to jedni geologowie /Bergeat , Lahman/ przypuszczali, że znajduje się ona w postaci krzemianu glinu w mieszaninie ze szczątkami skaleni, a według innych /Pauls, Tućan, Kispatić/ ma ona postać koloidalnego wodzianu

---

1/ K i s p a t i ć, Bauxite des kroatischen Karstes und ihre Entstehung. N.Jahrb.f.Min.Geol.u.Pal.Beilage Band 34, 1912.

T u ć a n ,Terra rossa, deren Natur u.Entstehung. Ibid.

2/H a y e s, Bauxite, 16 Ann. Report. U.St.Geol.Sury Part.III, 1895.

glinu, który pozostaje po zwietrzeniu wapieni w formie terra rossa. Tućan właśnie twierdzi, że reszta pozostała po rozpuszczeniu wapieni nie jest krzemianem pochodzenia allotigenicznego /mechanicznego/ tak, jak popiół wulkaniczny, pył meteoryczny i t.d. , które według Neumayera i Murray'a tworzą domieszkę wapiennego osadu na dnie oceanów, lub czerwonego iłu głębokiego morza. Według Tućana koloidalny wodzian glinu jest autigenicznym /chemicznym/ składnikiem wapiennego osadu ; może on powstać, jako wynik reakcji węglanów sodu i amonu na sole glinu w wodzie morskiej. Według Murray'a i Irvinga, krzemiany glinu, t.j. cząsteczki iłowe, znajdujące się w wodzie morskiej w stanie zawieszonym ulegają rozkładowi pod wpływem działalności okrzemek, które w ten sposób asymilują krzemionkę, niezbędną do ich istnienia. Oczywiście autigeniczna , czy też allotigeniczna terra rossa, pierwotnie znajdująca się w wapieniach, nie tworzy jeszcze złoża boksytu , lecz daje tylko materjał rozproszony, który następnie musi ulec koncentracji, aby powstało rzeczywiste złoże.

Fox przypuszcza, że około brzegów utworzonych ze skał wapiennych i dolomitowych na nierównem podłożu mogą osadzać się nierozpuszczalne produkty erozji wapieni ; takie produkty mogą mieć skład zbliżony do terra rossa i w tym wypadku te nagromadzenia byłyby normalnym utworem osadowym.

Nie wiemy jednak, czy krzemionka została odszczepiona od pierwotnej terra rossa w czasie wietrzenia wapieni/według Kispatića /, czy podczas jakiejś następnej fazy wypiętrzenia dna morza wraz ze znajdującemi się na niem osadami typu terra rossa /według Fox'a/.

Możemy więc przyjąć również, że złoża boksytu powstają niezależnie od procesów laterytyzacji i koniecznych do tego specjalnych warunków klimatycznych ; w tym wypadku sama substancja wodzianów glinu powstaje w wodnem środowisku syngenetycznie wraz z wapieniem lub jako produkt erozji wapieni, lecz na dnie morza, a złoża boksytu są wtórnemi eluwjalnemi złożami. Złoża boksytu pochodzenia laterytowego są eluwjalne , lecz pierwotne, ponieważ substancja boksytu tworzy się dopiero wskutek samego procesu laterytyzacji /złoża Arkansas, Vogelsgebirge w Niem -

czech/ [1] w skorupie wietrzenia. Lecz w obydwóch wypadkach złoża boksytu mogą powstać tylko jako utwory lądowe w okresie pomiędzy dwoma zanurzeniami krainy pod poziom morza podczas bardzo długiego okresu lądowego /Arkansas, Bihar/.

Złoża boksytu, które powstają przez przepłókanie innych skupień o genezie poprzedniej, możemy nazwać wtórnemi aluwjalnemi ; do tego typu należą niektóre złoża bez przemysłowej wartości w Arkansas i niektóre skupienia boksytu w Górach Bihar , a także częściowo niewielkie złoża w Georgji /Dyke district/ i w Irlandji w okręgu Antrim /Glenariff Valley/.

Wreszcie nie jest wykluczonem, że boksytowa substancja nie mogła osadzać się syngenetycznie z chemicznym osadem wapiennym na dnie morza, jednak w postaci materjału okruchowego, który został przepłókany i wyniesiony z innych pierwotnych złóż; według Paulsa , odbywało się to częściowo w złożach Gór Bihar, gdzie boksyt mógł być związanym z laterytyzacją skał wybuchowych na wschodzie, w Górach Siedmiogrodu.

Możebnem jest także, że wodzian glinu zostaje strącony przez reakcję ciepłych, siarczanowych roztworów glinu na wapienie /według Hayes dla boksytu Georgji i Alabamy, według Cole dla boksytu w Antrim/, lub na krzemiany bazaltu /według zdania Münstera i Delkescampa dla boksytu w Vogelsgebirge/. Reakcję można przedstawić wzorem :

$$Al_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 = Al_2O_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,CO_2 .$$

Stan. Meunier przypuszczał również możliwość istnienia reakcji termalnych roztworów chlorku glinu na wapienie z utworzenie wodzianu glinu i chlorku wapnia. Teoretycznie takie reakcje są możliwe , zwłaszcza w skorupie zwietrzenia przez działalność wody idącej z góry, lecz rzeczywiste warunki geologiczne złóż boksytu albo nie są zgodne z przypuszczeniem takich reakcji , albo czynią je zupełnie zbytecznemi.

Koncentracji boksytowej substancji w złoża tak pierwotne, jak i wtórne, mogą towarzyszyć : a/zjawiska metasomatyz-

---

1/ M ü n s t e r, Die Brauneisenerzlagerstätten des Seen - und Ohmtals am Nordrand des Vogelsgebirges. Z.f.pr.Geol. 1905, 6 - 7.

mu na wapieniach /góry Bihar, złoża we Włoszech/ i na krzemianowych skałach /Arkansas, Vogelsgebirge/ ; b/zjawiska konkrecyjne z utworzenie budowy pizolitowej, czyli oolitowej, które stanowią stałą cechę boksytów we wszystkich znanych złożach ; c/zjawiska przekształcenia formy koloidalnej w krystaliczną, i odwrotnie, w zależności od zmian temperatury, ciśnienia i długotrwałości procesu, a więc przewaga krystalicznej formy /np. hydrargilitu/, lub odwrotnie koloidalnej, nie może decydować o sposobie tworzenia się złoża.

Fox w swojej ostatniej pracy /l.c. str. 79 - 80/ proponuje rozróżnić dwa typy złoż boksytu , zależne od sposobu utworzenia się substancji boksytowej /tabl. składu chemicznego boksytów, T.4, vide str. 108/

1/ T y p l a t e r y t o w y /B/, kiedy boksyt jest pozostałością z wietrzenia skał krzemianowych, zawierających w dostatecznej ilości glino-krzemiany ; boksyt w postaci porowatej masy stanowi objętościowo znaczną część pierwotnych skał i złoża jego mogą znajdować się na miejscu istnienia tych skał, a przez erozję ich mogą powstawać złoża wtórne, przepłókane. Boksyt tego typu zawiera dużo wody konstytucyjnej.

2/ T y p t e r r a-r o s s a /A/, kiedy boksyt stanowi tylko nikłą i nierozpuszczalną część wielkiej masy wapieni lub dolomitów ; struktura tego rodzaju boksytu jest zbita, a masa jest wodo-nieprzepuszczalna. Złoża mogą być na miejscu tych skał jako ich pokrywa lub w postaci skupień o nieprawidłowej formie ; przez erozję tego typu złóż mogą powstać złoża przepłókane , wtórne, często zmieszane z innym materjałem.

Zawartość wody w boksytach tego typu jest mniejsza, co może być wynikiem tektonicznego ciśnienia, któremu ulegały następnie znane złoża tego typu /francuskie, włoskie, węgierskie/. Lateryty i boksyty pierwszego typu są doskonałym materjałem do rafinacji ropy i produktów naftowych ; boksyty drugiego typu nie nadają się do tego .

Włoski termin "terra rossa", niemiecki "rote Erde" i angielski " bole" /bolus/ oznaczają właściwie każdą glinę czer-

Tabl. 4.

Tablica składu chemicznego boksytów, terra-rossa i laterytów.

Boksyty	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	H_2O	CaO
A. boksyt biały Villeveyrac/Francja/	66,5o	15,8o	2,1o	1,2o	15,2o	-
boksyt czerwony Thoronet /Francja/	65,oo	1,9o	17,6o	1,5o	14,oo	-
boksyt czerwony	69,3o	0,3o	2,9o	3,4o	14,1o	-
Frasenoissa	62,o2	2,66	20,54	-	13,83	0,93
Bihar /Rumunja/ Cucul	43,29	33,89	2,o6	2,78	14,24	-
Meleges /Węgry/	6o,82	3,1o	13,22	3,3o	19,56	-
Grgin /Kroacja/	5o,61	1o,29	26,89	-	11,29	-
Abruzzo /Włochy/	57,6o	2,79	26,55	1,27	11,71	-
Tichwinski /Rosja/	6o,88	5,72	15,79	1,27	14,17	1,18
Terra-rossa						
Dalmacja	21,o2	53,73	8,62	-	14,o2	1,62
Kroacja	27,8o	43,61	11,75	-	15,43	1,64
Lateryt Indje Wschodnie	46,63	2,36	23,67	1,76	24,49	/MgO/ 1,2o
B. Indje Wschodn.	6o,23	1,18	2,64	8,8o	25,4o	0,82
Jabalpur	58,4o	0,66	1,31	8,9o	31,54	0,3o/MgO/
Gujana Brytyjska	64,38	2,73	0,5o	0,9o	32,29	-
Arkansas	62,o5	2,oo	1,66	3,5o	3o,31	-
	57,48	1o,64	2,56	1,2o	28,36	-
Georgja	57,58	9,38	0,96	2,76	29,12	-
	52,21	0,8o	13,5o	3,52	27,72	-
Alabama	61,6o	2,1o	2,2o	-	31,58	-
	48,92	21,o8	2,14	2,52	23,41	-

wono zabarwioną, lecz włoscy i angielscy geologowie stosują te nazwy zwykle do ilastych nierozpuszczalnych produktów wietrzenia dolomitów i wapieni /argiles de décalcification francuzów/, natomiast niemiecki termin "rote Erde" utrzymał się dla oznaczenia glin powstałych przez wietrzenie bazaltów i innych zasadowych skał. Terminu "red clay" używają anglicy dla produktów wietrzenia powstałych z materjału bliżej nieokreślonego.

"Terra rossa" i "rote Erde" we właściwem ujęciu tych terminów zawierają oprócz wodnych krzemianów glinu również domieszkę wodnych tlenków glinu, t.j. boksytu , czyli "allitu" według nazwy, używanej przez Harrassowitz'a ; jednak znane analizy tych substancyj odnoszą się do takich glin, w których znajdują się właściwe złoża boksytu. Fox, na podstawie analiz terra-rossa około Albona w Istrji,podkreśla, że terra rossa zawiera krzemionki dwukrotnie i trzykrotnie więcej, niż glinki ; taki stosunek zachodzi w nierozpuszczalnych produktach wapieni i dolomitów. Te skały np. w Istrji i na Węgrzech, występujące pod złożami boksytów, często są bitumiczne i zawierają siarkę ;wietrzenie takich skał daje ciemno zabarwiony materjał ze zwiększoną zawartością tlenku glinu i z zawartością pirytu.

Taki materjał może pozostać na powierzchni skał, ulegających wietrzeniu, lecz może on również być wyniesiony do zatoki lub lagun, osadzony pod wodą i w tym wypadku nie ulega on utlenieniu. W pierwszym wypadku daje on zwykłą terra-rossa, która skupia się w zagłębieniach i nawet podziemnych pieczarach. W drugim wypadku około brzegów wapienno-dolimitowych ten materjał może dawać płytko-wodne osady, zawierające piryt, o charakterze łupków, do których często dołączają się osady węglowe. W różnych miejscach Istrji zostały stwierdzone szare pirytowe boksyty, które nie mogły powstać z terra-rossa, lecz mają związek genetyczny z warstwami, znajdującemi się w ich stropie /Fox, l.c. str. XX - XXIII i inne/.

Występują boksyty w związku z pirytowemi łupkami , np. około Portole i Visignano w Istrji, niezależnie od terra-rossa, która pokrywa te złoża płaszczem na powierzchni. Terra rossa i boksyty mają wspólną genezę - z nierozpuszczalnych

domieszek w wapieniach, lecz sposób nagromadzenia ich i cała geologiczna następna historja ich są niejednakowe. W Crvena-Kita w Czarnogórze na wapieniach eocenu są czerwone boksyty, przechodzące w poziomie w szare boksyty, t.j. te ostatnie dają przez ich wietrzenie czerwone boksyty. Również w Gmain około Untersberg w Austrji stwierdzono, że szary, pirytowy, gliniasty materjał przez wietrzenie przechodzi w normalny czerwono zabarwiony boksyt ; pirytowy materjał sam może być produktem wietrzenia łupków około węglowych przerostów w słodkowodnej serji /warstwy Cosina/, pokrywającej kredowe wapienie w Istrji. Podobne również stosunki są znane w złożu boksytów w Iammu /Kaszmir/ i na wielkich złożach Tichwińskich około Leningradu w Rosji. Na Węgrzech około Gant na płaskowzgórzu Vertes czerwone i brunatne boksyty, zapełniające nierówne zapadliska w triasowych dolomitach są pokryte pirytowemi łupkami, należącemi do lignitowej serji eocenu. Dolomity spągowe zawierają tu Al_2O_3 conajmniej trzykrotnie więcej, niż SiO_2 , lecz nie wiemy właściwie, czy glinka w dolomitach jest pierwotną, czy też metasomatycznie dostarczoną w dolomity.

Na podstawie tych różnorodnych faktów, Fox wypowiada się za możliwością powstawania czerwonych boksytów obszarów śródziemnomorskich /Dalmacja, Istrja, Węgry/ z pierwotnych szarych, często pirytowych boksytowych utworów, pochodzących z gliniastych produktów wietrzenia, lecz normalnie osadzonych na nierównem podłożu wapieni i dolomitów. Według Fox'a w materjale o takiem pochodzeniu przeważa forma $Al_2O_3.H_2O$ /diaspor/, a w utworach genezy laterytowej forma $Al_2O_3.3H_2O$ /hydrargilit, czyli gibsyt/, lecz może to zależeć od późniejszej historji każdego z tych utworów.

Do takiegoż wniosku doszedł również Harrassowitz ,który w r. 1924 rozróżniał boksyty wapienne i boksyty krzemianowe, z punktu widzenia pierwotnego materjału boksytów ; już w r.1926 podkreślił on, jako zasadniczą różnicę pomiędzy temi dwoma typami boksytów, t.j. że boksyty obszarów wapiennych są przeważnie jedno-wodzianami /monohydrallit według terminologji autora/, a obszarów krzemianowych - trójwodzianami /trihydrallit/ [1].

1/ H a r r a s s o w i t z, Laterit. 1926 i w Metall u. Erz.,1927 str. 181. Metall u.Erz, Die weltwirtschaftlichwichtigste Bauxitumbildung, 1927, 24, str. 589.

W pierwszych zawartość wody waha około 14 %, a w krzemianowych wynosi około 28 %, t.j. jest ona dwukrotnie wyższą. Zawartość Al_2O_3 w tych typach nie odpowiada jednak zawartości teoretycznej, wyższej dla jedno-wodzianów wskutek większej ilości domieszek właśnie w jedno-wodzianach ; są one również trudniej rozpuszczalne niż trójwodziany. Zależnie od sposobu powstawania złóż jednego i drugiego typu, złoża obszarów wapiennych morfologicznie są bardziej zróżniczkowane /Francja, Węgry, Jugosławja i Włochy/, niż złoża typu laterytowego /Arkansas, Gujany, Indje Wschodnie/.

Procesy tektoniczne miały wpływ nietylko na formy złóż w obszarach wapiennych, lecz również na ich dehydratyzację , a w niektórych wypadkach i na większy metamorfizm i związane z tem ich okrzemienienie i zmniejszenie porowatości, jak np. w górach Bihar w Rumunji, co pozwala używać takich boksytów tylko do wyrobu cementu, a nie metalu.

Utworzenie się hydrargilitu, t.j. trójwodzianowej formy tlenku glinu, może być również wynikiem wtórnych przyczyn przy absorbcji wody ; boksyty z obszarów wapiennych, np. niektóre w Istrji /zawierające do 35,93 % wody/ i większa część boksytów Georgji i Alabamy /zawierające do 31,58 %/wody/ mogą należeć do takich wtórnie zmienionych.

Nie wiemy również, od czego to zależy, że krzemiany , ulegając wietrzeniu, dają w jednych wypadkach kaolinowe i allofanowe utwory, które dopiero następnie tracą krzemionkę, a w innych wypadkach przy takich samych klimatycznych warunkach dają bezpośrednio produkty boksytowe. Częściowo zależy to od typu krzemianów ; w Gujanach skały kwaśne nie dają bezpośrednio produktu boksytowego, który powstaje natomiast na skałach zasadowych. Na Madagaskarze jedne i te same skały dają obydwa utwory, a na różnych skałach powstają też bezpośrednio produkty boksytowe /według Harrassowitz'a ,l.c. str. 372/. Jest jakaś różnica w stopniu chemicznej energji procesów wietrzenia lub napięcia energji elektrokinetycznej w hydrozolach.

Znanym jest powszechnie fakt, że w okresie dzisiejszym przy warunkach normalnego, subaeralnego wietrzenia w krajach

leżących na średniej geograficznej szerokości kaolinizacja , jako zjawisko szerokie, regjonalne, nie występuje.

Procesy wietrzenia nie dają takiego zubożenia masy skalnej w krzemionkę, związki alkaliczne i ziemie alkaliczne, aby mógł powstać w większej ilości wodny krzemian glinu, t.j. kaolin [1]. z drugiej strony jest bardzo rozpowszechnionem zjawiskiem [2], że prawdziwe złoża kaolinu, np. w Niemczech /Bautzen, Meissen,około Halle nad Saale, Bitterfeld /, w Czechach /Zettlitz około Karlsbadu, również około Brüx-Mosty , Teplitz, Komotau/, i złoża boksytu np. na Węgrzech /Halimba w Bakonywald/, w Antrim /Irlandja/,w połudn. Francji,znajdują się bezpośrednio pod lub około złóż węgla brunatnego ; to samo można zauważyć dla niektórych ogniotrwałych glinek i nawet przejawów boksytowych pod pokładami węgla kamiennego, np. w Szkocji, na Śląsku, w zagłębiu Saary, w Zwickau /Saksonja/, w Rakonitz /Czechy/, w zagłębiu Moskiewskiem , w Apalachach.

W literaturze gleboznawczej i geologicznej /Senft,Stremme, Ramann i inni/ bardzo rozpowszechniony jest pogląd, że kaolinizacja spowodowana jest przez działalność kwasów humusowych infiltrujących ze złoż węgla lub z pierwotnych torfowisk. Badania t.zw. "podzołu" , t.j. odbarwionej gleby leśnej, powstającej przez działalność kwasów humusowych, nasuwa natomiast wniosek, że ten proces zwiększa w glebie ilość krzemionki, zmniejsza ilość tlenków glinu, daje nieco głębiej koncentraty tlenków żelaza /orsztyn/, a zasady /Ca, Na, K, Mg/ wyługowuje; więc naogół

1/A. S t a h l, Die Verbreitung der Kaolinlagerstätten in Deutschland.Arch.f.Lagerstätten-Forschung. Geol. Landesau. 1912, Heft 12.

2/H. H a r r a s s o w i t z, Laterit, str. 294-303.

J. S t e j s k a l, Lagerstätten feurfesten Rohstoffe in der Tschecho-Slowakischen Republik.Z.f.prakt.Geol. 30, 1931, 129-131.

F.W. F r e i s e, Bauxitlagerstätten in Brasilianischen Staate Minas Geraes . Bildung vom Bauxitlagern in der Gegenwart. Metall.u.Erz . 28, 1931, 501-503.

E.R. L i l l e y, The Geology of Some Kaolin of Westerm Europe. Am. Inst. Min.a. Metal. Eng. Technical Publication. N. 475, 1932.

ten proces idzie w kierunku innym , niż kaolinizacja i laterytyzacja. W okresie dzisiejszym zjawiskę kaolinizacji następuje w warunkach klimatycznych tropikalnych zwykle jednocześnie z laterytyzacją.

Harrassowitz przychodzi do wniosku , że pomiędzy laterytyzacją i kaolinizacją z jednej strony, a złożami węgli brunatnych i kamiennych z drugiej istnieje związek nie przyczynowy , lecz zależny w obydwóch wypadkach od jednakowych czynników natury klimatycznej pomyślnych do utworzenia kaolinu lub laterytu, a następnie również do utworzenia węgli ; tego późniejszego momentu mogło i nie być w innych wypadkach. Proces laterytyzacji wymaga nie tylko długotrwałych, specjalnych warunków klimatycznych, lecz również stosunków morfologicznych pomyślnych dla nagromadzenia produktów wietrzenia, a więc geologicznych okresów tektonicznego spokoju. Harrossowitz posuwa się tak daleko, że tektonicznym przyczynom przypisuje zmniejszenie ilości krzemionki w wodnych krzemianach glinu /kaolin, siallity/ i w wodzianach glinu /allity/, które powstały przedtem przez wietrzenie /laterytyzacja/.

Wnioski Harrassowitz'a zasługują na uwagę w stosunku do takich złóż kaolinu i boksytu, które mają mineralogiczne i geologiczne cechy wspólne ze zjawiskami laterytyzacji, jak np. złoża Arkansasu, Vogelsbergu, Antrim /Irlandja/, lub dla złóż kaolinu około Karlsbadu t.j. w tych wypadkach, gdzie utworzenie się boksytu lub kaolinu jest wynikiem wietrzenia skał, znajdujących się bezpośrednio w spągu złóż boksytu lub kaolinu ; w tych wypadkach następstwo węgli po laterytach lub kaolinach może być wynikiem jednakowych klimatycznych warunków, a nie wynikiem wpływu roztworów humusowych na wietrzenie skał.

Inaczej przedstawia się sprawa dla złóż, które Fox nazwał typem Śródziemnomorskim. Coraz więcej zbiera się faktów , że złoża tych boksytów nie są produktem wietrzenia skał spągowych /dolomitów, wapieni/, że nie jest to "kopalna terra rossa", lecz zmieniony normalny osad , który geologicznie ma związek raczej z warstwami stropowemi ; jeżeli temi warstwami są łupki węglowe /lignitowe/ z pirytem, zachodzi też związek pomiędzy

mineralogicznym składem takiego stropu i procesem boksytyzacji. Ostatecznie niema faktów, któreby przeczyły, że wody humusowe powstałe w związku z pokładami węgla lub lignitu mają wpływ na utworzenie się glin ogniotrwałych, kaolinitów i nawet boksytów /patrz dalej wypadek w Szkocji/.

Fakty zebrane o szarym pirytowym boksycie, stosunek tego boksytu do warstw stropowych z węglem i czarnemi łupkami węglowemi z pirytem i przejście tego szarego boksytu w boksyt normalny, czerwony przez jego utlenienie, - zwraca nanowo myśl do reakcji Hayes'a, Münstera i Delkescampa :

$$Al_2/SO_4/_3 + 3CaCO_3 = Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2 ,$$

t.j. do możliwości utworzenia się boksytu i siarczanów glinu, powstających pod wpływem utlenienia pirytów. Ta reakcja jest pospolitą dla łupków węglowych i pirytowych zawierających ałun. W wypadku redukcji siarczanów glinu przez wapień musi powstawać gips, który zwykle też towarzyszy ałunowym łupkom ilastym. Można stwierdzić w wielu wypadkach w oolitach boksytu, że ałunit jest minerałem wtórnym, lecz nie znamy występowania tego minerału w postaci pierwotnej w złożach nawet szarego boksytu, jako też nie mamy wskazówek również co do obecności gipsu w złożach boksytu na obszarach wapiennych. Jednak reakcje pierwotne utworzenia się soli siarczanowych glinu i redukcja ich do stanu hydrozoli przez substancje węglowo-bitumiczne - są możliwe.

Z Ł O Ż A B O K S Y T U.

STANY ZJEDNOCZONE.

A l a b a m a i G e o r g j a [1]

Złoża boksytów znajdują się wzdłuż wąskiej strefy od okolic miasta Jacksonville, Al. do miasta Adairsville, Geor. na długości dochodzącej do 200 km . Pola w eksploatacji znajdują się w Dyke district w Alabamie, a w Georgji w dolinie rzeki Covsa około miasta Rome i w okregu Wilkinson /Środkowa Georgja/.

W dolinie Coosa wystąpienie boksytów i brunatnych żelaziaków jest związane z krzemionkowemi dolomitami /Knox dolomite/ syluru, leżącemi na łupkach, piaskowcach i kwarcytach kambru. Dolimity są pokryte płaszczem /o miąższości dochodzącej do 100 stóp / eluwjalnym z glin żelazistych z krzemianami.

W Dyke district złoża boksytu leżą bezpośrednio wzdłuż kontaktu dolomitów, na stronie północno-zachodniej, i utworów kambru w ich spągu, na stronie południowo-wschodniej. Masy boksytu leżą w glinach eluwjalnych i są pokryte warstwą 3 - 4 stóp czerwonej piaszczystej gliny. Forma boksytowych skupień zwykle jest nieprawidłowa, wydłużona do 40 - 80 stóp ; miejscami boksyty te posiadają wyraźne uwarstwowienie o różnych barwach i różnej budowie ; granice boksytu są ostre w stosunku do otaczających eluwjalnych glin nie warstwowanych. Budowa boksytu jest przeważnie pizolitowa, konkrecyjna, przechodząca w lużną, gąbczastą. Zawartość tlenków żelaza i krzemionki naogół bardzo mała /patrz analizy/ ; zwykłą domieszkę stanowią hydrargilit i haloizyt:

Stara teorja Hayes'a o powstaniu boksytów przez działanie

1/ H a y e s , Bauxite. 16 Ann. Report U.St.Geol.Surv. ,Part III, 547. 1895.

wschodzących termalnych siarczanowych roztworów na łupki spągowe i przez reakcję siarczanów glinu na dolomity Knox, nie może utrzymać się. Pauls zwrócił już uwagę na podobieństwo tych złóż do Transylwańskich /w Bihar/; towarzyszące boksytowi minerały są takie same, jak w "terra rossa", lecz zwykle są rozkruszone, możliwie wskutek mechanicznego przepłókania boksytu. Według Hayes'a, w Dyke district miejscami boksyty są otoczone ochrowemi i węglowemi łupkami z warstewkami lignitu i grubego piasku, co przemawia za przepłókaniem takich boksytów.

Złoże okręgu Wilkinson leży po drugiej stronie Apalachów; jest to ławica boksytu grubości do 10 stóp, leżąca pomiędzy glinami dolnej kredy /Tuscaloosa formation/ a glinami i piaskami eocenu ; w glinach kredowych występują też pojedyncze gniazda boksytów, a w spągu ławicy leży zbita biała glina kaolinowa. Otaczające gliny można uważać do pewnego stopnia za boksytowe, które można stosować jako materjały ogniotrwałe.

Produkcja boksytu w tych Stanach wynosiła w najlepszych latach przed wojną nie więcej jak 20 % całej produkcji Stanów Zjednoczonych, a w ostatnich latach około 10 %.

A r k a n s a s [1]

Główne pola odbudowy znajdują się na południo-zachód od miasta Litle Rock w Bauxite District /Saline District, Bryant Distr., Fourche Distr./ i mniejsze - około samego miasta /Pulaski Distr./. Dwa obszary, a mianowicie Bryant i Fourche, dają do 80 % - 90 % całej produkcji Stanów Zjednoczonych.

Znaczne masy nefelinowego sienitu tworzą tu intruzje w pofałdowanych paleozoicznych utworach i zostały odkryte przez późniejszą erozję. Nierówna powierzchnia sienitu, który uległ znacznemu rozkładowi, została pokryta utworem boksytowym ; następnie cały ten obszar uległ erozji pod wpływem bieżących wód, prawdopodobnie w okresie trzeciorzędowym i na powierzchni pa-

---

1/ M e a d, Occurence a. Origin of the Bauxite Deposits of Arkansas. Econ. Geol. X., 1915, 1.

leozoicznych utworów i sienitu zostały osadzone lądowe gliny, piaski i szutry, zawierające soczewice lignitu. Masy sienitowe, więcej odporne na erozję, wytworzyły bardziej wzniesione części takiego wyrzeźbienia trzeciorzędowego, a pokrywające je masy boksytu zostały częściowo zmyte i nawet przeniesione w topograficzne depresje i ku krańcom sienitowego obszaru, gdzie często znajdują się boksyty w przewarstwowieniu z trzeciorzędowemi piaskami i szutrami. Erozja czasu dzisiejszego odkryła warstwy trzeciorzędowe, a pod niemi masy sienitu z leżącemi na nich złożami boksytu.

Można więc tu rozróżnić złoża boksytu pierwotne /a/ i wtórne /b/ ; przemysłowe znaczenie mają tylko pierwsze. Zwykle mają one miąższość około 11,5 stóp, lecz w niektórych miejscach znacznie większą, do 35 stóp ; rozmiary w kierunku pionowym są bardzo różne w zależności od postępu erozji, która zburzyła pierwotne złoża. Spąg masy boksytu zwykle jest bardzo nierówny i nieprawidłowy ; sienity spągowe często tworzą znaczne wzniesienia wpoprzek całej masy boksytu ; do 40 % materjału, który odbudowują, idzie w tym wypadku na hałdy.

Wyróżniają tu trzy gatunki boksytu. Najpospolitszym jest boksyt oolitowy, złożony właściwie z koncentrycznych skorupowatych skupień o średnicy od mikroskopijnej do 1 cala i więcej ; takie konkrecje leżą w ziemistej masie boksytu ; przy wietrzeniu takiego boksytu na powierzchni tworzy się szuter /ruda otoczakowa - gravel ore/. Drugi gatunek zowią tu "rudą granitową" albo "gąbkową" /granitic ore, sponge ore/ ; w tym drugim typie można rozróżnić pierwotną budowę sienitu w różnym stopniu zachowania ; zwykle ten gatunek boksytu leży pod boksytem oolitowym i stopniowo do góry przechodzi w taką oolitową rudę, w której szczątki skaleni sienitu stopniowo zostały zastąpione przez boksyt w postaci krystalicznego hydrargilitu ; natomiast do dołu przechodzi ten granitowy boksyt w skaolinizowany sienit, który także stopniowo ustępuje miejsca świeżej skale. Trzecim gatunkiem rudy, najmniej rozpowszechnionym, jest boksyt bezpostaciowy, który zewnętrznie trudno odróżnić od gliny; zwykle jest on domieszką do rudy oolitowej i stopniowo w nią przechodzi.

Wszystkie te gatunki boksytu stopniowo przechodzą w kaolin, co znacznie utrudnia odbudowę złóż, wymagając oddzielenia boksytu od płonnych części. Kolor boksytu waha się od ciemno-czerwonego do mleczno-białego ; te białe części zwykle są już kaolinem. Pospolitą domieszką w boksycie są tlenki tytanu. Chemicznie boksyty Arkansasu w każdem złożu zmieniają swój skład od hydrargilitu /65,5 % Al_2O_3 , 34,5 % H_2O/ do kaolinu /39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2, 14,o % H_2O/ ; w niektórych wypadkach są metasomatyczne przejścia od boksytu do syderytu, który powstał jako wtórny produkt w utworach trzeciorzędowych, zawierających dużo organicznego materjału. Mineralogicznie składową częścią tutejszego boksytu jest hydrarglit w dwóch postaciach : krystalicznej i koloidalnej ; pierwsza przeważa w rudzie granitowej, a druga - w oolitowej. Powstanie rudy oolitowej z granitowej nie ulega tu wątpliwości, a więc koloidalna forma powstaje z krystalicznej, a nie odwrotnie, jak to przyjmują dla laterytu.

Stopniowe przejścia mineralogiczne i chemiczne od sienitu przez części skaolinizowane do boksytu stwierdzają niezbicie eluwjalną genezę boksytu Arkansasu /vide tabl. na str. 119/.

Boksyt Arkansasu jest nadzwyczaj porowaty ; porowatość w nim dochodzi do 40 i 60 %, co stanowczo nie pozwala uważać tej skały za produkt normalnej sedymentacji ; boksyt i otaczające gliny zawierają jako domieszki te same minerały /cyrkon, piryt , baryt, fluoryt/, które znajdują się i w świeżym sienicie ; domieszki te nie są bynajmniej w boksycie rozmieszczone stosownie do ciężaru gatunkowego, co musiałoby się zaznaczyć przy procesie sedymentacji.

W masie boksytu uwidaczniają się pewne wtórne zmiany , a mianowicie w stopniowem zwiększaniu się zawartości wodzianu glinu w kierunku ku dołowi ; górne 1,5 - 2 stopy są znacznie więcej krzemionkowe i te zwalają na hałdy. Takie wyługowanie tlenków glinu z powierzchni prowadzi do tworzenia się na większej głębokości form konkrecyjnych. Tak zwana pizolitowa budowa boksytu musiała powstawać w samem środowisku boksytowej masy granitowego, lub bezpostaciowego typu ; nie jest więc ta budowa właściwie oolitową, która powstaje w środowisku wodnem podczas sedymentacji che-

	Sienit świeży	Sienit częściowo skaolinizowany	Sienit zupełnie skaolinizowany i zawierający boksyt	Boksyt
SiO_2	58,00	52,64	39,80	10,64
Al_2O_3	27,10	29,56	37,74	57,48
Fe_2O_3	1,86	1,06	1,60	2,56
FeO	3,30	0,80	0,10	0,20
MgO	0,25	0,00	0,00	-
CaO	1,62	0,00	0,00	-
Na_2O	6,70	4,46	-	-
K_2O	0,25	0,44	-	-
TiO_2	0,40	1,20	3,30	1,20
H_2O	1,22	9,00	17,00	28,36

micznych utworów. Pizolitowa budowa boksytu jest tylko jednym z przykładów budowy konkrecyjnej, jak to ma miejsce w rudach żelaziaka brunatnego lub w rudach bobowych.

Gliny, towarzyszące boksytowi, należą również do dwóch typów : jedne gliny są masą porowatą i komórkową, która zachowuje budowę sjenitu i stanowi skupienia ziaren skaolinizowanego skalenia; typ ten leży przeważnie w dolnych częściach złóż ; porowatość gliny zależy właśnie od rozkładu i wyeliminowania nefelinu. Drugim typem glin jest masa zbita i nie przepuszczająca wody, powstała widocznie ze zgniecenia i sprasowania części skały skaolinizowanej ; te właśnie gliny stanowią masy płonne, przerzynające bez żadnego porządku całe złoże boksytu. Takie zbite gliny nie ulegały procesowi późniejszej boksytyzacji, dla której potrzebną była pewna porowatość glin. Oczywiście , cały proces boksytyzacji odbywał się w okresie trzeciorzędu , kiedy warunki klimatyczne były inne, niż dzisiejsze ; to, co dzisiaj nazywamy boksytem, było laterytem tamtego czasu.

Z innych obszarów w Stanach Zjednoczonych zasługuje na uwagę Stan Mississippi, w którego w północno-wschodniej części /Colbert County/ znajdują się liczne erozyjne zagłębienia i za-

padliska w wapieniach dolnego karbonu, zapełnione boksytami i glinami /35 - 45 % Al_2O_3/ z żwirami okresu kredowego [1].

Francja.

Złoża boksytu są rozpowszechnione na wielkiej przestrzeni od departamentu Hérault na zachodzie do departamentu Var na wschodzie ; w departamencie Bouches du Rhône niewielkie złoża znajdują się nie daleko od miasta Arles około Orgon i Baux; od nazwy tego ostatniego miasta powstała nazwa boksyt /bauxit/; niewielkie też złoża boksytu są w departamencie Ariege w Pirenejach.

Z czterech departamentów głównym dostawcą boksytu jest departament Var.

Więcej niż połowa całej produkcji idzie na eksport przez porty Tulon i Saint-Raphael. Eksport boksytu waha się od r. 1923 do r. 1933 w granicach od 192.000 ton do 245.000 ton rocznie. Eksport tlenku glinu stanowi tylko 18.600 ton do 24.000 ton rocznie.

W departamencie Hérault około Villeveyrac, niedaleko od Montpellier, masy boksytu leżą na wapieniach oxfordu i pokryte są nierównomiernie utworami słodko-wodnemi górnej kredy /danien/ i dolnego eocenu /garoumnien/ ; pokłady oxfordu tworzą fałdy , na przełomach których boksyt tworzy gniazda i worki. Nieco dalej na zachód około Saint-Chinian boksyt leży pomiędzy utworami piętra duńskiego i wapieniami liasu. W departamencie Ariège /Canal i Pech de Foix/ złoża boksytu zajmują miejsce pomiędzy wapieniami górnej jury i piętra aptieńskiego kredy. W Baux boksyt leży pomiędzy barremem i piętrem duńskiem /słodko-wodne utwory Campanien/.

W dep. Var są stwierdzone na znacznej przestrzeni po obydwóch stronach miasta Brignoles, na gruntach gmin : Le Luc, Cabasse, Thoronet, Rougiers Vieux, Tourves, Nans i innych. Największe kopalnie są około stacji kolejowej Le Luc et le Canet na głównej linji Part-Lyon-Médit, o 4 km od stacji na północ. Złoża około Tulonu w Revest i około Marsylji w Allauch czasowo są zaniechane.

1/Miner.Res. of the Un.St.1933. Waschington, 1927.

Okolice Le Luc są złożone z czerwonych łupków, margli i piaskowców permskich oraz pstrego piaskowca dolnego triasu, które ciągną się od Tulonu do St. Raphael, pokrywając łupki krystaliczne, granity i porfiry tej części francuskiej Rivjery. Na północy nad triasem wznoszą się pierwsze odnogi Alp nadmorskich, złożone z wapieni liasu i jury środkowej ; w fałdach często obalonych pozostały, zaciśnięte i pokryte utworami jurajskiemi, pokłady kredy od dolnego aptu /urgonien/ do turonu. W okolicach Brignoles masy boksytu zajmują stałe miejsce na zdolomityzowanych wapieniach jury i są pokryte wapieniami turońskiemi z hipurytami. złoża mają wyraźnie charakter pokładowy z gniazdami i workami na nierównej powierzchni dolimitów jurajskich. Bardziej złożony charakter mają złoża Le Luc /Sté anonyme des bauxites de France ; Marseille, 67 rue Breteuil/.

Złoża występują na północnym stoku niewysokiego grzbietu, w postaci pokładowej masy o znacznej miąższości, która zalega prawie prostopadle. W stropie tej masy leżą zbite oolitowe wapienie lub dolomity środkowej jury, a w spągu wapienie kredowe, gdzieniegdzie przewarstwowione glinami z lignitem. Cały układ jest więc częścią synklinalnego fałdu, obalonego ku północy.

Roboty górnicze były rozpoczęte bezpośrednio pod powierzchnią zapomocą odkrywek i stopniowo przeszły w odbudowę podziemną, jak przy grubym pokładzie o stromym upadzie. Grubość masy boksytu wynosi conajmniej 15 - 20 m i ze strony stropowej, czyli geologicznie ze strony podkładu, granica masy boksytu i wapieni, zabarwionych nieco na kolor brunatny i czerwony tlenkami żelaza, jest jasną. Ze strony spągowej, czyli geologicznie ze strony nadkładu, boksyty zmieniają znacznie swój zbity, jednolity charakter, przechodząc w boksyt bardziej brekcjowy i zawierający mniej wodzianów glinu ; w wapieniach kredowych czasami można napotkać otoczaki boksytu, co stwierdza niezgodny charakter uwarstwowienia.

Wydany z kopalni i ręcznie oczyszczony boksyt dostarczają kolejką elektryczną /4 km/ do sortowni, leżącej wysoko ponad wioską Le Luc ; tutaj rudę segregują na gatunki, według

wielkości kawałków /triage/ i zapomocą linowej kolejki /1.800 m/ dostarczają ją do stacji kolejowej do wagonów. Odbudowa złoża jest bardzo tania; koszty własne tony rudy wynosiła do wojny loco - port St. Raphael 12 - 14 franków, z których na roboty górnicze przypadało zaledwie 3 - 3,75 fr. Przed wojną na złożach całego obszaru w departamencie Var było zatrudnionych 756 robotników, przeważnie miejscowych Włochów.

Boksyt złoża Le Luc jest wyłącznie czerwony ; białego jak około Brignoles, niema tu wcale. Boksyt w najlepszym gatunku przedstawia zbitą, jednolitą masę o wyraźnie koloidalnej budowie . Masa rudy rozpada się na prawidłowe kawałki wskutek cienkich, ciosowych szczelin, przerzynających całą masę;szczeliny te stwierdzają, że masa rudy uległa tektonicznemu zaburzeniu wraz z otaczającemi pokładami jury i kredy. Ta forma boksytów stwierdza niezbicie, że złoże nie jest utworem epigenetycznym względem otaczających skał; masa rudy była już zakończonym ciałem podczas osadu kredy nadkładu. Trudniej jest ustalić stosunek jej do podkładu jurajskiego.

Złoża boksytu leżą począwszy od Le Luc do Villeveyrac na morskich utworach różnego wieku od liasu do urgonu i są pokryte utworami albo słodko-wodnemi czasu końca kredy, albo morskiemi - turonu, jak w Brignoles. Nasuwa się więc myśl,że podczas jednego z okresów kredy, może albu, albo górnego aptu, warstwy jury, neokomu i urgonu ulegały intensywnej denudacji subaeralnej ; powstały utwory lądowe eluwjalne i aluwjalne boksytu i nadtępnie morze ponownie pokryło całą krainę, lecz nie jednocześnie w różnych miejscach, o czem świadczy nie jednakowy wiek geologiczny warstw stropowych na złożach boksytu. Według Lacroix i Hauga boksyt w południowej Francji mógł być aluwjalnym koncentratem produktów zwietrzenia o typie laterytowym.

Stały związek boksytów francuskich z wapieniami pozwalałby tłumaczyć genezę złóż także zapomocą eluwjalnego rozkładu wapieni spągowych, zwłaszcza tej ich części, która została zupełnie zniesioną. Nadzwyczaj jednolity charakter boksytów Le Luc, po części pokładowy ich układ, pozwala też przypuszczać, że są one utworem osadowym,mechanicznym na powierzchni juraj-

skich wapieni; źródłem substancji boksytowej mogły być skały, których bezpośrednio około złoża nie widzimy. Poglądy Lacroix i Hauga , zdaje się, należy rozumieć w ten sposób, że źródła tego można szukać w laterytowych utworach ongiś na powierzchni mas krystalicznych całego wybrzeża i tych ich części, które następnie osunęły się pod poziom morza na miejscu Tyrrenidy.

Boksyt Le Luc nie ma budowy oolitowej, jak w innych złożach około Brignoles; natomiast budowy brekczjowa jest zwykłą dla górnych jego partyj. W przodkach pod ziemią często można widzieć w czerwonej masie boksytu białe, okrągłe plamy skupień prawie czystego kaolinu. Niektóre z takich skupień udaje się wyjmować i po wysuszeniu ich można stwierdzić, że są to konkrecyjne utwory kaolinu ; świadczą one o wtórnym procesie koncentracji w boksytowej masie krzemionki, która tworzy konkrecje czystego kaolinu, asymilując przytem część wodzianu glinu. Nie można uważać tych kaolinów za ślady pierwszej fazy kaolinizacji, jak w Arkansas, a odwrotnie są one śladem wyługowania krzemionki. Wtórne wyługowanie krzemionki i związanie w postaci kaolinu, który można odsortować od boksytu, tłumaczą małą zawartość krzemionki w rudach Le Luc, co sprawia, że są one jednym z najlepszych surowców do fabrykacji aluminjum, nie zważając na ich dużą zawartość żelaza.

W Le Luc robiono próby wydobycia z czerwonego ubogiego boksytu, bezpośrednio przez stopienie go z wapieniem ,w wielkich piecach, żelaza i aluminjum w stopie lub gliniany wapnia, które można używać dla otrzymania metalicznego aluminjum.

W dep. Var około Le Luc i Brignoles w dokładnie zbadanym pokładzie zapas boksytu wynosi conajmniej 30 miljonów ton rudy o zawartości 60 % Al_2O_3 i 1,5 % SiO_2; wydajność kopalń, zwłaszcza Le Luc, może być znacznie podniesiona. Część rud francuskich importuje się nawet do Stanów Zjednoczonych, których zapotrzebowanie, wynoszące ponad 500.000 ton w r. 1923, nie pokrywało się już własną produkcją. W ostatnich latach Stany Zjednoczone zaczęły otrzymywać boksyty z południowej Ameryki, zwłaszcza Gujany.

Boksyty w południowej Francji według Lapparent'a w częściach stropowych złóż są przeważnie pozbawione żelzanych związków, przyczem są one mniej więcej krzemionkowe ; w częściach spągowych pierwotna krzemionka została zupełnie wyługowana. Pierwotnym materjałem boksytów były nierozpuszczalne gliniaste produkty eluwjalnego wietrzenia wapieni /argiles de décalcification/, pozostające na miejscu wskutek rozpuszczenia węglanów tych skał; te produkty narastały w kierunku od góry do dołu ; boksyt powstawał w miarę takiego narastania gliniastych produktów i spągowe części w złożach są naogół młodsze od części stropowych. Spąg złóż jest zawsze nierówny, skorrodowany i chemicznie zmieniony /strącenie związków żelaza/. W skałach stropowych często są wtrącenia i rogulce boksytu.

Boksyt powstaje z"żelu " glino-żelazistego mniej lub więcej glino-krzemianowego, który jest produktem dekalcyfikacji skał wapiennych. Przez wysychanie żel ulega spękaniu i rozkruszeniu, a zapadanie części stropu wskutek objętości materjału gliniastego mniejszej od objętości wapiennych skał powoduje wymieszanie się kawałków starszego odbarwionego boksytu z boksytem spągowym czerwonym, i powstaje typ boksytowej brekczji. Odbarwienie boksytu może postępować również wzdłuż szczelinek i powstaje w tym wypadku typ brekczjowy,złożony z kawałków boksytu czerwonego, tkwiącego w otaczającej odbarwionej mikrokrystalicznej masie.

Związki żelaza mogą być wynoszone z pierwotnej masy z dołu ku powierzchni i następuje wzbogacenie w żelazo boksytu pierwotnie ubogiego, o ile inne przyczyny geologiczne nie prowadzą do zniszczenia takiej skorupy.

Również i w złożach francuskich spotyka się osady węgli brunatnych i w tych wypadkach kwasy humusowe mogą być czynnikiem "deferyfikacji", t.j. odbarwienia boksytu. Jeżeli ten okres obejmuje pierwotny żel aż do czasu jego boksytyzacji, to raczej wstrzymuje on wyeliminowanie z takiego żelu krzemionki.

1/ Jacques de L a p p a r e n t, Les bauxites de la France Méridionale. Mém. à l'explication de la carte géol. détaillée de la France. Paris, 1930.

Złoża w dep. Var są bardzo skomplikowane; niektóre z nich w spągu są żelaziste i posiadają zawartość znaczną krzemionki ; w środkowej partji są one bogate w tlenki glinu i żelaza, a w stropie - krzemionkowe i bez związków żelaza. Zwiększenie zawartości krzemionki w spągu, wbrew ogólnemu prawu, może zależeć od pierwotnego charakteru skał.

Normalne produkty wietrzenia wapiennych skał zawierają zwykle około 3 - 6 % tlenków żelaza; więc wzbogacenie w żelazo niektórych boksytów dochodzące do 20 % tlenków żelaza należy tłumaczyć wtórnem przemieszczeniem żelaza.

W złożach boksytów Prowancji, rozmieszczonych wzdłuż morza Śródziemnego, spąg ich stanowią utwory od środkowej jury do aptu, a w stropie są utwory od cenomanu do piętra duńskiego /"rognacien"/. We wschodniej części tego obszaru /dep. Var/ w spągu boksytów występują wapienie i dolomity środkowej jury, a dalej na zachód /dep. Buches du Rhône i Hérault/ w spągu leżą wapienie górnej jury i dolnej kredy. Złoża te są zlokalizowane na wąskim przesmyku /"durancien", który łączył lądy les Maures i środkowej płaskowzgórze Francji, oddzielając morze Alpejskie od zatoki Pirenejsko-Prowanckiej/, erozja którego to lądu była znaczniejszą na wschodzie.

W stropie boksytów znajdują się morskie utwory przeważnie górno-kredowe /maastrychskie/, często poprzedzane przez rozwój osadów słodko-wodnych z lignitem.

Energiczne wietrzenie wapieni posuwa się w kierunku ku dołowi do poziomów, na których skały są trudniej rozpuszczalne; jeżeli wapienie leżą na dolomitach, powierzchnia kontaktu tych skał jest granicą energicznego wietrzenia wapieni. Powyższe stosunki tłumaczą ten fakt, że na południu Francji złoża boksytu w wielu wypadkach mają w spągu dolomity, których proces wietrzenia postępuje wolniej; jest rzeczą oczywistą, że ta powierzchnia dolomitu nie może leżeć niżej, niż ogólna baza erozji, bo inaczej wody nie mogłyby do niej dostrzeć. Powszechnie niema również wielkiej niezgodności w uławiceniu warstw spągowych i stropowych, przedzielonych masą boksytu, co świadczy o tem, że silniejsze ruchy tektoniczne nastąpiły dopiero po osa-

dzeniu się warstw stropowych. W związku z takiemi ruchami mogły powstawać szczeliny w całej serji skał i w takich szczelinach zostały osadzone żelaziste produkty wietrzenia, czasem z domieszką materjału boksytowego ; takie późniejsze eluwjalne czerwone żelaziste gliny nie mają budowy pizolitowej.

Według Lapparent'a boksyty południowej Francji są również typu laterytowego i powstały one wskutek podobnych warunków klimatycznych i topograficznych, jak w krajach tropikalnych, lecz ze skał wapiennych.

W laterytowych boksytach podzwrotnikowych około powierzchni pospolitem zjawiskiem jest "skorupa żelazista", a w boksytach południowej Francji około powierzchni znajdują się raczej białe boksyty, a czerwone żelaziste występują w partjach dolnych. Lapparent przypuszcza, że lateryty krajów tropikalnych są utworem, chociaż utworzonym po czasie eoceńskim, to jednak młodszym niż boksyty Francji, których rozwój jest ukończony ; natomiast w laterytowych boksytach krajów podzwrotnikowych proces boksytyzacji nie jest jeszcze ukończony.

Na podstawie wyników badań wykonanych w ostatnim czasie /Harrassowitz, Fox, Lapparent/ można przypuszczać, że laterytyzacja i późniejsza boksytyzacja są skomplikowanemi fizyko-chemicznemi procesami rozwijającemi na produktach wietrzenia, które tworzą mieszaninę wodnych krzemianów glinu i wodzianów glinu i które mogą powstawać na skałach bardzo różnego składu. Teorja Kispatića i Paulsa o terra rossa , jako o pierwotnym materjale boksytów krasowych obszarów /boksyt jest kopalną formą terra - rossa okresu dzisiejszego/, zmienia się w teorję rozwoju boksytu z produktów dekalcyfikacji wapiennych skał.

Stosunki morfologiczne przesmyku Durance w różnych okresach regresji morza przed eocenem mogły być bardzo podobne do stosunków byłego archipelagu wysp na miejscu dzisiejszych krasowych obszarów na wschód od Adrjatyku i na Węgrzech. Jednak można mieć pewne zastrzeżenie co do wniosków Lapparenta ; skład chemiczny boksytów Francji nie odpowiada składowi trojwodzianowych laterytowych utworów. Zbita struktura boksytów w złożach Le Luc jest zupełnie inną niż struktura porowata laterytowych boksytów

w Arkansas i w Gujanach. Jeżeli fizyczne i chemiczne właściwości boksytów w południowej Francji są wynikiem przyczyn tektonicznych, to dawna myśl Lacroix i Haug'a o eluwjalnem pochodzeniu tych złóż, powstałych z produktów wietrzenia typu laterytowego , skał krzemianowych wielkiego starego lądu, byłaby bardziej do przyjęcia, niż nowe poglądy Lapparenta o powstaniu tych boksytów przez dekalcyfikację samych tylko wapieni.

A N G L J A.

I r l a n d j a.

W okręgu Antrim, północna Irlandja,około Belfastu, kopalnie boksytu znajdują się około Parkmore, Templepatrick i Billington /Londonderry/. W r. 1917 dały one 14.724 ton ; obecnie produkcja znacznie spadła.

Złoża boksytu znajdują się na powierzchni wulkanicznych tufów i konglomeratów, stanowiących płaszcz na wylewach bazaltowej /dolerytowej/ lawy wieku dolno-trzeciorzędowego. Po okresie wietrzenia tych wulkanicznych utworów nastąpił nowy wylew lawy w górnym miocenie, tak, że złoża boksytu leżą pomiędzy dwoma wylewami law , co wymaga kosztownej podziemnej odbudowy.

Ławice boksytu są bardzo nieprawidłowe ; występują one na powierzchni dolnej lawy, często są poprzecinane dajkami i intruzjami materjału riolitowego. Okres laterytyzacji wulkanicznego materjału był niedostateczny dla zupełnego oddzielenia wodnych tlenków glinu od tlenków żelaza i krzemionki ; okres ten został przerwany przez sedymentację płytko-wodnych, jeziornych, lignitowych osadów, a nie przez wylewy górnej lawy. Ławice /o grubości dochodzącej do 10 stóp/boksytu/leżą często pod pizolitowym, /bobowym/ limonitem i są przewarstwione żelazistemi i lignitowemi glinami.

Boksyt zawiera dużo krzemionki, zaś Al_2O_3 nie więcej niż 53 %, znaczną ilość TiO_2 , dochodzącą do 9 % , i nieco siarki, pochodzącej prawdopodobnie ze stropowych osadowych

warstw.

W Szkocji na polach węglowych North Ayrshire stwierdzono w latach 1922 - 1923 w stropie serji Millstone Grit, pod dolnym węglowym pokładem produktywnej serji, stały pokład glinu o zawartości Al_2O_3 - 34,67 % , SiO_2 - 41,68 % , TiO_2 - 6 - 10 %, Fe_2O_3 - 3,52 % i wody około 13,53 %. Pokład ten leży pośród warstw glin ogniotrwałych, piaskowców i bazaltowych law. Według Fox'a, ten pokład nie jest produktem laterytyzacji bazaltów, lecz raczej produktem ich rozkładu wskutek działalności wód węglanowych i humusowych, uzależnionych od występujących wyżej pokładów węgla ; byłby to wypadek utworzenia kaolinitowych produktów /litomarga/ ze skał bazaltowych w kontakcie ich z pokładami węgla.

N i e m c y .

Na północnej stronie bazaltowego /wieku tortońskiego/ obszaru Vogelsberg [1], na wschód od miasta Giessen, w wielu miejscach są rozwinięte niezwykłe produkty wietrzenia bazaltu w postaci żwirów i ciemnej gliny ze szczątkami bazaltu i konkrecjami limonitu, - tak zwany "rudonośny pokład" /Erzführende Schicht/, czyli "Waschерzlager" o miąższości dochodzącej do 12 - 20 m . Ten pokład, z którego przepłókują limonit o pizolitowej budowie /czasem jest to wyraźna bobowa ruda/, stanowi luźną ziemistą masę, barwy brunatno-czerwonej i żółtej , z licznemi cienkiemi nieprawidłowemi soczewicami i ławicami pizolitowego limonitu o grubości dochodzącej do 10 cm. Miejscami w tej masie jest zachowana nawet budowa porowatego bazaltu, a w spągu jej znajduje się zwietrzały bazalt.

Na tym pokładzie leży brunatno-czerwona glina /rote-Erde/, nazywana strefą wietrzenia /Verwitterungszone/, która przechodzi bez wyraźnej granicy w rudonośną masę ; spągowa jej część zawiera dużo odłamków limonitu ; nieco wyżej znajdują się konkrecje i rogulce limonitu, a bliżej stropu znaj-

---

1/ M ü n s t e r, Die Brauneisenerzlagerstätten der Seen- und Ohmtals am Nordrande des Vogelsgebirges. Z. f. pr. Geol. 1905, 6 - 7.

duje się wiele otoczaków boksytu, które miejscami dają rodzaj pokładu. W tych boksytach można zauważyć również budowę bazaltu. Glina czerwona otaczająca pasemka boksytu jest również boksytowa. Na powierzchni wszystkie te warstwy są pokryte glebą lub lössem. Eluwjalne pochodzenie czerwonej gliny przy pewnym jej stopniu laterytyzacji jest bardziej prawdopodobne, niż przytoczone już wyżej przypuszczenia Münstera, chociaż wszystkie te utwory zostały nieco przeniesione na inne miejsce i przepłókane.

Chemiczny skład boksytowej gliny jest zbliżony do składu laterytu i zawartość wody /24 - 29 %/ jest większa, niż w boksytach Francji i Włoch.

Węgry.

Złoża boksytu /Gant na płaskowzgórzu Vertes i około Ajka w okolicach jeziora Balaton/ są to/ znacznej miąższości /w Gant dochodzą one do 100 stóp/ masy, leżące niezgodnie na nieprawidłowo skorodowanej powierzchni dolomitów górnego triasu.

Na złożach w Gant w kontakcie dolomitów i boksytu są wyraźne ślady metasomatyzmu wapiennych skał przez wodne tlenki glinu. Boksyt brunatnej i rzadziej czerwonej barwy ma niewyraźne uwarstwienie i przechodzi w szare, t.zw. pirytowe boksyty. W ich stropie leży serja ziemistych wapieni i szarych łupków z pirytem i lignitem, pokrytych numulitowemi wapieniami eocenu. Cała stropowa serja jest, zdaje się, analogiem warstw Cosina w Istrji. Boksyty należą do okresu wielkiej regresji morza w środku okresu kredowego i mają związek z sedymentacją osadów począwszy od górnej kredy do środkowego eocenu, według koncepcji Fox'a ; dolomity, występujące w spągu, zawierające tlenków glinu więcej niż krzemionki, mogły dostarczyć materjału dla boksytowego osadu. Dolne partje boksytu , jasnego koloru, są bogatsze w Al_2O_3 , niż górne, i według Fox'a, czerwone ich zabarwienie zależy od późniejszego utlenienia szarego pirytowego boksytu. Odbudowa złoża jest zmechanizowana.

Złoża w okręgu Bakany /Halimba/ są przedłużeniem na SW strefy Vertes i charakter tych złóż jest podobny do złóż z Vertes. Występują tu też bazaltowo-mioceńskie wylewy, które przecinają złoża boksytu, więc te lawy są młodsze niż złoża boksytu ; niema też boksytów tam, gdzie warstwy eocenu pokrywają utwory liasowe, natomiast są boksyty pomiędzy dolomitami triasu i utworami dolnej kredy /urgońskiej/.

Zapas określono na 140 miljonów ton do głębokości 130 stóp przy grubości mas od 4 - 36 stóp. Materjał /Al_2O_3 - 43 - - 47 %/ jest niższego gatunku, niż w Gant.

W złożach Villany boksyty leżą w postaci soczewic pomiędzy stromo zapadającemi warstwami wapieni malmu i niezgodnie na nich leżącemi wapieniami urgońskiemi, a czasem bezpośrednio na wapieniach malmu. Jest rzeczą możliwą , że boksyty są młodsze od obydwóch serji wapieni i są tylko workami, zapełnionemi produktami ich wietrzenia ; w tym wypadku boksyty mogą być stosunkowo młodego wieku, lecz nie późniejszego od górnego trzeciorzędu, kiedy boksyty razem z otaczającemi skałami uległy tektonicznym zaburzeniom. Materjał nadaje się tylko do fabrykacji cementu.

Rumunja.

Złoża znajdują się w Transylwanji w górach Bihar ; występują one w grupach na kilku obszarach [1] na N i S od wystąpień dacytów i riolitów. Boksyty leżą w zagłębieniach i jamach wapieni przeważnie malmu pod warstwami dolnej kredy lub górnej /warstwy Gosan/.

Geologiczny charakter tych złóż jest podobny do złóż na Węgrzech. Zawartość wody jest niska /11 - 12 %/ ; czerwony oolitowy, wyraźnie warstwowany boksyt jest zbitą masą, nieporowatą, nadającą się najbardziej do fabrykacji materjałów ogniotrwałych.

Boksytowe obszary leżą na południe od linji kolei żelaznej, biegnącej z Grosswarden do Klausenburga /Cluj/ : w do-

---

1/ P a u l s, Z.f. prakt. Geol. 1913, 12.

linie rzeki Jad około Remecz /zapas tego pola wynosi 20 miljonów ton materjału, Al_2O_3 - 55 - 58 %/ ; na zachód od rzeki Jad znaczne pola boksytów są zbadane na wyżynie Kiralyerdö /Cucul, Cruci ; zapas dochodzi do 20 miljonów ton/, a na południe w dolinie Galben /Peatra Galbina, zapas około 1 miljona ton/.

Według Pauls'a złoża miały być typem kopalnej terra rossa, częściowo na wtórnem łożysku. Według koncepcji Fox'a są to utwory osadowe, które uległy odpowiednim procesom wietrzenia.

Beyschlag [1] w swoim czasie podkreślił, że strop złóż boksytu jest gładki, dobrze uwarstwiony, a skały /wapienie kredowe/ są bitumiczne i nie zawierają odłamków boksytu. Złoża boksytu tworzą powłokę na szerokiej przestrzeni występowania wapieni malmu, skorrodowanych czasem w formy bardzo dzikie, a sama powłoka boksytu jest pokrytą zgodnie stropowym dolno-kredowym wapieniem, jak gdyby ponowne pokrycie wodą nąstąpiło bezpośrednio po utworzeniu boksytu. Zapełnienie boksytem czwartorzędowych dolin i jam krasowego typu jest zjawiskiem wtórnem. Beyschalg nie widział jednak żadnych innych dowodów, oprócz samego istnienia złóż boksytu, aby pomiędzy malmem i dolną kredą był okres lądowego rozwoju całego obszaru.

J u g o s ł a w j a.

W Słowenji /Krajna/ , w Chorwacji /Kroacja/, w Dalmacji i Czarnogórze /Montenegro/ , w Bośni i Hercegowinie są znane liczne złoża boksytów we wszystkich tych obszarach o krasowym krajobrazie, na wapieniach górnego triasu i kredy.

W Słowenji znane są złoża : 1/Rudnica około Bistrica /Feistritz przy koleji żelaznej do Trjestu/, złoża boksytów tworzą tu nieprawidłowe gniazda i worki /wocheinit/ w wapieniach jury i triasu. 2/ Około Prassbergu, Celje /Cilli/ i Kamnik , gdzie boksyty mogą być uzależnione od wystąpień andezytowej la-

---

1/ F. B e y s c h l a g, Neuere Beobachtungen an der Bauxitlagerstätten des Bihar - Gebirges in Ungarn. Z.f.prakt.Geologie. 1918, Heft 3.

wy i kwarcowych porfirów. Harrassowitz uważa, że gwałtowna tektonika alpejska była przyczyną desylifikacji tych boksytów typu laterytowego, zwłaszcza na niewielkich złożach, jak Slatina.

Chorwacja : Mazin, Brůvno, Grdin Breg, około Gracac /Grachatz/ w Południowej Chorwacji. Boksyty są krzemionkowe , leżą na wapieniach środkowego triasu i w stropie mają utwory eoceńskie ; zapas około Grachatz /Vratce , Rudo Polje / wynosi ponad 1 miljon ton, lecz materjał nie jest wysokogatunkowy.

Dalmacja: wielkie złoża około Drnis /Kalun około Sebenico/ ; boksyt leżą jako nieprawidłowa ławica /o grubości około 1 m/ pomiędzy stromo nachylonemi pokładami wapieni z Alveolina, należącemi do dolnego eocenu i wapieniami środkowego eocenu, lub pomiędzy wapieniami rudystowemi górnej kredy i warstwami Cosina przynależnemi do eocenu ; w boksytach znaleziono skamieliny Cardiun. Boksyt jest czerwony, a w kontaktach z wapieniami żółty. Wyraźne ślady działalności wody z powierzchni wzdłuż stropu złoża pozwalają przypuszczać, że na głębokości czerwone boksyty zmieniają się na szare pirytowe. Odbudowa osiągnęła już głębokość 350 stóp. Złoża są również na wyspach Dalmacji, jak Cherso i Veglia /około Fiume/, Lessina około Spalato /Split/.

Hercegowina : znaczne złoża są nad Adrjatykiem w okolicy Mostar, Zitomislic i Gradac /Ladenci, Lasic, Siroki Brijec/. Boksyty leżą tam na wapieniach kredowych i dolomitach triasu i są pokryte miejscami słodko-wodnemi marglami. Przekroje złóż są bardzo podobne do przekrojów francuskich około Brignoles.

Czarnogóra : złoża znajdują się w wielu miejscowościach wzdłuż brzegu morza Adrjatyckiego /około Scutari/ pomiędzy Bar i Uljcinj /Dulcigno/ w postaci soczewic i nieprawidłowych mas na kredowych wapieniach rudystowych pod wapieniami miljolitowemi eocenu. Około Niksic /Crvena Kita na północ od Cattaro/ boksyty znajdują się na wapieniach dolnej kredy ; czerwone boksyty przechodzą w szare pirytowe i w nich były znajdowane skamieliny słodko-wodnych gastropodów.

W Jugosławji jest tylko jedna fabryka /Mosta/ dla przeróbki boksytów na bezwodny tlenek w Lubljana /Laibach/.

Katzer [1] opisał w swoim czasie złoża boksytu w Hercegowinie i zwrócił uwagę na to, że w złożu Domanovic ławica boksytu, znajdująca się pomiędzy wapieniami alweolinowemi dolnego eocenu i wapieniem numulitowym środkowego eocenu, zawiera przerosty, wkładki piasków, które powtarzają się również w wapieniu stropowym; na powierzchni spągowych wapieni są jedynie słabe ślady rozmycia. Cała serja jest utworem brzeżnym; w przerostach z piasków są drobne otoczaki skał, przyniesionych z daleka /łupki, gabro i inne/, więc jest to nie tylko materjał nierozpuszczalny, pozostały po zwietrzeniu wapieni.

Ławica boksytu jest raczej brzeżnym szlamowym utworem, osadzonym w płytkiej części morza środkowego eocenu. Katzer wyraża wątpliwość, aby taki szlam mógł mieć pierwotny chemiczny skład boksytowy, prawdopodobniej musiał on mieć skład glino-krzemianowy, podobny do tego, jaki mają zwykłe produkty dekalcyfikacji wapiennych skał.

Katzer wyróżnił już boksyty, powstałe z takich produktów okresu lądowego, i boksyty, jak w Domanovic, które są przetworzeniem morskich brzeżnych osadów.

W Ł O C H Y.

Ś r o d k o w e A p e n i n y.

Złoża były odkryte około Avezzano /Abruzzi/ i około Sora /Campagna/. Złoża, występujące około Avezzano Pescosolido w dolinie rzeki Liri [2] /około koleji żelaznej Roccasecca-Avezzano/ są mniej więcej prawidłowemi ławicami grubości 5 - 8 m pomiędzy białemi wapieniami o stromym upadzie; wapienie należą

1/ Fr. K a t z e r, Das Bauxitevorkommen von Domanovic in der Herzegowina. Z.f.pr.Geol., 1917. Heft 8.

2/ L o t t i, Ostungarische und italienische Bauxite. Z.f.pr. Geologie, 1908, 12.

N o v a r e s e, Der Bauxit in Italien. Z.f.pr.Geol.1903,8.

do górnego cenomanu i dolnego turonu. Boksyt, zabarwiony czerwono brunatno, ma budowę pizolitową z grubemi konkrecyjno-skorupowatemi partjami. Zawartość Al_2O_3 - 54,6 % - 58,85 % ; Fe_2O_3 - 30,63 % - 18,52 % ; SiO_2 - 3,65 % - 7,91 % ; H_2O - 11 % - 14 %. Według spostrzeżeń Lotti'ego, masa boksytu przechodzi w kierunku stropu przez ilasto-żelaziste łupki w warstwy pstrego wapienia. W spągu niema takich stopniowych przejść, gdyż leży tu skorrodowany wapień, w który boksyt wciska się, otacza odłamki wapienia i cementuje je w brekcję lub nawet konglomerat. Wapienie w kontakcie z boksytem są zabarwione na czerwono lub brunatno. W wapieniach znajduje się dużo skamielin Requienia, których skupienia tworzą w spągu i wstropie boksytowej masy brekcję muszlową, scementowaną w stropie cementem wapiennym z pizolitowemi ziarnami boksytu.

Lotti przyszedł do wniosku, że boksyt i wapień stropowy są osadem jednoczesnym; dziś odkrywki kopalniane pozwalają stwierdzić, że boksyt jest utworem starszym od wapieni stropowych, które były zanieczyszczane boksytowym materjałem w okresie ich sedymentacji.

Złoża Lecce dei Marsi, około koleji żelaznej Rzym-Castellamare-Adriatico, są podobne do Pescosolido, lecz boksyt jest bardziej żelazisty.

I s t r j a.

Główne dziś przemysłowe złoża Włoch znajdują się w Istrji i na sąsiednich wyspach ; 75 % produkcji boksytów we Włoszech otrzymuje się z tego obszaru. Kopalnie znajdują się w okolicach Polo, jak Portole, Visinada, Vissignano, Pisino, Albona, Altura i t.d.

Wszystkie złoża mają charakter worków, gniazd w wapieniach górnej kredy, które są pokryte utworami lignitowemi warstw Cosino /Liburnica formacja, Carpano, eocen/ ; złoża boksytu są młodsze od wapieni spągowych. Czerwone boksyty przechodzą ku dołowi w szare pirytowe boksyty. Te ostatnie są właściwą pierwotną postacią złoża i dają normalne, czerwone

boksyty przez utleniającą działalność wody z powierzchni. Według Fox'a , szare pirytowe boksyty mają genetyczny związek z pirytowemi łupkami, należącemi do lignitowej serji Cosino.

Gliny typu terra rossa pokrywają wapienie kredowe i gniazda boksytu, i widocznie są młodsze od mas boksytu.

R o s j a.

Złoża boksytu stwierdzono w r. 1917 w powiecie Tychwińskim /na wschód od Petersburga / na znacznej przestrzeni pośród warstw dolnego karbonu w serji glinek ogniotrwałych, które były tu oddawna przedmiotem odbudowy.

Dolny karbon jest wykształcony jako gliny, często ogniotrwałe i piaski /dolne piętro węglowe C_1^1/ ze znaczną domieszką węglowych cząsteczek i szczątków roślinnych /Stigmaria, Calamites, Lepidodendron/ , lecz bez pokładów węgla w tej miejscowości ; ciemne gliny węglowe tylko miejscami przechodzą w warstewki węgla ilastego. Miąższość tego piętra dochodzi do 30 m. Ze wschodu dolne piętro karbonu jest pokryte wapieniami gornego piętra dolnego karbonu /C_1^2/ z Productus giganteus ; miąższość piętra dochodzi do 80 m .

Od zachodu piętro węglowe jest ograniczone wystąpieniami piaskowców i glin /zielonych, brunatnych/ górnego dewonu /D_3/. Cała ta serja, od górnego dewonu do wapieni produktusowych, ma bardzo łagodne nachylenie ku wschodowi i na znacznej przestrzeni jest pokryta utworami lodowcowemi.

Materjał utworów piętra węglowego jest bardzo podobny do materjału utworów dewonu z wyjątkiem węgla i cząsteczek węglowych. Prawdopodobnie osady piętra węglowego są tylko przepłókanym i przetartym materjałem skał dewońskich ; nastąpiło to w okresie spokojnej regresji morza, co miało miejsce od górnego dewonu do epoki wapienia produktusowego, kiedy to nastąpił początek transgresji morza karbonu. Okres lądowy był, przejściowym na granicy dwóch geologicznych okresów.

Pośród glin dolnego karbonu rozróżniają plastyczne, serycytowe gliny i gliny ogniotrwałe, kaolinitowe ; wśród tych

ostatnich były dawno znane gliny nieplastyczne /"suchar"/, o zawartości Al_2O_3 większej, niż w normalnych kaolinitach. Glinki ogniotrwałe leżą jako warstwy i w postaci nieprawidłowych gniazd wśród pstrych glin i piasków dolnego piętra dolnego karbonu, miejscami bezpośrednio na utworach dewońskich, zwykle w towarzystwie gniazd limonitu.

Systematyczne chemiczne analizy glinek ogniotrwałych i roboty poszukiwawcze stwierdziły obecność utworów boksytowych w postaci brunatnych i białych, porowatych i brekcjowych mas, przyjmujących budowę pizolitową przez zapełnienie wolnych przestrzeni formy okrągłej, wydłużonej lub nieprawidłowej ; w takich pizolitowych formach substancja boksytowa, tlenki żelaza i kalcyt powtarzają się jako koncentryczne skorupki, co świadczy o wtórnej genezie tych form pizolitowych.

Warstwy i gniazda boksytu w serji dolnego karbonu stwierdzono nie tylko pod pokrywą lodowcowych utworów wzdłuż rozmytej granicy pomiędzy dewonem i wapieniami produktusowemi, lecz również bezpośrednio pod płatami tych ostatnich, które zajmowały poprzednio większą przestrzeń ku zachodowi. Takie stosunki geologiczne wykluczają powstawanie boksytów przez laterytyzację warstw spągowych /dewon/, jak również odbierają jakiekolwiek znaczenie wapieniom produktusowym w związku z powstaniem boksytów według koncepcji terra rossa. Wypowiadano bowiem przypuszczenie, że tutejsze boksyty są produktem powierzchniowego wietrzenia utworów dewońskich i węglowych po okresie erozji piętra wapiennego karbonu [1].

Według innej koncepcji [2], dzisiejsze złoża są produktem erozji laterytowych utworów, powstałych na skałach górnego dewonu, następnie zniszczonych, a przeważnie skał krystalicznych na miejscu jeziora Oniega i jego okolic. Związki wodzianu glinu

---

1/ S t o p n i e w i c z i I k s k i u l, Tichwiński boksyt. Akademja Nauk. Naturalne surowce Rosji. Zeszyt 31. r. 1919 / w jęz. rosyjskim/.

2/ S. M a l a w k i n, Tichwińskie boksyty. Bull. du Com. Géol. 1925, t. XLIV, N 1 i Aluminium a. Bauxite. Mineral Resources of the U.S.S.R. Leningrad 1927.

i glino-krzemiany /glinki ogniotrwałe/ były wynoszone wzdłuż brzegu dewońskiego lądu i ulegały koagulacji przez elektrolity, jakiemi mogłyby być zwłaszcza kwasy humusowe.

Przeciwko takiej aluwjalno-laterytowej koncepcji można mieć to zastrzeżenie, że samą obecność laterytu na zachodzie jest hypotetyczną, także można wysunąć zastrzeżenie przeciwko takiemuż przypuszczeniu o genezie złóż południowej Francji, natomiast słuszną jest myśl o możliwości sedymentacji koloidalnych wodzianów glinu i glino-krzemianów w postaci szlamów i ich niejednakowej koagulacji.

Trzecia koncepcja [1] genezy miejscowych boksytów tłumaczy utworzenie się ich na miejscu /in situ/ z glin dolnego piętra dolnego karbonu rozkładem tych glin przez kwas siarkowy ; przez reakcję siarczanu glinu z kalcytem może zostac strącony wodzian glinu, jak to przypuszczał już Hayes Lotti i inni [2].

Na obszarze rozprzestrzenienia dolnego piętra dolnego karbonu /zagłębie Moskiewskie/ są znane w wielu miejscach gliny typu "suchar" o większej zawartości niż to ma miejsce w zwykłych kaolinitach ; również obecność pirytu jest powszechna w piętrze węglowem, a brak gipsu, np. w złożach Tichwińskich, w ilości odpowiedniej w stosunku do ilości boksytu, należy wytłumaczyć usunięciem jego w postaci roztworów.

Do tych koncepcyj rosyjskich geologów można dodać jeszcze jedną : Z praktyki ceramicznej wiadomo, że w glinach, a zwłaszcza w glinach ogniotrwałych są obecne koloidalne wodziany glinu , które są produktem normalnego wietrzenia , a nie koniecznie procesu rozkładu kaolinitów. Obecnośc kwarcu w glinie, np. w jej gatunku, zwanym w Rosji "suchar" , nie pozwala stwierdzić wodzianu glinu przez zwykłą ryczałtową analizę. Ilość wodzianu glinu zwiększa się w obecności roztworów humusowych i pirytu /wypadki w Airshire, szare pirytowe boksyty Istrji, Dalmacji, na Węgrzech /.

1/ O. A n s h e l e s, A microscopic investigation of the clays, sands and bauxites of the governement of Cherepovetz. Bull. du Com. Géol.1927,t. XLVI, N.2.

2/ A.F e r s m a n, Geochemja Rosji.Pietrograd,1922,w jęz.ros.

Normalny osad w okresie węglowego piętra dolnego karbonu zawierał glino-krzemiany i wodzianu glinu ; osad w czasie sedymentacji i bezpośrednio po niej ulegał procesom diagenezy, a nie wietrzenia, również przy udziale roztworów humusowych /obecność węgli/ i żelazistych /obecność pirytu/. Stan mniej więcej jednorodny, szlamowy, i nasycony wodą części takich osadów był jednym z warunków rozdzielenia koloidów i koncentracji wodzianów glinu. Proces diagenetyczny zatrzymuje się po utworzeniu nadkładu /wapienie produktudowe/, który może być czynnikiem po - myślnym raczej dla zachowania diagenetycznych nowo-utworów,o ile nie wpływa ujemnie przez nadmierne uszczelnienie osadów przed zakończeniem diagenetycznych procesów. Dla takiego powstania boksytowych utworów nie odgrywa roli przerwa stratygraficzna , okres lądowy, jak tego wymaga hypoteza o powstaniu boksytu typu laterytowego lub terra rossa.

Budowa fizyczna i skład chemiczny boksytów Tichwińskich są podobne do boksytów francuskich z Brignoles; istnieją formy porowate i zbite , formy oolitowe i mniej więcej brekczjowe ; skład chemiczny boksytów waha się od boksytu wysoko-gatunkowego /70% Al_2O_3/ do boksytowych glin ; zawartość wody wynosi 12 - 14%, rzadziej dochodzi do 18 % - 20 %. Są szczątki pseudomorfoz limonitu po pirycie ; lokalne zwiększenia CaO jest wyraźnie wtórne. Zawartość SiO_2 wyraźnie zwiększa się w dolnych częściach przy większej miąższości boksytowej masy, bądź to niezależnie od zawartości Al_2O_3, bądź to w innych wypadkach w zależności od przewagi kaolinowego charakteru masy, co przypomina warunki utworzenia się litomargi /"lithomarge"/ w laterytach. W mineralogicznym składzie boksytu rzadko stosunkowo stwierdzono hydrargilit , a daleko częściej jedno-wodzian w postaci nie krystalicznego diasporu, lecz drobnych okrągłych ziarn koloidalnego żelu. Substancja takiego żelu jest często zmieszana z krzemionką, jakgdyby te dwa koloidy nie zdążyły ulec selekcji, lecz dały wspólną masę, która jednak nie jest kaolinową. To samo odnosi się do wodnych tlenków żelaza, które jednak częściej przechodzą w stan rudy limonitowej. Niska zawartość wody jest wynikiem pierwotnego charakteru chemicznego, a nie wynikiem tektoniki, jak to przyj-

mują dla boksytów prowincji Śródziemnomorskiej; natomiast krystaliczny hydrargilit przy wybitnie jedno-wodzianowym typie boksytu może być wynikiem wtórnych przyczyn.

Złoża boksytu stwierdzono na przestrzeni dochodzącej do długości 100 km, a zapasy ich w r. 1926 określono na 4 miljony ton boksytu i 4.192.000 ton glin boksytowych. Prawdopodobnie teraz zapasy te są większe, bo przystąpiono do budowy fabryki czystego wodzianu glinu i dla otrzymania metalu na energji stacji hydroelektrycznej na rzece Wołchow /stacja kolejowa Zwanka/.

P o l s k a.

Gniazda glinek boksytowych stwierdzono na obszarze wapieni piętra muszlowego w północnej części Zagłębia Dąbrowskiego ; na tym obszarze były oddawna przedmiotem poszukiwań i odbudowy glinki ogniotrwałe i limonitowe rudy, występujące zwykle razem w zagłębieniach, wyżłobionych w wapieniach i dolomitach; forma zagłębień jest nieprawidłowa w postaci bróżd, pieczar, kominów, lejów, o głębokości, dochodzącej do 20 - 30 m, a o dłuższej średnicy /50 - 100 m/ [1]. Rudy i glinki występują w głębszych częściach gniazd lub przy ich brzegach, a piaski i żwiry leżą płyciej. Grubość warstw poszczególnych odmian glinek osiąga 1 - 2 m. W mułkowatych odmianach iłów trafiają się zwęglone szczątki roślinne, jednak są one nieoznaczalne. Złoża te uważano za analogiczne do złóż limonitu okolic Tarnowskich Gór , którym przypisywano wiek trzeciorzędowy; złoża te zwykle uważa się za typowe "krasowe", powstałe przez wietrzenie dolomitów i wapieni, tembardziej, że limonity zawierają zwykle domieszkę cynku, a blenda cynkowa jest rozpowszechniona w różnych piętrach wapienia muszlowego, zwłaszcza w dolomitach

---

1/ S. D o k t o r o w i c z - H r e b n i c k i, Badanie złóż glinek ogniotrwałych okolic Mierzęcic. Posiedz. Naukowe P.I.G., N.38, 1934.
J. K u h l, Glinki boksytowe a Najdziszowa i złoża haloizytu z Mierzęcic. Arch. Min. Tow. Nauk. Warszawskie. T. IX. 1933.

Lepsze odmiany glinek ogniotrwałych, zwykle różnobarwnych,tego terenu zawierają : Al_2O_3 - 32 - 38 %, Fe_2O_3 - 1 - 1,5%, CaO i MgO - 1 %, H_2O - 10 - 16 % .

Białe glinki boksytowe z okolic Najdziszowa zawierają , podług analiz Dra Kuhla, Al_2O_3 - 42 % do 49,5 %, SiO_2 - 34,7 do 25,7 %, Fe_2O_3 - 0,27 do 0,57 %, H_2O - 17,84 - 20,82 %.

Glinka z okolic Zawady, według analiz Państwowego Instytutu Geologicznego, zawiera : Al_2O_3 - 52,13 %, SiO_2 - 15,72%, Fe_2O_3 - 1,69 %, TiO_2 - 0,1o % , CaO - 0,24 %, MgO - 0,14 %, K_2O - - 0,32 %, Na_2O - 0,31 %, H_2O - 28,93 % /konstytucyjnej/.

Analizy stwierdziły, według Dra Kuhla, że w glinkach brak kaolinu, który jest zastąpiony przez haloizyt , a wodzian glinu jest typu trójwodzianu w początkowym stadjum krystalizacji.

Glinki boksytowe występują wśród glinek różnobarwnych, mniej , więcej ogniotrwałych, w formie nieprawidłowych warstw o grubości do 1 - 2 m ; często towarzyszą im piaszczyste i brekczjowe utwory, nazywane tu"bergiem" ; taki "berg" przypomina czasem "suchar" w złożach rosyjskich. Charakter występowania nie pozwala na określenie możliwego zasobu boksytowych glinek .Według geologa Różyckiego występowanie glinek ogniotrwałych wiąże się z utworami piaskowców arkozowych, uważanych przez niego za permskie, a przez innych geologów za patry piaskowiec i röt. Niektóre doły z glinkami i rudami docierają rzeczywiście do rötu pod wapieniem muszlowym.

Wapienno-dolomitowe utwory tego obszaru zanurzają się w kierunku NNE pod warstwy kajpru, które zajmują znaczną przestrzeń wzdłuż prawej strony szerokiej i płaskiej doliny Warty i występują również w różnych miejscach na wapieniu muszlowym około Siewierza, Brudzewic, Dziewek na północ od Mierzęcic i Ubna.

Pusz zaznaczył w swoim czasie [1/], że w stropie utworów z glinkami i rudami "leży przekraczająco na nich piaskowiec jurski, który ciągnie się prawie bez przerwy przez Mierzęcice i Nową Wieś". Analogiczny pogląd na występowanie na dolomitach piętra

---

1/ P u s z, Nowe przyczynki do geologji Polski. Pam. Fizjograficzny , T.III. str. 62.

wapienia muszlowego piaskowców jurajskich wyraził również i Siemiradzki [1]. Bohdanowicz, nie przyłączył się do tych poglądów Pusza i Siemiradzkiego i przyjął, że żelaziste piaskowce i zlepieńce, rozrzucone w postaci brył i odłamków wzdłuż zbocza górzystego pasma od Sączowa do Mierzęcic i dalej na zboczu południowem wzgórza około Brudzewic, są analogami utworów trzeciorzodowych około Tarnowskich Gór [2]. Bohdanowicz zaznaczył, że gniazda rud i glinek są zlokalizowane wzdłuż zagłębień pomiędzy wzgórzami wapienia muszlowego i na ich zboczach. Również zaznaczył on, że około Ubna i Mierzęcic pod glinami rudonośnemi na głębokości 7 m znaleziono pokład węgla brunatnego pośród glin szarych i pod kurzawką , występującą w stropie tego węgla.

Pewien związek geologiczny może istnieć pomiędzy występowaniem warstw kajprowych i może jurajskich z pokładami węgla na północno-wschodnim zboczu wyżyny zbudowanej z wapieni i dolomitów triasu na przestrzeni od Siewierza do Bradzewic, a śladami węgli i szczątków roślinnych w serji utworów glinek ogniotrwałych i limonitów w zagłębieniach powierzchni wapieni na południe od Mierzęcic i Ubna. Utwory zapełniające bróżdy i doły w wapieniu muszlowym mogą być produktem erozji i przepłókania warstw kajprowych , które miały ku południowemi-wschodowi rozpowszechnienie większe od dzisiejszego, łącząc się w jeden płaszcz z wystąpieniami ich około Olkusza i Balina.

Rozwinięcie się krasowych form na powierzchni wapieni triasowych, częściowo też jurajskich około Olkusza, mogło być zjawiskiem tylko towarzyszącem erozji płaszcza kajprowego w okresie trzeciorzędowym. Utwory wypełniające doły krasowe nie są tylko produktami wietrzenia wapieni i dolomitów, jak to zwykle przypuszczano, lecz są one utworami lądowemi, często uwarstwowionemi i rozsegregowanemi.

Pośród tych utworów jest najmniej glin, które można byłoby nazwać "argiles de cecalcification" i "terra rossa". Piaski i gliny są w wielu wypadkach produktami erozji i przepłókania

---

1/ Geologja ziem polskich. T. I. , 1922 , str. 281 - 286.

2/ B o h d a n o w i c z , Wapień muszlowy w Zagłębiu Dąbrowskiem. Przegl. Górniczo-Hutniczy, 1910, str. 22 - 23.

przeważnie glinki piasków kajprowych z węglowym materjałem. Glinki ogniotrwałe są materjałem przeszlamowanym, a limonity i boksytowe gliny są materjałem, który powstał przez procesy koloidalne w obecności takich elektrolitów, jak roztwory humusowe, w okresie ich sedymentacji /diageneza/ a nie wietrzenia już zestalonych osadów.

Geneza naszych boksytowych utworów jest podobna do genezy tych boksytów Węgier, Rumunji, Istrji, Dalmacji, które rozwijały się częściowo w związku z materjałem warstw stropowych w formach krasowych, bądź w lagunach wśród archipelagu wysp.

Historja geologiczna naszych boksytów jest również podobna do historji boksytów Tichwińskich, bo jest ona ujęta w ramach historji jednej serji lądowych utworów na granicy dwóch geologicznych okresów, z których młodszy nastąpił bezpośrednio po starszym. To podobieństwo pozwala snuć pewne przypuszczenia, w jakich warunkach można byłoby oczekiwać znalezienia złóż boksytowych bardziej rozległych i mniej zróżniczkowanych, niż te, które stwierdzono na powierzchni wapieni.

Jeżeli formacje węglowe utworów kajprowych , bądź jurajskich, dały główny materjał glinek ze zwiększoną zawartością Al_2O_3, to procesy diagenezy w tych warstwach mogły dać większe skupienia boksytowego materjału, bezpośrednio na nierównej powierzchni wapieni i dolomitów jeszcze przed okresem ich erozji w trzeciorzędzie. Ten bezpośredni kontakt jest zaznaczony mniej więcej na przestrzeni od Olkusza do Siewierza i Strakowa, i na tym odcinku należałoby ześrodkować uwagę na dolne warstwy kajpru, jak również około Tarnowskich Gór, bądź w okolicach Chrzanowa ; zasługuje też na szczególną uwagę kontakt iłów kajprowych , leżących na bitumicznych wapieniach dewonu około Dziewek. Jest rzeczą oczywistą, że nie można tu planować systematycznych poszukiwawczych robót, lecz należy rozwinąć bardzo szczegółowe geologiczne badania. Z historji odkrycia Tichwińskich boksytów w okolicach zabłotnionych i równinnych , zdawałoby się beznadziejnych dla geologa, przekonano się , że można otrzymać wyniki przy współpracy z miesjcową ludnością

Można przypomnieć również kontakt utworów kajprowych i wapienia muszlowego na rzece Kamionce /mapa J. Samsonowicza, Arkusz Opatów. P.I.Geol. 1934/, również kontakt kredy i utworów trzeciorzędowych pomiędzy Zawichostem i Sandomierzem, gdzie zostały stwierdzone już ślady boksytowych glinek.

Nasz dolny karbon nie jest wykształcony w formie serji węglowej, tylko pośród warstw kulmu są znane liczne wkładki czarnych węglowych łupków. Bezpośrednie występowanie tych warstw w wykształceniu łupków krzemionkowych i wapieni, na utworach dewonu stwierdzono na południowej stronie Gór Świętokrzyskich około Gałęzic ; lecz morze dewońskie zmieniało się tu w płytkowodne morza karbonu w czasie stopniowej regresji, bez przerwy lądowej na pograniczu , tak, jak na północnym wschodzie Rosji.

Pomyślnemi dla wytworzenia glinek o powstaniu diagenetycznem mogą być również granice pomiędzy lądem, złożonym z wapieni jurajskich i kredowych, a pokrywą słodko-wodnych węglowych utworów w części Niżu Polskiego, gdzie ostatniemi czasy była zbadana brunatno-węglowa serja, np. w okolicach Koluszek. Warstwy spągowe tych utworów wymagają zwrócenia uwagi na charakter glin, znajdujących się pośród takich warstw.

Z a k o ń c z e n i e.

Zestawienie różnych poglądów na utworzenie się laterytu i czerwonych glin /terra rossa, Rotherde, argiles de decalcification/, boksytów i boksytowych glin, jak i faktyczny materjał otrzymany ze złóż boksytów, odkrytych w strefie Środziemnomorskiej i w Rosji, pozwalają wysnuć wniosek, że złoża boksytów i boksytowych glin nie są zjawiskiem mającem miejsce tylko w specjalnych warunkach klimatycznych; mogą one być również wynikiem diagenetycznych procesów w normalnych osadach lądowych i morskich na granicy morfologicznych elementów pozytywnych /wypiętrzenia / i negatywnych /zagłębienia/ różnych okresów geologicznych. Lateryty są wynikiem regjonalnych klimatycznych warunków, zachodzących na morfologicznych elementach pozytywnych, a boksytowe gliny i boksyty mogą być również wynikiem procesów diagenetycznych, zależnych nietylko od klimatycznych warunków lądu w danym okresie, lecz i od energicznych ,koloidalnych zjawisk w środowisku świeżych ,niezestalonych osadów.

Kaolinity i wodziany glinu /boksyty/ są końcowemi trwałemi produktami procesów chemicznych i koloidalnych, rozwijających się w materjale pierwotnie niejednakowym ; nadmiar krzemionki w tym materjale prowadzi do utworzenia się kaolinitów, których dalsze rozbicie, t.j. odszczepienie SiO_2, nie może nastąpić w materjale raz już powstałym. W złożach kaolinów i kaolinitów procesy wietrzenia w znanych nam warunkach klimatycznych nie dają skupień wodzianów glinu; powstanie ich wymagałoby procesów chemicznych bardziej energicznych, np. działalności siarczanowych roztworów.

Brak dostatecznej ilości krzemionki a materjale pierwotnym prowadzi przy tych samych chemicznych koloidalnych procesach do oddzielania wodzianów glinu, których jedynie część łączy się z krzemionką, dając kaolinity, znane we wszystkich złożach boksytu. Takie kaolinity, np. w złożach Arkansasu i litomarga w złożach laterytu nie są tylko stadjum przejściowem do utworzenia się

wodzianu glinu, lecz są produktem równoległym , powstającym przy oswobodzeniu z pierwotnego krzemianowego materjału wodzianu i krzemionki.

Proces wydzielenia wodzianu glinu przy chemicznym rozpadzie krzemianów występuje najbardziej energicznie w skałach zasadowych, dając laterył i boksyt. Nagromadzenie i przepłókanie produktów dekalcyfikacji wapieni, zawierających wolne substancje wodzianów glinu ,jest innym procesem utworzenia się złóż boksytu, które to złoża uważano poprzednio za kopalną terra-rossa . Nagromadzenie produktów wietrzenia niekoniecznie tylko wapieni, lecz również i innych skał, jak piaskowce, łupki, gliny, mogą zostać przeszlamowane i osadzone w płytkich morskich lagunach i wzdłuż brzegu ,nawet w jeziorach śródlądowych, ulegając skomplikowanym fizyko-chemicznym procesom diagenezy, koloidalnym i chemicznym, udziale roztworów humusowych i siarczanowych,dając w ostatecznym wyniku skupienia boksytu i glin boksytowych. W tym wypadku proces boksytyzacji urzeczywistnia się w jednej serji sedymentacyjnej niezależnie od specjalnych klimatycznych regjonalnych warunków i specjalnych krasowych form, rozwój których może być przyczyną utworzenia wtórnych złóż boksytów /Węgry, Istrja, Dalmacja/ . Chemiczne i koloidalne procesy przy późniejszem wietrzeniu serji boksytowej i jej nadkładu prowadzą do wtórnych zmian w serji boksytowej, jak np. rozwój pizolitowej budowy /Tychwińskie boksyty/, zmiana szarych pirytowych boksytów w czerwone /Istrja, Węgry/, przeistoczenie jednowodzianowej formy w trójwodzianową. Procesy tektoniczne mogą doprowadzić odwrotnie trójwodzianową formę do jednowodzianowej /Francja, Hercegowina, Włochy/.

---oooooooooo---

BIBLIOTEKA GŁ. A. G. H.

Ważniejsze omyłki druku.

str.	wiersz.	jest	ma być
2	17 od dołu	Tenryfy	Teneryfy
2	6 " "	owe złoża	złoża
2	3 " "	działalanością	działalnością
3	8 od góry	Alagoza	Alageza
3	21 " "	i w żywicznych	często bitumicznych
3	21 " "	w postaci	w formie
4	19 " "	materyj organicznych	materji organicznej
5	5 od dołu	w wieku	wieku
5	11 od góry	Caltanisselta	Caltanissetta
8	13 od dołu	Dagestonie	Dagestani
8	10 od dołu	Transkapijskim	Transkaspijskim
8	5 " "	Hant	Haut
13	10 " góry	bo	po
15	8 " "	przemieszczeniu	przemieszczaniu
16	7 " "	32 1,75	32 : 1,75
16	13 od góry	wybudnowych	wybuchowych
17	2 od dołu	garbo	gabro
18	17 od góry	a spągu	w spągu
19	15 od góry	morfologiczne i genetyczne	morfologicznie i genetycznie
20	8 " "	nosorożce	nosorożca
22	12 " "	gdyż	lecz
23	11 " "	/NH_3/ ;	/NH_3/ i
23	13 " "	rozpuszczony	rozpuszczalny
24	6 " "	Agwiljańska	Agulhaska
24	8 " "	mozambijskiego	mozambickiego
24	17 " "	transgrsji	transgresji
24	1 od dołu	fosforan	w fosforan
28	8 " góry	Ariege	Ariège
28	11 od dołu	Oias	Oiase

str.	wiersz	jest	ma być
28	10 od dołu	Perns	Pernes
28	10 " "	cemomanu	cenomanu
29	17-18 od dołu	twardym ubogim	twardej ubogiej
30	7 od dołu	Liège	Liĕge
32	12 " "	Redeyet	Redeyef
32	9-8" "	grand petit	grande petite
33	5 od góry	petit	petite
33	1-7 od dołu	petit, grand	petite, grande
38	1 od góry	z	a
38	10 " "	Maroko	Maroko i

39 Dodać do tabeli :

rok	Algier	Tunis	Maroko	Egipt
1929				215.311
1930	846.686		1.779.008	313.478
1931	564.898	2.148.000	900.731	257.011
1932	569.571	1.678.000	987.317	349.780
1933	597.800	1.810.000	1.007.233	?

40	4 od dołu	Vicsburg	Vicksburg
41	13 " "	potopów	potoków
44	6 " "	zjawiskiej	zjawiskiem
45	6 " "	Iumeau	Jumeau
50	16 " "	fosforytów	fosforytu
69	13-14 od góry	dzięki licznym zmineralizowanym zrodłom	w licznych zmineralizowanych zrodłach
73	11 od dołu	niż podolskie i moskiewskie	jak na podolskich i moskiewskich
75	3 " "	Z faktów,tych wynika rownież	Również różnica ta
77	19 od góry	która	która leży
82	16 " "	składającego	składającego się
84	5 od dołu	grupy	grupa
87	10 " "	posiadająca	posiadająca budowę
88	1 od góry	z	od

str.	wiersz	jest	ma być
104	3 od góry	znacznym	znacznych
106	7 od dołu	utworzenie	utworzeniem
108	tabl.4	Frasenoissa	Frasenoissa /Rumunja/
		Cucul	Cucul /Rumunja/
110	4 od góry	w poziomie	poziomo
110	11 " "	Iammu	Jammu
110	3 od dołu	t.j. że	że
114	13 " "	boksytu i	boksytu z
115	5 od góry	Covsa	Coosa
120	9 od dołu	aptieńskiego	aptskiego
120	1 " "	1933	1923
124	1 od góry	Lapparent´a	Lapparent´a 1/
125	18 od dołu	środkowej	środkowe
125	17 " "	którego to lądu	którego
125	4 " "	dostrzeć	dotrzeć
127	6 " "	boksytu /	boksytu
128	3 -4 od góry	glinu	gliny
128	16 od góry	niezwykle	nie zwykle
128	18 " "	tak	a tak
130	8 od dołu	Gosan	Gosau
132	15 od góry	Cardiun	Cardíum
135	5 od dołu	kiedy to	kiedy
136	3 od góry	jako warstwy	warstwami
137	6 od góry	a także można wysunąć zastrzeżenie	jak to można było wysunąć
137	15 od góry	Hayes Lotti	Hayes, Lotti
138	2 od góry	wodzianu	wodziany
138	9 " "	produktudowe	produktusowe
141	16 " "	Brodzewic	Brudzewic
141	2 od dołu	cecalcification	decalcification
142	1 od góry	glinki	glin i
144	0 od dołu	krzemionki a	krzemionki w

Akademia Górniczo-Hutnicza BIBLIOTEKA Kraków