

WPLYW BUDOWY ATOMOWEJ ŻELAZOWCÓW NA STANOWISKO ICH W PRZYRODZIE

RODZINA nazywamy zespół pierwiastków, których atomy uzupełniają elektronami jedynie swe wewnętrzne poziomy. Zespół żelazowców tworzy rodzinę o kolejno wzrastającej liczbie atomowej (ilości elektronów), a składającej się — w nawiasach liczby atomowe — z: Ti(22), V(23), Cr(24), Mn(25), Fe(26), Co(27), Ni(28). Taka grupa pierwiastków charakteryzuje się zbliżonymi własnościami chemicznymi, uzależnionymi od zewnętrznych powłok elektronów wartościowościowych.

Podobieństwo właściwości chemicznych pierwiastków rodziny żelaza tłumaczy się dobudową elektronami orbit bardziej głębokiej powłoki atomu, przy czym powłoka zewnętrzna, decydująca o własnościach chemicznych danej rodziny, nie podlega zmianie.

Wszystkie pierwiastki tej rodziny (poza chromem) posiadają na zewnętrznych, wartościowościowych powłokach po 2 elektrony. Te odległe od jądra elektrony są z nim słabo związane, mogą opuścić dany atom i przejść na zewnętrzne orbity innych atomów, czyli mogą być uważane za „elektrony wolne” — nie związane z powłokami tych lub innych jonów albo atomów.

W metalu składającym się z olbrzymiej ilości atomów owe uwolnione elektrony zewnętrzne należą do całego zespołu atomów, tworząc tzw. „gaz elektronowy”. Atomy pozbawione części swych elektronów tworzących gaz elektronowy stają się jonami o ładunkach dodatnich. Jest to właśnie charakterystyczna cecha budowy metali, składającej się jak gdyby z siatki dodatnio naładowanych mało ruchli-

wych jonów, wśród których z olbrzymią szybkością krążą wolne elektrony, czyli gaz elektronowy.

Wszystkie pierwiastki, poza przejściowymi, posiadają powłokę zewnętrzną o zrównoważonej lub dość zrównoważonej budowie, dlatego kombinacje między ich atomami mogą zachodzić przez przyłączanie lub odłączanie elektronów wartościowościowych.

W pierwiastkach przejściowych poza ruchliwą zewnętrzną powłoką elektronową są inne, niezapełnione poziomy i dlatego mogą zachodzić z elektronami bardziej skomplikowane kombinacje, co znajduje swój wyraz w zmiennej wartościowości metali rodziny żelaza. Zmiany wartościowości takich pierwiastków, jak: żelazo, mangan, wanad i in. w przyrodzie zależą od utleniającego lub redukcyjnego charakteru otoczenia. W warunkach głębinowych, gdzie na ogół musimy się liczyć z deficytem tlenu, pierwiastki te występują w postaci związków o niższej wartościowości: Fe^{2+} , Mn^{2+} , V^{3+} i in. A więc atomy tlenu wiążą nie tylko zewnętrzne elektrony wskazanych pierwiastków, lecz również elektrony należące do głębszych poziomów. Jony pierwiastków rodziny żelaza nie posiadają symetrycznie rozmieszczonych orbit elektronowych. Właściwość tę wiąże fizyka ze zmianą zabarwienia jonów przy przejściu od jednej wartościowości do drugiej. Również magnetyzm żelaza wiąże się z budową atomową.

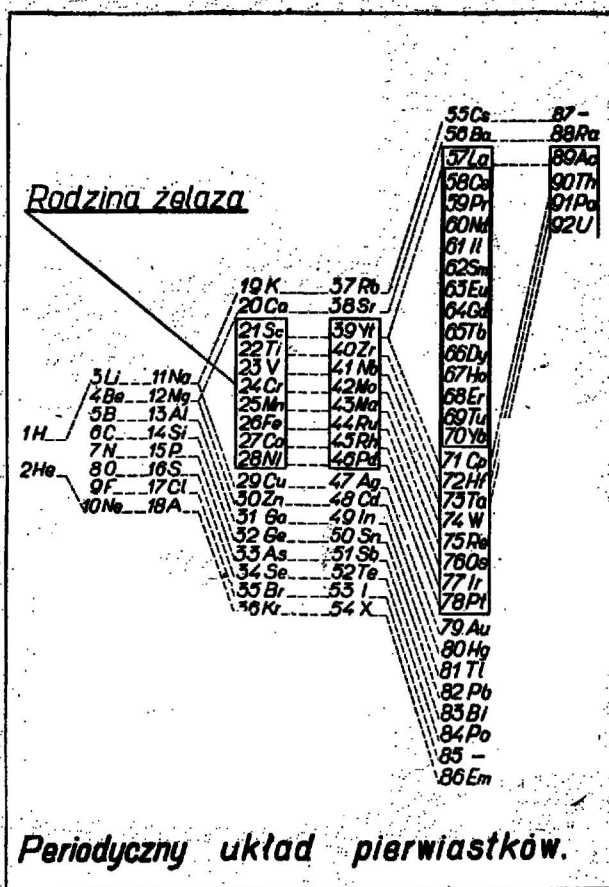
Budowa atomów i jonów rodziny żelaza posiada więc wybitny wpływ na właściwości nie tylko związków tej rodziny z innymi pierwiastkami, lecz również i na budowę ich samych. Każdy z nich czy to w stanie płynnym, czy też w stanie stałym, można uważać za związek jednakowych jonów, między którymi krąży gaz elektronowy, np. kryształ żelaza można traktować jako wzajemny związek jonów żelaza i gazu elektronowego, kryształ tlenku żelaza jako związek jonów żelaza i tlenu, nikiel metaliczny jako podobny związek jonów nikielu i gazu elektronowego itd.

Jak można określić trwałość tych związków?

Ażby określić tę właściwość związków chemicznych, należy posiadać metodę mierzenia sił mogących rozzerwać więź skupiającą, cementującą atomy w jedną całość. Siła wiążąca atomy metali rodziny żelaza zależy do pewnego stopnia od ilości ciepła niezbędnego do upłynięcia ich lub też parowania. Charakterystyczne jest, że tak punkty topności, jak i punkty wrzenia są wyjątkowo wysokie dla metali rodziny żelaza (ryc. 1). W związku z tym niezmiernie ważną cechą dla chemii fizycznej żelazowców (jak również i dla ich geochemii) jest wielkość promieni atomów lub jonów. Co się tyczy wielkości promienia atomu (jonu), to oczywiście zależy on z jednej strony od ilości elektronów, a z drugiej od ładunków jądra. Im większa jest liczba elektronów, tym więcej jest powłok, tym bardziej odległa od jądra jest powłoka najbardziej zewnętrzna i większy jest promień atomu. Jednakże w miarę wzrostu ładunku jądra zwiększa się jego siła przyciągająca elektrony, co z kolei prowadzi do zmniejszenia wymiarów atomów lub jonów.

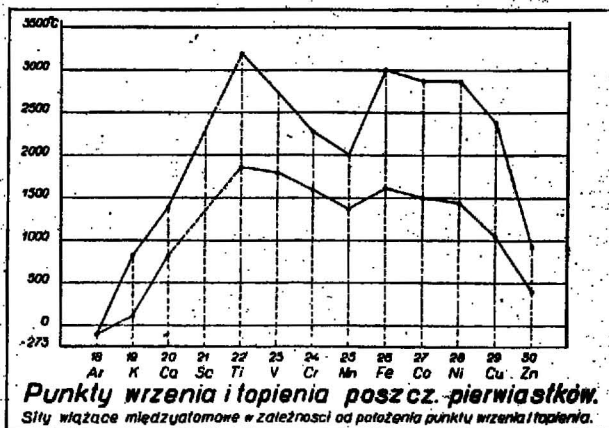
Odległość między dwoma sąsiednimi atomami lub jonami wynika z wzajemnego odpychania się dwu powłok elektronowych, naładowanych ujemnie, przez co uniemożliwione jest nadmierne zbliżenie się atomów do siebie. Im słabiej się one między sobą wiążą, tym większa jest przewaga sił odpychających i większa odległość między atomami, która jest miarą sił wiążących.

Dzięki zastosowaniu promieni Roentgena umożliwiony został pomiar odległości międzyatomowych. Połowa odległości między dwoma sąsiednimi atomami jest promieniem atomowym. Im mniejsza jest jego wielkość, tym większe są siły wiążące atomy lub jony między sobą w jedną zwartą całość. Otóż promienie atomowe metali rodziny żelaza są nieznacznej wielkości, w związku z czym następuje



Ryc. 1

dążność tych metali do zachowania swego stanu skupienia (ryc. 2). Wynika z tego trudnotopliwość metali żelaznych, znaczna wytrzymałość mechaniczna i inne własności. Odnosi się to przede wszystkim do kombinacji między metalami spotykanymi w tzw. metalurgii stopów. Problemami tymi zajmuje się nowa nauka — metaloznawstwo.



Ryc. 2

Klasyfikacja nauka o stopach wskazuje nam, że składnikami ich mogą być metale czyste, związki chemiczne i roztwory stałe wykazujące technicznie najlepsze właściwości mechaniczne w roztworach stałych. Znamienne jest, że stopy metaliczne rodziny żelaza wykazują w dużym stopniu własności roztworów stałych.

Względna łatwość i zdolność do tworzenia stałych roztworów żelaza i metali z tej rodziny polega na wzajemnym podobieństwie budowy atomowej oraz

wymiarów atomowych w pierwiastkach zbliżonych do żelaza. Wyjątkowe stanowisko w technice reprezentują stopy żelaza z chromem, niklem, manganem, wanadem, właśnie dzięki tworzeniu kryształów rozтворów stałych.

Ważną dziedziczą dla metalurgii stopów jest atomistyka. Wiemy np., że istota tworzenia stopów nie polega na wagowym doborze składników, lecz na ilości atomów w dobieranych składnikach. Pragnąc więc wywołać możliwie duży efekt w wytwarzanym stopie o określonej wadze składnika stopowego przy niezmienności warunków pozostałych, należy wybierać składnik ten o możliwie niskim ciężarze atomowym.

Istnieje jeszcze inna okoliczność wywierająca wielki wpływ na własności stopów, mianowicie: budowa krystaliczna ciała metalicznego, od której w dużej mierze zależą właściwości mechaniczne. Poza manganem wszystkie metale krystalizują w jednej z trzech siatek krystalicznych; płaskocentrycznej, przestrzennocentrycznej (układ regularny) i heksagonalnej (układ heksagonalny). Są to trzy podstawowe struktury. Jednak dla oceny mechanicznych właściwości stopów istotną jest nie zewnętrzna symetria kryształu, lecz ilość atomów, sąsiadujących z rozpatrywanym atomem (liczba koordynacyjna). W przestrzennocentrycznej siatce chromu każdy atom ma 8 sąsiadów, w strukturze płaskocentrycznej niklu 12 i w heksagonalnej tytanu również 12.

Tych kilka ogólnych uwag zmierza do stwierdzenia faktu o niezwyklej doniosłości, mianowicie: poważnego wpływu budowy stopów pierwiastków rodziny żelaza na istotne dla techniki właściwości mechaniczno-technologiczne.

Obraz ten byłby jednak niekompletny, gdybyśmy pominęli sprawę występowania żelazowców w przyrodzie.

Znane jest zestawienie F.W. Clarke'a obrazujące udział następujących pierwiastków w budowie dostępnych dla nas warstw skorupy ziemskiej.

Liczba atomowa	Pierwiastek	Udział wagowy w %
22	Tytan	0,630
23	Wanad	0,018
24	Chrom	0,038
25	Mangan	0,096
26	Żelazo	5,080
27	Kobalt	0,002
28	Nikiel	0,019
29	Miedź	0,010

Znamienne jest, że rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej miedzi, metalu tak popularnego w technice, jest prawie dwa razy mniejsze niż wanadu, metalu tak drogiego i cennego dla stalownictwa, produkowanego w nieznacznych ilościach w stosunku do produkcji miedzi. Decydującym w tym wypadku czynnikiem okazały się warunki fizyczno-chemiczne, które umożliwiły większe skupienie tego pierwiastka w naturze. Nasuwa się z kolei pytanie, jakie są prawa ogólne, rządzące skupieniami pewnych pierwiastków w skorupie ziemskiej?

Postaramy się kwestię tę rozważyć systematycznie, opierając się na badaniach materii gwiazd, będących w stanie gazowym. Widma tych ciał, jak również słońca, stwierdzają obecność prawie tych samych pierwiastków, jakie znamy z badań skorupy ziemskiej, a przede wszystkim żelazowców. C. H. Payne podaje następujące liczby charakteryzujące ilości atomów w atmosferze gwiazd:

Liczba atomowa	Pierwiastek	Koncentracja atomów
22	Tytan	0,43
23	Wanad	0,05
24	Chrom	0,29
25	Mangan	0,36
26	Żelazo	2,50

Podobny stosunek zawartości pierwiastków rodziny żelaza można również stwierdzić w meteoroidach krzemianowych:

Liczba atomowa	Pierwiastek	Waga w %
22	Tytan	0,11
23	Wanad	ślady
24	Chrom	0,32
25	Mangan	0,23
26	Żelazo	9,00
27	Kobalt	ok. 0,04
28	Nikiel	0,42 (do tego dochodzi 15% żelaza niklowego w postaci siarczku).

Przykłady te stwierdzają fakt zawartości pierwiastków w meteoroidach prawie zgodnie ze stosunkami na ziemi.

Rozpatrzmy teraz przemiany, jakim podlegają poszczególne pierwiastki przy stopniowym przejściu jakiegokolwiek ciała niebieskiego z pierwotnego stanu gazowego w stan ciekły bądź stały w miarę postępującego procesu stygnięcia. Z chwilą spadku temperatury poniżej określonej granicy, pierwotna materia gazowa ulega zagęszczeniu, a część jej najmniej lotna tworzy fazę ciekłą. Pozostała część, która nie brała udziału w procesie przemiany wskutek swych właściwości kondensacji, wzbogaca fazę gazową. Jeżeli w fazie płynnej stosunki ilościowe pierwiastków ułożą się w ten sposób, że wartościowość zawartych w niej metali jest większa od znajdujących się w niej — siarki i tlenu, wówczas można się spodziewać utworzenia dwu faz płynnych: metalowej i niemetalowej. Ta ostatnia faza przy dość znacznej zawartości siarki może występować w postaci samodzielnej magmy siarczkowej obok magmy złożonej z tlenków w postaci krzemianów.

Jakaż więc w takim układzie będzie rola pierwiastków rodziny żelaza, która jest treścią naszych rozważań?

Jest rzeczą jasną, że w magmie tlenkowo-krzemianowej będą się gromadziły pierwiastki o znacznym powinowactwie z tlenem, a więc przede wszystkim krzem i metale lekkie, tworząc krzemiany-żuźle, mające pewne podobieństwo do żużli w procesach metalurgicznych. W magmie siarczkowej analogicznie do powyższego będą się koncentrować pierwiastki o silnie zaznaczonym powinowactwie z siarką, jak ma to miejsce z miedzią lub ołowiem.

Jest to założenie jednak zbyt teoretyczne, gdyż niewątpliwie podział poszczególnych pierwiastków między 3 fazy płynne i pozostającą w stanie lotnym fazę gazową będzie zależał od ilościowego stosunku między pierwiastkami, poza czynnikami termicznymi i ciśnieniem, gdyż zasadniczo do każdej z trzech faz płynnych może przechodzić w pewnej ilości każdy pierwiastek przy pozostaniu w fazie gazowej składników najlotniejszych, a który pierwiastek będzie się koncentrował w magmie metalowej, zależy od stosunków ilościowych.

W dostępnych dla badań astronomicznych częściach wszechświata niejednokrotnie zostało stwierdzone, że żelazo spośród ciężkich metali jest jednym z głównych składników materii nieorganicznej, dotyczy to także meteoroidów. Czy więc dany pierwiastek przejdzie do magmy metalowej, czy też nie, zależy od ustosunkowania się jego do żelaza, a więc o tego, z jaką łatwością związki tego pierwiastka rozpuszczają się w żelazie, czy większe posiada o powinowactwo z tym metalem, czy też z siarką lub tlenem.

Charakterystykę magmy krzemianowej możemy oprzeć na wynikach badań skał krzemianowych skorupy ziemskiej i meteoroidów kamiennych. Zasadniczym różnic między nimi właściwie nie ma, przeważają w nich krzemiany metali lekkich, szczególnie magnezu. Jednak charakterystycznym faktem jest przechodzenie do krzemianów skorupy ziemskiej pokaznej ilości żelaza dwuwartościowego, co świadczy, że w okresie tężenia naszego globu ilość tlenu była tak duża, że wystarczała nie tylko do związania

krzemu i metali lekkich, lecz i dość znacznych ilości żelaza, co nie pozostało bez wpływu na układ stosunków ilościowych w skorupie ziemskiej innych pierwiastków podrzędnego znaczenia.

Jeżeli bowiem pierwiastki te chętniej łączyły się z tlenem niż żelazo, to niewątpliwie wzbogacały one magmę krzemianową np. chrom lub cyrkon (tzw. litofile). Jeżeli zaś spośród tych pierwiastków były takie, które mając mniejsze niż żelazo powinowactwo z tlenem, rozpuszczały się chętnie w żelazie, wówczas koncentrowały się one w magmie żelaznej, np.: nikiel, platyna, (tzw. syderofile). Tymaczy to wzbogacanie się żelaza w nikiel w meteorytach żelaznych oraz staje się zrozumiały fakt rzadkiego występowania niektórych pierwiastków syderofilowych, gdyż w pierwszych fazach krzepnięcia naszego globu dzięki pierwotnemu różnicowaniu zostały one odseparowane od magmy krzemianowej i prawdopodobnie wzbogaciły swą obecnością wewnętrzne strefy naszego globu (ciężkie jądro ziemi).

Zachowanie się trzeciej fazy płynnej magmy siarczkowej jako rozpuszczalnika polegało na wchłonięciu takich pierwiastków, jak: miedź, ołów, srebro — posiadających znaczne powinowactwo z siarką (tzw. chalkofile), a w pewnym stopniu i nikiel.

W magmach siarczkowych ziemi i w magmach siarczkowych meteorytów znajdują się w dużej ilości jednosiarczki żelaza, tzw. w meteorytach — troilit FeS , a w warunkach ziemskich — magnetopiryt. W magmie takiej rozpuszczają się również tworzące się siarczki innych pierwiastków, lecz udział ich zależy od możliwości wyparcia przez te pierwiastki żelaza z jego związków siarczkowych. Widzimy więc, że i w tym wypadku żelazo jest pierwiastkiem rozstrzygającym do pewnego stopnia o losie i podziale innych pierwiastków.

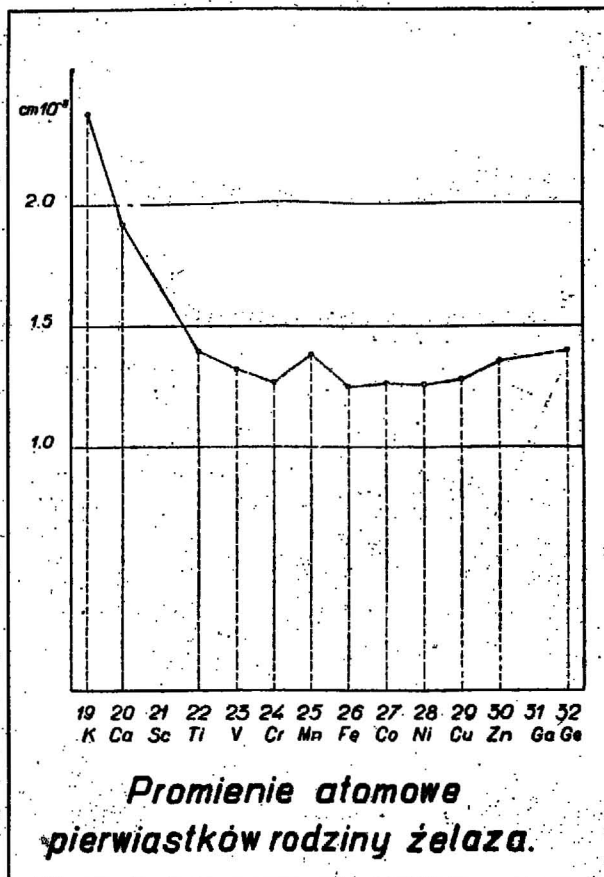
W okresie tego pierwszego różnicowania się trzech magm płynnych sprawy podziału między nie poszczególne pierwiastki o tyle się komplikują, że termiczne warunki wówczas panujące pozwalały na pewne rozpuszczanie się siarczków tak w magmie krzemianowej, jak i w żelaznej. Dopiero dalsze obniżenie temperatury środowiska zmusiło do wyodrębnienia, wydzielenia się siarczków po raz drugi. W okresie tym kobalt i nikiel wyodrębniały się jako pierwiastki częściowo syderofilowe, a tytan, wanad, chrom, mangan jako typowe litofile, miedź okazała się wybitnym chalkofilem, natomiast kobalt i nikiel zaznaczają swój chalkofilowy charakter w stopniu o wiele mniejszym niż miedź. Czwarta faza — gazowa będzie się wzbogacać w pierwiastki lotne: wódór, argon.

Ten pierwotny podział na trzy rodzaje magm przy postępującym obniżaniu się temperatury podlega dalszym przemianom w zależności od tego, w jakich warunkach grawitacyjnych się odbywa. Jeżeli proces ten odbywa się na globie o małej masie, wówczas całkowite wyodrębnienie się magm wskutek słabego wpływu sił ciężkości nie może nastąpić, stwarzając mieszaninę różnych magm na podobieństwo emulsji — jedna magma może być rozproszona w drugiej, a siła grawitacji nie może przewyższać sił tarcia między granicznymi powierzchniami faz. Taki stan rzeczy stwierdzają nam niektóre meteoryty, będące ułamkami drobnych ciał niebieskich.

W przypadku jednak, gdy masa ciała niebieskiego jest znaczna, a stwarzane przez nie pole grawitacyjne tak potężne, że może wpływać na przestrzenny układ magm oraz powodować ich różnicowanie, wówczas następuje koncentryczny rozkład magm według ich gęstości, sprowadzający budowę całości do szeregu powłok o malejącym w kierunku powierzchni ciężarze właściwym i chemicznie różnych składach, z najcięższym jądrem w środku. Istnieją przypuszczenia, że właśnie taką budowę posiada nasza planeta (ryc. 3). Pogląd ten potwierdzają obliczenia ciężaru właściwego jądra, który jest o wiele większy niż skorupy ziemskiej. Istnieją poza tym inne teorie ciężkiego

środku ziemi, widzące w nim np. skupienie jąder atomowych.

Z powyższego wynika, że większość naszych zasobów pierwiastków metalicznych, a przede wszystkim metali ciężkich została skoncentrowana w niedostępnym jądrze ziemi, a tym samym stracona dla techniki. To, co górnictwo może nam dostarczyć pochodzi wyłącznie z powłoki krzemianowej, posiadającej tylko lokalne i przypadkowe skupienia ważnych pod względem technicznym pierwiastków cięższych.



Ryc. 3

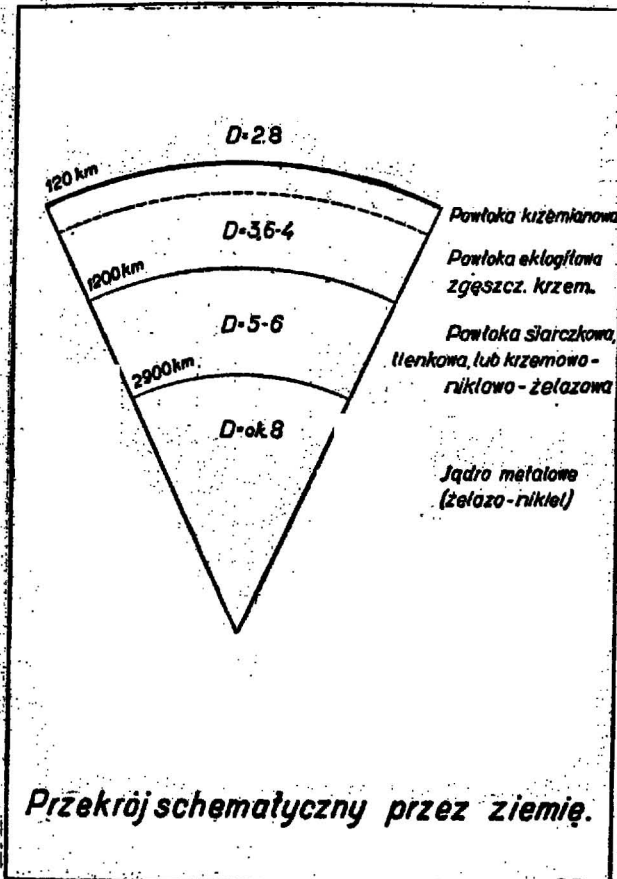
Doszlśmy więc w naszych rozważaniach do punktu, gdzie należałoby wyjaśnić, jakie prawa rządzą rozkładem tych właśnie ważnych dla ludzkości materii w krzemianowej powłocie ziemi.

Rozpatrzmy więc przemiany, które zachodzą w krzepnącej magmie krzemianowej aż do chwili całkowitego jej stężenia. Przed tym jednak trzeba wrócić do stosunku mas siarczkowych do magmy krzemianowej. Jeżeli koncentracja siarczków w magmie pierwotnej będzie duża, może nastąpić wyodrębnienie tych mas wraz ze skupionymi w niej pierwiastkami o większym powinowactwie z siarką niż z tlenem, czyli pierwiastkami chalkofilowymi. Przykładem takich skupień mogą być słynne złoża siarczkowe Kanady.

Inne natomiast będą przemiany w tężejącej magmie krzemianowej przy wydzieleniu się z niej mas krystalicznych. Stosunki, w jakich zachodzi ten proces, są analogiczne do tych, jakie obserwujemy w metalurgii stopów lub w chemii soli. Tworzące się wówczas eutektyki zależą od ilościowego stosunku składników, a temperatura punktów eutektycznych od ciepła topnienia kryształów biorących udział w tym procesie.

Niektóre więc kryształy w magmie krzemianowej będą się wydzielały wcześniej przy wyższych temperaturach, inne zaś później przy dalej posuniętym obniżaniu temperatury. Poza tym niewykluczone

jest współdziałanie między fazą wykryształowaną i płynną, prowadzące czasami do zupełnego przekształcenia minerałów już wydzielonych. Prawa rządzące pochłanianiem poszczególnych pierwiastków omawianej przez nas rodziny żelaza przez magmę krzemianową są w istocie bardzo proste i wynikają z właściwości przestrzennych poszczególnych atomów lub jonów. Kwestia, czy dany układ krystaliczny wchłonie jakiś atom, zależy od tego, czy wielkość jego pozwoli na dogodne usadowienie go w przestrzennej siatce kryształu. Na przykład krzemiany magnezu spośród pierwiastków rodziny żelaza będą asymilowały także dodatnie jony dwuwartościowe, których promień jest tej samej wielkości co promień dwuwartościowego magnezu (ryc. 4).



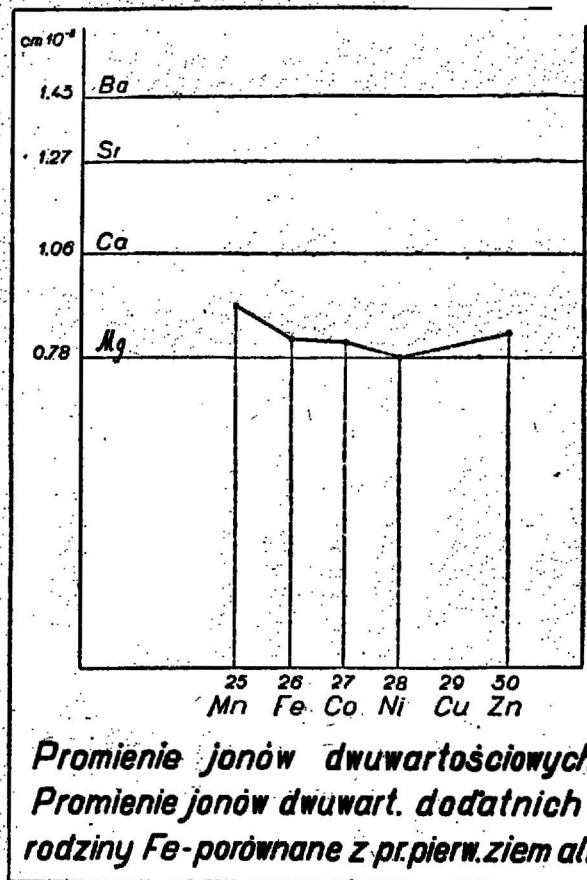
Ryc. 4

Jeżeli teraz rozpatrzmy promienie jonów dwuwartościowych pierwiastków rodziny żelaza, wówczas łatwo stwierdzimy wielkie podobieństwo ich do promieni magnezu. Szczególne jest to przy niklu, a więc w utworach magnezjalno-krzemianowych najprędzej można się spodziewać niklu, którego zawartość może nawet być większa niż żelaza i magnezu.

Fakty potwierdzają to całkowicie, gdy bowiem w litosferze ziemi stosunek niklu do żelaza wynosi zaledwie 1:200, to w mineralu pierwotnej magmy magnezjalno-krzemianowej, oliwinie, stosunek ten może wzrosnąć do 1:20. W ten sposób tłumaczyć można genezę wielu złóż niklowych, między innymi złóż Nowej Kaledonii (ryc. 5).

Jakaż może być kolejność wydzielania się poszczególnych pierwiastków rodziny żelaza z magmy krzemianowej, jeżeli oprzemy się na naszych poprzednich rozważaniach?

Masy żelaza znajdują się w magmach krzemianowych w tak znacznej ilości, że zdolne są one do samodzielnej krystalizacji związków tlenowych, tworząc prawdziwe złoża rud. Związek żelaza dwuwar-

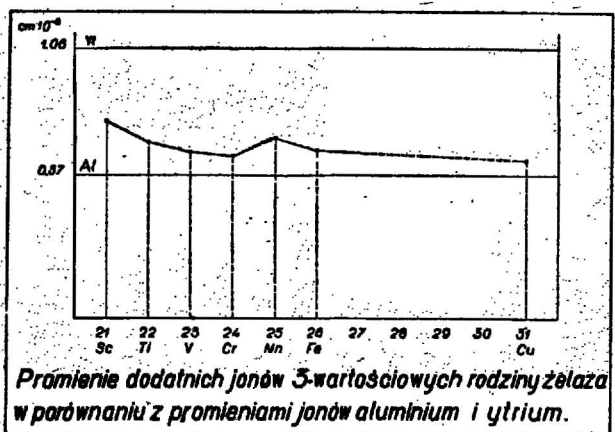


Promienie jonów dwuwartościowych. Promienie jonów dwuwart. dodatnich rodziny Fe-porównane z pr.pierw.ziem alk.

Ryc. 5

tościowego z krzemianami magnezu ułatwiony jest dzięki podobieństwu promieni atomowych żelaza i magnezu. W ten sposób żelazo wystąpi w rudach typu magnetycznego: magnetytach, tytano-magnetytach, chromitach oraz w postaci domieszek izomorficznych, jak np. augity, oliwiny, hornblendy itp.

Częstym zjawiskiem w przyrodzie jest występowanie rud żelaza trójwartościowego, a więc należałoby poświęcić parę słów warunkom, w jakich przechodzą jony wartościowe rodziny żelaza do tego rodzaju rud. Sprawę tę pozwoli oświetlić zestawienie promieni dodatnich jonów trójwartościowych rozważanych pierwiastków (ryc. 6).



Promienie dodatnich jonów 3-wartościowych rodziny żelaza w porównaniu z promieniami jonów aluminium i yttrium.

Ryc. 6

Rozpatrując na przykład chromowe związki trójwartościowe i uwzględniając niewielki promień atomowy chromu, można przypuszczać, że temperatura topnienia ich w stosunku do trójwartościowych zwią-

ków żelaza będzie o wiele wyższa, a w miarę ochładzania się środowiska związki chromu będą wydzielaczem i krystalizować wcześniej niż związki żelaza. Przypuszczenie to potwierdzają fakty wydzielania się chromitu jako pierwszego produktu krystalizacji magmy.

Inny krewny żelaza — trójwartościowy wanad — posiada natomiast prawie identyczny co do wielkości promień atomowy z żelazem tej samej wartościowości. Z faktu tego można wnosić o bardzo ścisłej symbiozie wanadu z żelazem, nie pozwalającej na tworzenie się samodzielnych skupień magmatycznych rud wanadowych. I rzeczywiście wanad czasem jest dobrym składnikiem tlenowych rud żelaza trójwartościowego, np. tytano-magnezytu Skandynawii i Uralu. W fakcie niemożności tworzenia samodzielnych skupień wanadu trójwartościowego obok tkwi przyczyna trudności eksploatacji i droższyny rud tego metalu mimo stosunkowo dość znacznego rozpowszechnienia wanadu w przyrodzie. Wanad pięciwartościowy w kwaśnych solach posiada właściwość ukrywania się w fosforze, przykładem jest występowanie wanadu w fosforowych rudach żelaza Lotaryngii i półwyspu Kercz. Natomiast dzięki współdziałaniu materii organicznych wanad może być wzbogacony w przyrodzie jako związek siarkowy w ilościach pozwalających na eksploatację w skali przemysłowej.

Tytan występuje w przyrodzie prawie stale w towarzystwie żelaza, wydzielając się z magmy łącznie z magnezytem. Pod względem przestrzennym tytan w postaci ilmenitu $FeTiO_3$ jest bardzo zbliżony do Fe_2O_3 , co niewątpliwie wpływa na jego masowe występowanie w towarzystwie utlenionych rud żelaza pochodzenia magmatycznego.

W wysokich temperaturach magm krzemianowych mangan może się znajdować w postaci manganu dwuwartościowego (analogia do warunków w metalurgii). Promień jonu w tym wypadku jest o wiele większy niż żelaza dwuwartościowego. Promień jonu tego manganu zajmuje miejsce pośrednie między magnezem a żelazem z jednej strony, a wapniem — z drugiej. Przy asymilacji więc manganu przez krzemiany wapnia lub magnezu mogą być pewne trudności. Wskutek trudności dopasowania się kształtów przestrzennych mangan w miarę obniżania się temperatur środowiska wydzielają się i wzbogaca łatwo topliwe, a przez to dłużej pozostające w stanie ciekłym pozostałości magmowe. Rozważania powyższe znajdują potwierdzenie przy badaniu starszych produktów krystalizacji frakcyjnej, jakimi są oliwiny, i porównywaniu ich z młodszymi krzemianami i żelazo-magnezjalnymi błotytami, w pierwszych stosunek manganu do żelaza wynosi 1:80, w drugim 1:30 do 1:15.

Z powyższego widzimy, że atomowe wymiary najważniejszych pierwiastków skałotwórczych mają możliwość przeprowadzenia swoistej selekcji spośród ubiegających się o prawo asymilacji innych pierwiastków, pochłaniając te, których wymiary atomów mogą być dopasowane do wymiarów atomów środowiska asymilującego, lub odrzucając te, których przestrzenna budowa atomowa jest obca temu środowisku. Ilustracją ostatniej alternatywy są utwory pegmatytowe, w których masie znajdują przytułek „banici” — o niezwykłych wymiarach swych atomów, wymiarach odbiegających od klasycznych norm przestrzennych budowy atomowej wytworów zwykłej frakcyjnej krystalizacji magmy. I rzeczywiście, skały pegmatytowe bardzo często pierwiastki skądinąd trafiające się nie często, jak: beryl, ziemie rzadkie, uran i inne.

W sąsiedztwie złóż będących wynikiem różnicowania się magmy trafiają się bardzo często złoża omawianych pierwiastków powstałe z roztworów lub też wskutek kondensacji pary. Są to skupienia żelaza, manganu, kobaltu. Złoża tego rodzaju zasługują na szczególnej uwadze, gdyż regułą jest dążenie utworów

krystalicznych oraz magm bogatych w metale ciężkie ku środkowi ziemi. Tylko w wyjątkowych wypadkach łatwo topliwe i łatwo rozpuszczalne związki metali ciężkich wędrują ku górnym warstwom naszego globu w postaci pary czy też lekkich magm jako rozpuszczalniki pokonujące siłę ciężkości. Właśnie dzięki takim procesom „dostępiona została dla ludzkości pewna ilość złóż metali ciężkich.

Na tym nie kończy się jednak cykl przemian metalu rodziny żelaza, gdyż po wykrytowaniu się z magmy podlegają one zupełnie innym wpływom — działaniu czynników atmosferycznych w postaci wody czy też tlenu lub dwutlenku węgla. Wówczas los utworów pierwotnego i krystalicznego różnicowania może być różny.

Przytaczam kilka przykładów. Żelazo i mangan, oba dwuwartościowe, przechodzą do roztworów w postaci tlenków lub dwutlenków, a siarczki żelaza przechodzą w siarczany. Krzemiany zawierające nikiel ulegają hydrolizie związanej częstokroć ze wzbogaceniem się utworów krzemionkowych w ten metal, np. złoża garnierytu itp. Procesy te są czasami bardzo zawile i trudne do prześledzenia w swym rozwoju. Z dużą dozą pewności można jednak stwierdzić, że takie dwuwartościowe pierwiastki jak mangan i żelazo właśnie dzięki wpływom tlenu atmosferycznego zawdzięczają możliwość skupienia się w większe złoża rudne. Gdy bowiem dwuwartościowe żelazo i mangan są zasadami dość trwałymi (wiemy o tym również z metalurgii) zachowującymi swe jony w słabych i rozcieńczonych kwasach wodnych, to metale te jako pierwiastki trójwartościowe tworzą zasady bardzo słabe i podlegają w znacznym stopniu lub całkowicie rozdziałowi hydrolitycznemu. Żelazo i mangan dwuwartościowy utleniając się ulegają wytrąceniu z roztworów, co może sprzyjać skupieniu się tych pierwiastków nawet na skalę złóż przemysłowych.

Mangan wydziela z roztworów wodnych jako pierwiastek czterowartościowy żelazo. Mangan jako pierwiastek trójwartościowy ze względu na różnicę potencjałów utleniania między dwu- i trójwartościowym żelazem oraz dwu- i czterowartościowym manganem umożliwia większe lub mniejsze wyodrębnienie się obydwu metali. Nie bez wpływu na ten proces jest prawdopodobnie fakt różnicy między promieniami atomowymi obydwu pierwiastków metalicznych, o czym wspominaliśmy poprzednio.

Z tego pobieżnego przeglądu widzimy, jak znaczny wpływ na losy przemian rodziny żelaza mają właściwości budowy atomu tych pierwiastków.

Gdyby nie izomorfizm żelaza i magnezu dzięki podobieństwu krystalicznej budowy wewnętrznej ich krzemianów, żelazo łącząc się z siarką i tworząc cięższe od krzemianów siarczki, prawdopodobnie grawitowałoby podczas procesów różnicowania się litosfery ku głębszym jej sferom, ginąc bezpowrotnie dla ludzkości i umniejszając rolę, jaka przypadła w udziale temu metalowi w skorupie ziemskiej. Żelazo będąc prawie stałym składnikiem większości skał, posiada duże znaczenie w cementowaniu ich, np. tworząc doskonałe lepiszcze w postaci wodorotlenku żelazowego.

Żelazo może odbywać wędrówki w głębi skorupy ziemskiej w postaci roztworów koloidalnych, związków humusowych, siarczanowych i innych — współdziałając w różnego rodzaju reakcjach, których wynikiem może być powstawanie złóż rudnych.

Żelazo nadaje czasami swoisty koloryt krajobrazowi, dając piękną czerwoną barwę rozproszonego hematytu granity, płaski pustynne. Spokojnie, o różnych odcieniach barwi brązowym tonem limonitu płaskowce, dolomity, płaski lub wreszcie stwarzając specjalny charakter zabarwionych na czarno: magnetytem bazaltów albo innych skał.