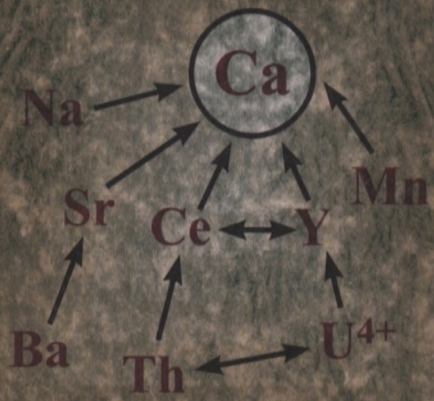
ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
УЧЕБНИКИ

В. Г. Родыгина

КУРС ГЕОХИМИИ



УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.Г. Родыгина

КУРС ГЕОХИМИИ

Допущено
УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по направлению 020300 Геология
и всем геологическим специальностям

Томск – 2006

УДК 550.4 (075.8)
Р 617

Родыгина В.Г. Курс геохимии: Учебник для вузов. – Томск:
Р 617 Изд-во НТЛ, 2006. – 288 с.: ил.

ISBN 5-89503-275-3

Излагается курс классической геохимии, согласно программе, утвержденной ученым советом Томского университета.

Первые семь тем включают общие вопросы геохимии: некоторые исторические моменты; строение атома; геохимическую классификацию и распространенность (кларки) элементов; изотопы, радиоактивность; основы кристаллохимии (темы 1 – 7). В теме 8 излагается геохимия процессов: магматического, пегматитового, гидротермального, метасоматического, метаморфического, затем – геохимия зоны гипергенеза (тема 9); геохимия гидросферы (тема 10); геохимия атмосферы (тема 11).

Для студентов геологических специальностей вузов.

УДК 550.4 (075.8)

Рецензенты: **А.И. Киселев**, ведущий научный сотрудник Института земной коры СО РАН, доктор геолого-минералогических наук;
С.Л. Шварцев, доктор геолого-минералогических наук, профессор

ISBN 5-89503-275-3

© В.Г. Родыгина, 2006

Моим внукам:
Вере, Полине, Сереже

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимия – геологическая наука, требующая основ знаний прежде всего по учению о полезных ископаемых, минералогии, петрографии, тектонике, общей геологии и другим геологическим дисциплинам. Столь же необходимы знания химии и физики.

Предлагаемый (несколько расширенный) курс лекций читался автором в течение многих лет (с 1971 по 1997 г.) студентам-геологам очного и заочного обучения в Томском государственном университете на кафедре минералогии и геохимии.

Первые семь глав учебника, касающиеся общих вопросов классической геохимии, являются методологической основой, дающей возможность понять сложную сеть явлений, процессов, происходящих как в недрах Земли, так и в верхней части земной коры, более доступной для изучения. Последующие темы (геохимия процессов и геосфер) включают более сложные и многообразные гипотезы, идеи, модели, пытающиеся объяснить ход того или иного процесса. На данном этапе развития науки они не могут ответить на все вопросы, важные для понимания природных процессов, но все они развивают и дополняют друг друга.

Изложить все существующие представления о происхождении Земли, геосфер, магматических пород и т.д. не представляется возможным (да это и не требуется), и здесь выбор определялся самим автором, его «симпатиями», его видением проблемы.

Написание нового учебника связано прежде всего с тем, что появились бакалавры геологии, обучающиеся по программе, несколько отличающейся по объему, чем программа для инженеров-геологов и магистров, а также в связи с развитием новых геохимических методов исследования вещества. При написании книги были использованы основные учебники и, по возможности, монографические работы, а по отдельным разделам – статьи.

Автор благодарен рецензентам, взявшим на себя труд прочтения всей книги. Выражаю признательность Т.Н. Афанасьевой за техническую помощь (перепечатку и выверку текста, подборку иллюстраций и др.).

Особо благодарю Алексея Николаевича Амшинского за материальную поддержку на начальном этапе работы над учебником.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия – сравнительно молодая геологическая наука, возникшая в конце XIX века. Это комплексная наука, образовавшаяся на стыке двух фундаментальных наук – геологии и химии. В то же время она тесно соприкасается с физикой, а по ряду вопросов – с астрономией и биологией.

Основоположником геохимии является выдающийся русский ученый В.И. Вернадский, высокообразованный исследователь-естествоиспытатель с философским складом ума. Он дал определение геохимии как науки, указал объект и предмет исследования. Позже определения геохимии были даны А.Е. Ферсманом, В.И. Лебедевым и др. Так, по В.И. Вернадскому: «Геохимия научно изучает *химические элементы*, т.е. *атомы* земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетическое на нашей планете соотношение». По А.Е. Ферсману, «Геохимия изучает историю химических элементов – *атомов* в земной коре и их поведение при различных термодинамических условиях природы». Известен ряд других определений: «Геохимия есть естественная история химических элементов» – А. Поланьский и К. Смуликовский. «Геохимия есть наука о распределении – концентрации и рассеянии химических элементов в земной коре» – В.И. Лебедев. «Геохимия – это история *атомов* Земли» – А.И. Перельман.

Задачи и проблемы геохимии исключительно многообразны, а потому и определения их значительно варьируют. По Ф.У. Кларку, каждая порода представляет собой химическую равновесную систему, которая может изменяться под действием различных агентов с образованием новой системы, стабильной в новых условиях; «определить, какие изменения возможны, как и где они происходят, наблюдать явления, которые сопровождают их, и отметить их окончательный результат – вот *задача* геохимика». В.М. Гольдшмидт отмечает, что «основной *задачей* геохимии является, с одной стороны, количественное определение состава Земли и ее частей и, с другой – установление *законов*, которые контролируют распределение отдельных элементов». А.Е. Ферсман *за-*

дачу геохимии видел в «выяснении законов сочетания элементов и минералов в земной коре, их качественных и количественных соотношений в топографической и хронологической связи».

Какие же задачи и проблемы стоят перед современной геохимией? Нельзя забывать, что Земля является частью космоса и геохимия, таким образом, может рассматриваться как наиболее изученная часть более общей *космохимии* – науки, изучающей химический состав Земли, планет и Вселенной в целом. В освоении космоса сделан огромный скачок – получены объекты для сравнения: лунные породы, данные атмосферы Венеры, Марса, Юпитера. Современная геохимия включает много новых разделов, она дифференцировалась и, естественно, охватывает проблемы из различных областей естествознания. Так, появилась геохимия изотопов, ядерная геохимия, геохимия редких и рассеянных элементов в почвах, геохимия ландшафта, физическая геохимия, гидрогеохимия, прикладная геохимия, геохимия ноосферы и другие, со своими задачами и проблемами.

Некоторые первоочередные ***задачи*** можно сформулировать так:

- Поведение и формы нахождения химических элементов в различных оболочках Земли (геосферах и при различных геологических процессах).
- Условия и закономерности миграции – концентрация (образование месторождений) и рассеяние химических элементов.
- Изучение изотопов химических элементов для решения вопросов о возрасте пород, источнике вещества, о палеотемпературах, решение генетических и других вопросов.
- Изучение изоморфных смесей; типоморфизм минералов.
- Изучение геохимии отдельных регионов земной коры.
- Дальнейшее повышение чувствительности и точности аналитических методов. Совершенствование методик геохимических исследований.
- Изучение миграции химических элементов в связи с деятельностью человека.
- Изучение космических объектов.

Вот некоторые ***проблемы*** геохимии:

- Геохимическая зональность.
- Законы дифференциации вещества Земли.
- Геодинамика и магматизм.
- Взаимодействие вещества мантии и коры.

- Геохимия мантии Земли.
- Кинетика и динамика процессов (магматического, гидротермального и др.).
- Химизм природных процессов минерало- и рудообразования; источники рудного вещества.
- Поиски минерального сырья.
- Происхождение химических элементов.
- Рациональное (комплексное) использование земных ресурсов.
- Гипергенное минералообразование.
- Геохимия ноосферы.
- Сохранение среды жизнеобитания.
- Геохимия внутриматериковых вод.
- Закономерности и механизмы осадкообразования.
- Проблемы, возникшие в связи с изучением космоса.

Методы исследования. Поскольку геохимия – наука комплексная, она использует весь арсенал методов сопредельных наук. *Химические* методы – химический анализ, полярография, фотоколориметрия, измерение pH и Eh, термография, деривато-термография, гомогения и другие; *физические* методы – рентгеновский (рентгенофазовый, рентгеноструктурный, рентгеноспектральный), спектральный, люминесцентный, радиометрический, изотопный, магнитометрический, микрозондовый анализы, электропарамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия, ядерная гамма-резонансная спектроскопия, растровая электронная микроскопия [62, 43]; *геологические* методы – геологическое картирование, палеонтологический, стратиграфический методы, микроструктурный анализ, шлиховой метод, оптическая петрография, минераграфия, литологический анализ пород, геофизический метод, стереометаллогенические исследования.

Геохимия, как самостоятельная наука, имеет и свои *методы*, и *методики* исследования. В течение последних десятилетий минувшего века произошло кардинальное усовершенствование старых и развитие новых аналитических методов изучения горных пород и минералов, в связи с чем анализ геохимических данных превратился в неотъемлемую часть комплексных геологических исследований. Открылись новые возможности классификации магматических, метаморфических, осадочных пород, изучения эволюции их состава и строения, определения геодинамических (точнее – палеотектонических) обстановок их формирования:

- Особая роль принадлежит углубленному *геохимическому анализу периодической таблицы*. Закон Менделеева, по словам А.Е. Ферсмана, «всесторонне и глубоко управляет сочетанием, распределением, миграцией и концентрацией химических элементов в природе...», этот закон – «путеводная звезда для геохимика». Геохимические законы распределения вещества в природе вытекают из Менделеевской таблицы, «в ней нет ничего придуманного; она – сама природа». По А.Н. Заварицкому, «нахождение химических элементов в земной коре зависит от строения атомов химических элементов».

- *Методы составления диаграмм* с целью классификации магматических пород, определения первичного состава метаморфических толщ, выделения магматических серий (дивариантные и тройные вариационные диаграммы), определения геодинамических обстановок формирования пород (тектоническая реконструкция) с использованием дискриминационных диаграмм. В основе этих методов лежат геохимические данные – содержания в породах главных химических элементов и элементов-примесей.

- При изучении осадочных пород широко используется *методика петрохимических модулей* (отношения петрогенных оксидов), которая позволяет решать ряд геологических задач: классификация осадочных пород, реконструкция физико-химических и геодинамических условий накопления и др.

- *Геохимическое картирование* включает составление геохимических разрезов, профилей, карт геохимических трендов. В основе метода лежит понятие о кларках элементов.

- *Геохимические методы поисков* месторождений полезных ископаемых (литохимические, гидрогеохимические, атмохимические, биогеохимические) по первичным и вторичным ореолам рассеяния. Принципы геохимических методов поисков: особенности формирования ореолов, поисковые критерии и признаки (ассоциации элементов, геохимические индикаторы K/Rb, Mg/Li, Zr/Hf, Al/Ga, Th/U, Ca/Sr и др., минералы-концентраторы).

- Соотношение пар стабильных изотопов в породах и минералах. Обычно используются значения $\delta\,^{18}O$, $\delta\,^{34}S$, $\delta\,^{13}C$.

- Методы абсолютной геохронологии.

- В последние десятилетия широкое распространение приобретает *моделирование* химических природных процессов, отвечающих различным глубинным условиям Земли. Моделирование проводится на основе

математических уравнений, описывающих различные геохимические процессы. По полученным данным строятся диаграммы (дивариантные, мультивариантные, тренды распределения РЗЭ).

Таким образом, геохимия как самостоятельная наука имеет свои *объекты* (предмет) исследования (горные породы, минералы, атомы – элементы земной коры); свои *задачи* и *проблемы* – познание законов движения атомов химических элементов, приводящих в одних частях земной коры к рассеянию, а в других – к концентрации, т.е. выявление химической сущности геологических процессов и явлений; *методы* исследования, как заимствованные, так и собственно геохимические. Последние основаны на анализе *природных систем и процессов* с использованием периодической таблицы, объясняющей ассоциации элементов, обусловленные законами *строения атомов*, а также и *средой*. Кроме того, природные процессы *рассматриваются во времени и пространстве* (например, геохимическая зональность).

Заслуживают особого внимания вопросы *методологии* геохимии для правильной оценки ее достижений, подходов для дальнейшего изучения вещества и преподавания предмета. Будучи наукой сложной, состоящей из ряда других обособившихся в ней наук, направлений или систем, геохимия сама является частью *геологической* системы знаний. Так, петрография – минералогия – геохимия – это цепь геологических наук, которая реально отражает существующее в природе единство: горная порода – минерал – атом.

Геохимия использует идеи философии диалектического материализма. Как говорит Л.Н. Овчинников [49], «дифференциация вещества Земли – закономерное отражение *движения* и развития материи в диалектическом единстве *пространства* и *времени*. Эти всеобщие формы бытия материи особенно ясно обнаруживают свое единство в геологических процессах и в тех закономерностях, которые определяют образование продуктов этих процессов».

Сформулированное В.И. Вернадским, а затем и А.Е. Ферсманом понятие науки – *изучение природных процессов на уровне атома* – есть главная особенность методологии геохимии, ее специфика. Еще одна важная особенность методологии геохимии – изучение противоположно направленных природных процессов – *миграция элементов* (концентрация, с одной стороны, и рассеяние – с другой). В процессе развития науки менялись и подходы к изучению миграции. На первых этапах развития геохимии изучение миграции проводилось на *вещественно-*

энергетическом уровне, затем подключился еще один очень важный аспект изучения – *информационный*. Если взаимодействие в пространстве определяется, прежде всего, обменом веществ и энергии, то в характеристике временны́х отношений на первый план выходит сохранение и передача информации. Энергетические, субстанционные и информационные процессы в природе протекают одновременно и согласованно. Их взаимосвязь отражена в законе сохранения вещества и энергии, в понятии «энтропии» [29]. Миграция может рассматриваться и в *системном* аспекте. Это и Земля в целом с ее оболочками, и гидросфера, атмосфера, кора выветривания, почва, т.е. любые объекты природы могут быть представлены как системы (геохимия систем). При изучении систем также исследуется вещество, энергия, информация, среда. Миграция химических элементов в различных системах может рассматриваться и по принципу *геохимических барьеров* [52].

Еще один важный методологический принцип геохимии – *историзм*. Нужно не просто описать объект и объяснить механизм его появления, но еще и обратиться к *временно́й* форме существования материи (кроме пространства и движения). Это ретроспективное направление системных исследований или, по выражению Л.Н. Овчинникова [49], метод ретросказания – теоретической реставрации – ключ от настоящего к прошлому. Процессы миграции можно рассматривать и как вероятностные, и как детерминированные, для анализа которых используются разные математические аппараты.

ТЕМА 1

ИЗ ИСТОРИИ ГЕОХИМИИ

Историю геохимии удобно изложить поэтапно, как это сделано А.Е. Ферсманом, отметив в каждом этапе фундаментальные открытия в области естествознания, которые оказали существенное влияние на развитие химии, минералоги, физики и, в итоге, геохимии. Геохимия выросла из минералогии и химии, точное понимание которых оформилось примерно к XVI веку.

I этап – эмпирический

Агрикола (1494 – 1555) – врач, металлург, минералог. Оставил многочисленные работы по рудным месторождениям того времени. Его геохимические идеи связаны с происхождением минералов, отложившихся, по его представлениям, из растворов, протекавших по трещинам. *Р. Бойль* (1627 – 1691) – основатель учения о химических элементах. *А. Лавуазье* (1743 – 1794) выделил в чистом виде 31 элемент. Современные представления об элементе исходят из понятия, данного Лавуазье. *М.В. Ломоносов* (1711 – 1765) был убежденным атомистом. Он заложил основы химико-генетического направления в минералогии. В его работах также высказаны серьезные геохимические идеи, выделен ряд поисковых критериев (минерализованные воды, цвет зоны окисления руд, оседание почвы под зонами окисления сульфидных руд, характер растительности и др.). Ясно представляя связь минералогии с химией, он сформулировал и обосновал закон сохранения вещества – фундаментальный закон всего естествознания. Во многих вопросах он опередил науку своего времени. В его честь назван минерал ломоносовит $Na_2Ti[(Si,P)O_4]O]$.

Р. Гаюи (1743 – 1822) ввел понятие об элементарном кристалле – прообразе элементарной ячейки. *Р. Гаюи* и *Ж. Роме де Лиль* – представители морфолого-описательного направления, создали основу для та-

кой точной науки, как кристаллография (открытие закона целых чисел, описание форм кристаллов и др.).

К XIX веку был накоплен огромный фактический материал, что привело к оформлению многих самостоятельных наук, к критическому пересмотру старых представлений, к установлению связи между разрозненными научными течениями. XIX век называют веком синтеза минералов. Моделирование процессов природного минералообразования, эксперименты в минералогии заложили «краеугольный камень» будущей новой науки – геохимии. *Дж. Холл* (1801 г.) первым превратил мел в кристаллический мрамор. *Ж. Гей-Люссак* в 1823 г. получил гематит. *Ф. Фуке* и *Мишель-Леви* в лаборатории получили породообразующие минералы – олигоклаз, лабрадор, нефелин, лейцит. Позднее в той же лаборатории молодой В.И. Вернадский синтезировал силлиманит и разработал основы классической теории строения алюмосиликатов (1891 г.). *К. Дельгер* получил сульфиды (пирит, пирротин, галенит, киноварь, халькопирит, борнит, бурнонит и др.). *К.Д. Хрущев* (конец XIX в.) синтезировал кварц, тридимит, магнезиальную слюду, роговую обманку, циркон. *А. Морозевич* получил искусственные кристаллы корунда, силлиманита, энстатита, авгита, содалита, кордиерита.

В XIX веке полностью оформились как самостоятельные науки минералогия, кристаллография, петрография, палеонтология. *Г. Гесс* (1840 г.) сформулировал законы, положившие начало термохимии, а затем и кристаллохимии (минерал гессит Ag_2Te). *Й.Я. Берцелиус* (1779 – 1848) назвал минералогию «химией земной коры». Он открыл Ce, Se, Th, Ta. Получил в чистом виде Si. В его честь назван минерал берцеллианит Cu_2Se.

В.М. Севергин (1765 – 1826), развивая химико-генетическое направление, ввел важнейшее геохимическое понятие «об естественных ассоциациях минералов», о парагенезисе, которое он назвал «смежность минералов».

Х.Ф. Шенбейн (1799 – 1868) – швейцарский химик, в 1838 г. впервые произнесший слово «геохимия». Он писал: «С уверенностью можно утверждать, что геологи не вечно будут следовать тому направлению, последователями которого они являются сейчас. Они, для расширения своей науки, как только окаменелости не смогут достаточно служить им, должны искать новых вспомогательных средств и без сомнения тогда введут в геологию минералогически-химический элемент. Время, когда это свершится, кажется мне не столь далеким».

В середине XIX века были высказаны мысли явно геохимического характера. *Карл Бишофф* (1792 – 1870) – немецкий ученый – нарисовал картину истории многих элементов, в круговороте которых принимает участие вода, показал, что история элемента может быть представлена в виде кругового процесса. Он, также впервые, геохимически проанализировал судьбу отдельных элементов при остывании магмы; выяснил концентрацию элементов в горных породах и коре выветривания; отметил, что наибольшее количество элементов приурочено к гранитам (Sn, W, Mo, Nb, Ta, U, Th, РЗ). Он – плутонист, основатель контракционной теории (в его честь назван минерал бишоффит $MgCl_2 \cdot H_2O$). *И Брейтгаупт* (1791 – 1873) установил закономерности ассоциаций минералов. Ввел в науку термин «*парагенезис*» минералов (минерал брейтгауптит NiSb).

Фундамент для возникновения геохимии заложили работы *Д.И Менделеева* (1834 – 1907) – периодический закон (1869) и *Р. Бунзена, Г. Кирхгофа* – открытие спектрального анализа (1859). Нужно еще отметить следующие открытия: *А.М. Бутлеров* в 1861 г. открыл закон строения химических соединений; *У. Крукс* в 1880 г. открыл катодные лучи, представляющие собой поток электронов; *Е.С. Федоров* в 1890 г. открыл законы строения кристаллов, установил 230 пространственных групп симметрии; *В.К. Рентген* в 1895 г. открыл рентгеновские лучи (невидимые глазом электромагнитные излучения с длиной волны 10^{-5} – 10^{-2} нм). Он был первым лауреатом Нобелевской премии. *А.А. Беккерель* в 1896 г. открыл радиоактивность (нобелевский лауреат 1903 г.); *П. Кюри* и *М. Складовская-Кюри* исследовали радиоактивное излучение. Открыли Po, Ra в 1898 г. (Нобелевская премия 1903 г.).

Перечнем этих имен и работ не ограничивается содержание эмпирического периода. К концу XIX века уже наметился переход от описательной минералогии к познанию жизни минералов и природных химических процессов возникновения минералов – утверждение химии в минералогии.

II этап – аналитический (физико-химический)

Это конец XIX и начало XX века. Ему предшествовали величайшие открытия в области физики и химии. *Э. Резерфорд* в 1911 г. предложил планетарную модель атома; открыл α- и β-лучи. Первый осуществил искусственную ядерную реакцию. Предсказал существование нейтрона (Нобелевская премия в 1908 г.). *М. Лауэ* в 1912 г. открыл дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах (Нобелевская премия 1914 г.).

Н. Бор в 1913 г. предложил теорию строения атома. Он является одним из создателей современной физики (Нобелевская премия 1922 г.). *Ф.У. Кларк* (1847 – 1931), будучи главным химиком геолкома США, явился одним из основоположников геохимии. Его работы по определению состава земной коры стали фундаментом геохимии.

Как самостоятельная наука геохимия оформилась в начале XX века в России благодаря гениальным трудам *В.И. Вернадского* (1863 – 1945).

Окончив Петербургский университет, где его учителями были В.В. Докучаев, Д.И. Менделеев, А.А. Иностранцев, А.М. Бутлеров, он в 1891 г. возглавил кафедру минералогии в Московском университете. Здесь сложился коллектив «большой силы»: А.Е. Ферсман, Я.В. Самойлов, П.П. Пилипенко, А.А. Иванов, возникла блестящая школа минералогов и геохимиков. В.И. Вернадский создает генетическую минералогию, придавая минералогии новое содержание. От химии минералов, от изоморфизма, энергетического анализа природных процессов В.И. Вернадский пришел к изучению *атома*, к его истории и поведению в геологических процессах, т.е. к геохимии. Основополагающие идеи В.И. Вернадского – *минералогия есть история минералов в земной коре;* минерал – это продукт химических реакций, химическое соединение, устойчивость которого определяется термодинамическими параметрами (*P*, *T*, концентрация и др.). С именем В.И. Вернадского связано начало дифференциации геохимии (биогеохимия, радиогеология). Он впервые сформулировал задачи и проблемы геохимии, указал место ее среди других наук и пути ее развития. Им дана история химических элементов в земной коре: C, Al, Th, Cu, U и др. Он выделил «состояние рассеяния» элементов как одну из форм нахождения – «неминеральную»; дал геохимическую классификацию элементов (позже это сделали и другие ученые). В.И. Вернадский исключительно глубоко и точно определил роль радиоактивных элементов (и явление радиоактивности) и их значение в жизни Земли.

Этот этап истории геохимии связан также с именами петрографов – *И. Фогта* (1858 – 1932) и *П. Ниггли* (1888 – 1953). Они заложили основу физико-химической петрографии, которая открыла широкие возможности для определения химического состава земной коры. Позже, в 50 – 70-е годы XX столетия вопросами физикохимии процессов минералообразования при метаморфизме и метасоматозе занимался Д.С. Коржинский и его последователи Л.И. Шабынин, В.А. Жариков, А.А. Маракушев, Л.Л. Перчук и др.

III этап – кристаллохимический

В 30-е и 40-е годы XX века основное развитие геохимии проходило по кристаллохимическому направлению благодаря выдающимся работам *В.М Гольдшмидта* (1888 – 1947) – представителя норвежской школы. Известно, что в растворах и расплавах элементы чаще всего находятся в состоянии ионов, и при их взаимодействии большое значение приобретают параметры – размер (радиус) и заряд (валентность). Именно этими вопросами и занялся В.М. Гольдшмидт. Им впервые экспериментально определены размеры радиусов атомов и ионов, что позволило объяснить закономерности изоморфизма, формы кристаллов, предсказывать ассоциации. В.М. Гольдшмидт сформулировал первый закон кристаллохимии и правила изоморфизма. В своей докторской диссертации, посвященной явлениям контактового метаморфизма, он сформулировал минералогическое *правило фаз* (при изменяющихся *T* и *P* число фаз – минералов определяется числом компонентов, участвующих в реакции). В.М. Гольдшмидт исследовал историю (миграцию) элементов семейства железа (Ti,V, Cr, Mn, Co, Ni), а также распространение в земной коре Se, Li, Rb, Cs, Be, As, Au, B, элементов группы Pt и TR, дал геохимическую классификацию.

В этом направлении работали также В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, А.Ф. Капустинский, У.А. Брегг, К. Шибольд, Л. Паулинг, Ф. Махачки, Г. Хевеши, Т. Барт, П. Ниггли, Н.В. Белов, Г.Б. Бокий и другие ученые.

IV этап – геоэнергетический

Этот этап связан с именем *А.Е. Ферсмана* (1883 – 1945). В 1912 г. А.Е. Ферсман прочитал первый курс новой науки – геохимии. Им создано более 1000 трудов и среди них уникальные монографии: «Пегматиты», «Геохимия» (пятитомник) – неисчерпаемый источник мыслей и идей, «Полезные ископаемые Кольского полуострова». Последняя была удостоена Государственной премии I-й степени в 1942 г., а в 1943 г. А.Е. Ферсману была присуждена высшая геологическая награда мира Английским королевским обществом – медаль Волластона, сделанная из палладия.

Идеи А.Е. Ферсмана в области энергии геологических процессов подняли минералогию и геохимию на новую ступень развития. Все природные процессы и явления он рассматривал с энергетических позиций (кларки, миграция, изоморфизм). Ему принадлежат термины:

«кларк», «геофаза», «гипергенез», «миграция элементов», «параген», «эндокриптия», «геохимические уровни и ступени» и др. А.Е. Ферсман разработал теоретические основы геохимических методов поисков, дал определение геохимии и геохимическую классификацию элементов, выделил факторы миграции и изоморфизма.

Позже вопросами геоэнергетики занимались А.Ф. Капустинский, А.А. Сауков, В.И. Лебедев, В.С. Урусов и др.

Некоторые направления геохимии в настоящее время

I. ***Физико-химические исследования*** процессов формирования минералов, горных пород и руд, земной коры и мантии. Это направление привело к формированию самостоятельной науки – ***физической геохимии***, которая включает изучение всех процессов (магматического, гидротермального и др.), с одной стороны, и физико-химическое моделирование процессов – с другой. Таким образом, задача науки – установление генезиса минералов, пород и руд – решается двумя подходами – историческим (геологические методы) и моделированием. Последнее предполагает владение математическим и физико-химическим аппаратами [25]. Положительных результатов в этом направлении достигли работы Д.С. Коржинского, начатые в 50-е годы XX века; ведущую роль сыграли труды А.Н. Заварицкого, Н.В. Белова, В.А. Николаева, В.С. Соболева, Л.Н. Таусона и др.

Методы исследования физической геохимии: физико-химический анализ парагенезисов минералов; физико-химические расчеты; экспериментальное моделирование; физико-химическое теоретическое моделирование.

II. ***Прикладная геохимия***, к главным направлениям которой относятся *геохимические методы поисков* месторождений полезных ископаемых, геохимические основы металлогении и прогноза, индикаторные свойства химических элементов в геологических процессах, радиогеохронология, геохимия ноосферы, эволюция природных экосистем и др.

Методы: литохимические, гидрогеохимические, атмохимические, биогеохимические; структурно-геохимический метод изучения околорудных метасоматитов; стереометаллогенические исследования.

III. ***Геохимия элементов***: объектом исследования является конкретный элемент, его поведение и миграция в разных процессах и системах (геохимия редких элементов, геохимия газов).

IV. ***Гидрогеохимия, гидрогеология, геохимия океана.*** Основные вопросы и проблемы: закономерности формирования термальных вод, установление баланса основных компонентов океана (Na, Mg, K, Cl, S и др.); происхождение вод океана и растворенных в нем веществ, эволюция океана; происхождение и геохимическая деятельность подземных вод; сохранение качества и ресурсов пресной воды.

V. ***Кристаллохимическое направление***: расшифровка структур минералов, изоморфизм, типоморфизм, энергия кристаллических построек. Совершенствование методов и методик исследования: рентгеноструктурный и химический анализы, минералотермометрия, газовожидкие включения и др.

IV. ***Направление, связанное с новыми объектами***: глубинное бурение, космические объекты.

ТЕМА 2

СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. Строение ядра

Поведение элементов в природе зависит от строения их атомов и среды. *Атом* – это качественно своеобразная сложная материальная микросистема, обладающая индивидуальностью, но изменчивая, способная к превращениям. Индивидуальность элемента, его место в периодической таблице, определяется строением ядра.

Размеры атомов практически одинаковы у всех элементов – 10^{-8} см, размеры ядра – 10^{-13} см. Четких границ ядра атомов не имеют. Ядро состоит из протонов (p) и нейтронов (n), т.е. *нуклонов* – мельчайших частиц, способных к взаимопревращениям. Масса протона (1,00812) и масса нейтрона (1,00897) близки к единице атомного веса [1/16 части средней массы атома природного кислорода, принятой за 1]. Атомный вес (массовое число) равен массе атомного ядра (M). Число протонов Z определяет заряд ядра, принадлежность к тому или иному элементу (т.е. его индивидуальность) и место в периодической таблице, его порядковый номер. Каждый протон, таким образом, имеет единицу массы и один положительный заряд p^+; количество протонов в ядре Zp^+ определяет суммарный положительный заряд ядра. Количество нейтронов N или n^0 (заряд = 0) равно разности $M - Z$, а ядра атомов состоят из $Zp + N$ (n^0) или $M = Z + N$, $N = M - Z$, $Z = M - N$.

Прочность ядер (ядерные силы) обусловлена силами взаимодействия между протонами и нейтронами, которые складываются из кулоновского отталкивания протонов (около 0,3 МэВ на протон) и сил взаимного притяжения нуклонов – ядерных сил, действующих на очень малых расстояниях, с величиной энергии связи в 7,5 – 8,5 МэВ на нуклон. С увеличением Z увеличивается и сила отталкивания, для ослабления которой увеличивается количество n^0, что повышает силу связи между нуклонами. Таким образом, с ростом числа протонов (Zp^+) растет и число нейтронов (n^0), соотношение которых изменяется от 1:1 до 2:3 от на-

чала к концу таблицы. В случае нарушения оптимального соотношения нуклонов в ядре (увеличение p^+ или n^0) ядро становится неустойчивым – радиоактивным.

Прочность ядер определяется еще величиной *дефекта масс* (д.м.), т.е. разностью между массами протонов и нейтронов, связанных в ядре, и свободными нуклонами или потерей массы протоном и нейтроном при образовании ядра. *Д.м. – это мера энергии связи p^+ и n^0 в ядре* Пример определения д.м. гелия:

$\overset{2p^+}{1{,}00812} \times 2 + \overset{2n^0}{1{,}00897} \times 2 = 4{,}03418$ ед. ат. веса. Атомный вес He (гелий) = 4,00389, следовательно, дефект масс равен 4,03418 – 4,00389 = = 0,03029. Эта потеря массы должна сопровождаться эквивалентным выделением энергии. Из формулы $E = mc^2$ подсчитано, что единице массы эквивалентна энергия 931 МэВ.

Для оценки энергии связи нуклонов в ядре гелия следует определить *удельную энергию связи,* т.е. – д.м., рассчитанный на один нуклон, или *упаковочный коэффициент B/A*, где *B* – общая величина д.м., *A* – количество нуклонов:

B/A = 0,03029/4 ≅ 0,00753 ед. ат. веса. При умножении на 931 получаем: 0,00753 × 931 = 7,01 МэВ – энергетический эквивалент массы или удельная энергия связи нуклонов в ядре для гелия; для Mg он равен 8,22 МэВ (рис.1).

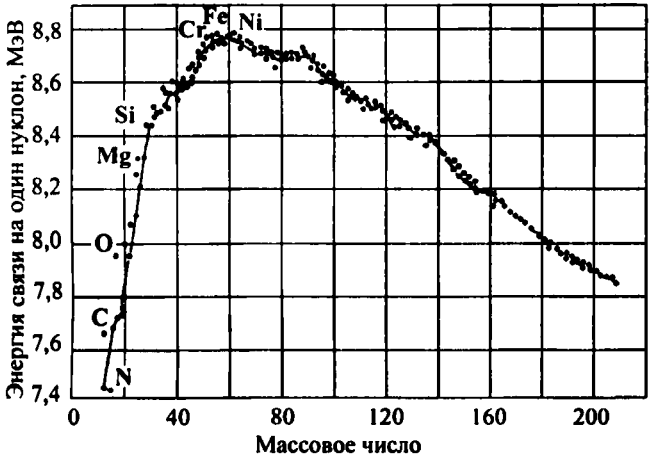


Рис. 1. Зависимость удельной энергии связи нуклонов в ядре от массового числа

Как показано на рис. 1, удельная энергия связи для разных ядер различна: в легких ядрах с нечетным числом протонов и нейтронов она минимальна (около 1 МэВ), затем скачкообразно растет, достигая максимума в ядрах атомов с четным числом *p* и *n*, как у ядер группы железа (8,7 МэВ у никеля), а затем медленно понижается, и в ядре U она равна 7,5 МэВ [4]. «Соответственно этому, при сложении и делении ядер энергия выделяется лишь у легких (H, He, Li) и тяжелых (Th, U, Pu) элементов, тогда как ядра Fe, Ag, Au, Hg и других атомов середины таблицы настолько устойчивы, что не детонируют даже при взрыве водородных бомб» [1].

Удельная энергия связи может быть привлечена и для объяснения *распространенности* в природе элементов: распространенные элементы имеют высокие значения удельной энергии связи.

Ядерные силы, или прочность ядра (связь нуклонов), объясняются особой формой взаимодействия нуклонов – обменом мезонами, частицами с массой, примерно в 300 раз большей массы электрона.

Предполагается оболочечная модель атомных ядер (есть модель «жидкой капли», модель ферми-газа, оптическая, коллективная), согласно которой каждый нуклон в ядре находится в определенном квантовом состоянии, на определенных энергетических уровнях, отвечающих этому состоянию. Ядра с числом протонов 2, 8, 20, 28, 50, 82 и нейтронов 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82 и 126 называются *магическими*, они оказываются более устойчивыми и распространенными в природе.

Как предположил Н. Бор, атом испускает и поглощает энергию определенными порциями (квантами), т.е. дискретно, не непрерывно (постулаты Бора). Испускание и поглощение света квантами, по мнению А. Эйнштейна, – это свойство самого атома. Электромагнитная, лучистая энергия существует только в форме квантов – потока неделимых материальных частиц – фотонов. Энергию каждой такой порции (кванта) выразил М. Планк своим уравнением $E = h \cdot \nu$, где h – коэффициент пропорциональности, постоянная Планка, равная $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ эрг · с, ν – частота излучения.

Идею о *волновой* природе вещества де Бройль выразил формулой волны вероятности $\lambda = h/p$ (где h – постоянная Планка, p – импульс).

В. Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности: нельзя одновременно точно определить импульс (p) и положение частицы ($p = m \cdot \nu$).

Исходя из этих идей и постулатов Н. Бора, А. Эйнштейна, М. Планка, де Бройля, В. Гейзенберга, австрийский физик Э. Шредингер – один из создателей квантовой механики, в 1925 г. разработал волновую механику и сформулировал ее основное уравнение. Он предположил, что состояние движущегося электрона (или другой частицы микромира) можно описать уравнением стоячей электромагнитной волны – *как модели атома.*

Еще одно свойство квантового мира имеет фундаментальное значение – это *дискретно-уровневая структура энергетического спектра* молекул, атомов, ядер, элементарных частиц. «Энергетический спектр – важнейшая характеристика квантовых объектов». Энергия поглощения или испускания атомом (или другой частицей) эквивалентна тому количеству, которое требуется для перехода частицы с одного энергетического уровня на другой. Излучение происходит только при переходе частицы с одной орбиты (или уровня) на другую, но не при вращении ее по орбите. Электромагнитное излучение *отдается* при переходе электрона (или другой частицы) на более низкий энергетический уровень и *поглощается* – при переходе на более высокий энергетический уровень. Если это излучение разложить с помощью дифракционной решетки или призмы, образуется линейный спектр, который отражает электронные оболочки, орбитали и т.д.

[*Квантовая механика* (к.м.) – теория, описывающая явления микромира, законы движения микрочастиц и их особенности. Это волновая механика, установившая связь между волной и частицей, т.е. частице любого вида соответствует волна и каждой волне соответствует частица – *корпускула.* Таким образом, частицы микромира (фотон, электрон, атом, ядро) не являются в классическом понимании ни частицей (ее точное положение в пространстве не может быть указано), ни волной. Такой частице присуща корпускулярно-волновая двойственность или *дуализм*].

2.2. Строение электронной оболочки

Способность атомов вступать в соединения, образовывать минералы определяется свойствами электронов ($\bar{e}$), их энергетическим состоянием, которое характеризуется квантовыми числами дискретной природы. Согласно квантовой механике, электрон ($\bar{e}$), как и всякая другая микрочастица, может находиться на разных расстояниях от ядра, но наиболее ве-

роятное его положение – на низкоэнергетических орбитах, или оболочках, субоболочках, где электроны тоже не одинаковы по свойствам и относятся к разным орбиталям. Уравнение квантовой механики Э. Шрёдингера связывает энергию атома с размещением и энергетическими уровнями его электронов. С помощью этого уравнения можно рассчитать наиболее устойчивые, возможные энергетические уровни орбиты.

Каждое состояние электрона характеризуется четырьмя квантовыми числами и подчиняется принципу исключения (или запрета) Паули: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами*. Вот эти четыре числа [4]:

1) n – *главное квантовое число*, определяющее возможное энергетическое состояние электрона и радиус орбиты, на которой находится электрон; совпадает с номером периода таблицы Д.И. Менделеева. Орбит всего 7. Слои или оболочки (орбиты) обозначаются арабскими цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, а энергетические уровни латинскими буквами K, L, M, N, O, P, Q от ядра атома к периферии. Максимально возможное число электронов на любой орбите или оболочке соответствует $2n^2$, т.е. на самой первой (1, K) оболочке энергетически возможно $2\bar{e}$, на второй 8, на третьей 18 и т.д. С увеличением n энергия $\bar{e}$ возрастает: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ – на втором и т.д. Таким образом, электроны одного квантового числа (n) образуют в атоме электронные облака приблизительно одинаковых размеров.

2) ℓ – *орбитальное квантовое число* определяет значение орбитального момента количества движения электрона и представляет собой вектор. Оно характеризует форму орбиты и энергетические подуровни (подгруппы) или субоболочки, которые обозначаются буквами s, p, d, f, т.е. это квантованная физическая характеристика состояния электрона в атоме. Электроны в подуровнях не одинаковы и принадлежат разным орбиталям, число которых увеличивается в каждой последующей оболочке (от ядра). При данном n число ℓ изменяется в виде натурального ряда целых положительных чисел от 0 до $n - 1$ (рис. 2). Условно это записывается так: $1s$ ($n = \ell$, $\ell = 0$); $2p$ ($n = 2$, $\ell = 1$); $3d$ ($n = 3$, $\ell = 2$) и т.д.

Таким образом, в многоэлектронных атомах энергия электронов зависит и от ℓ, которому соответствуют энергетические подуровни s, p, d, f, а заселяющие их электроны называются s-электроны, p-электроны и т.д. Наименьшей энергией обладают s-электроны, затем p, d, f-электроны при любом значении n. Таким образом, «размеры и формы электронных

облаков в атоме могут быть не любыми, а только такими, которые соответствуют возможным значениям квантовых чисел n и ℓ» [23].

Слои		Количество $\bar{e}$	
$n = 1$	K	2	$\ell = 0$ s
$n = 2$	L	8	$\ell = 0, 1$ p
$n = 3$	M	18	$\ell = 0, 1, 2$ d
$n = 4$	N	32	$\ell = 0, 1, 2, 3$ f
$n = 5$	O	50	$\ell = 0, 1, 2, 3, (4)$
$n = 6$	P	72	$\ell = 0, 1, 2, (3, 4, 5)$
$n = 7$	Q	98	$\ell = 0, (1, 2, 3, 4, 5, 6)$
$2n^2$ Максимальное число $\bar{e}$			$2(2\ell + 1)$ Максимальное число $\bar{e}$

Рис. 2. Распределение электронов в атоме

3) m_ℓ – *магнитный момент*, возникающий при движении электронов по орбите. Это число изменяется от –1 через 0 до +1, приобретая все целые значения, т.е. $2\ell + 1$. В каждой из подгрупп (ℓ) электроны распределяются по соответствующему количеству ячеек. В подгруппе s – одна ячейка, в p – 3, в подгруппе d – 5, в f – 7. Магнитный момент m_ℓ отражает направление, в котором вытянуто электронное облако. Так, для разных значений ℓ число возможных значений m_ℓ различно:

$\ell = 0$ – (s) $m_\ell = 0$ – одно значение (одна орбиталь, которую обозначают в виде клетки (квантовой ячейки) □);

$\ell = 1$ – (p) $m_\ell = -1, 0, +1$ – три значения (три орбитали);

$\ell = 2$ – (d) $m_\ell = -1, -2, 0, +1, +2$ – пять значений (пять орбиталей);

$\ell = 3$ – (f) $m_\ell = -1, -2, -3, 0, +1, +2, +3$ – семь значений (семь орбиталей).

4) m_s – *спиновое число*. Правое и левое вращение электрона вокруг своей оси (и не связано с вращением электрона вокруг ядра). Спин (вращение) электрона может иметь только два значения: +½ или –½.

Примеры. Электронная структура атома водорода запишется следующей схемой: –1s [↑]. Единственный его электрон находится на самом низком энергетическом подуровне – на 1s. Электронная формула Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$:

↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
$1s^2$	$2s^2$		$2p^6$		$3s^2$

Два электрона с разными спинами в одной орбитале (клетке) называются *спаренными*, а один – одиночный, *не спаренный*. Минимально возможное значение энергии отвечает наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме, а любое другое состояние – *возбужденному*.

Последовательность распределения электронов в периодической системе элементов происходит следующим образом.

Первый период. Заполняется первый слой (*K*), содержащий всего одну подгруппу *s*: H – $1s$, He – $1s^2$.

Второй период. Заполняется следующий слой – второй (*L*): Li – $1s^2 2s^1$ и до неона – $1s^2 2s^2 2p^6$.

Третий период. Заполняется следующий третий слой (*M*): Na – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и до аргона – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Подгруппа *d* этого периода остается незаполненной, так как электроны подгруппы $3d$ связаны с ядром менее прочно, чем электроны подгруппы $4s$ четвертого периода.

Четвертый период. Заполняется следующий четвертый слой (*N*), имеющий *s*, *p*, *d* и *f* подгруппы: калий – $...4s^1$, Ca – $...4s^2$, а затем происходит заполнение пропущенной подгруппы $3d$, т.е. электроны появляются на внутреннем, а не на последующем четвертом слое в подгруппе *p*: Sc – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ и до Zn – $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^6 3d^{10} 4s^2$. После завершения построения подгруппы $3d$ заполняется внешний следующий слой – $4p$ до полного комплекта, до $4p^6$ от галлия до криптона. Однако подгруппы *d* и *f* этого периода остаются незаполненными, пустыми, вакантными.

Характерно, что у некоторых элементов этого периода происходит перескок одного из электронов с внешнего слоя на внутренний, что существенно отражается на их свойствах (валентности, магнетизме, окраске и др.). Так происходит с Cr, Cu.

Таким образом, как изменение очередности заполнения слоев в периоде, так и перескок электронов с одного слоя на другой обусловлены *энергетической выгодой*.

Пятый период. Заполняется пятый (*O*) слой: Rb – $...5s^1$ и Sr – $...5s^2$, а далее идет построение внутреннего слоя подгруппы $4d$, не заполненной при формировании четвертого периода (от Y до Cd), однако остается попрежнему вакантной подгруппа $4f$. После заселения внутренней $4d$ подгруппы идет заполнение внешней подгруппы $5p$. У пяти элементов этого периода Mo, Nb, Tc, Ru, Rh наблюдается перескок электронов в более глубокий слой, а у одного элемента (Pd) оба электрона ($5s^2$) спустятся во внутренний слой.

Шестой период. Заполняется шестой (*P*) слой: Cs – ...$6s^1$ и Ba – ...$6s^2$. Затем электрон появляется на внутреннем слое, в подгруппе 5*d*, которая оставалась вакантной, но заполнение приостанавливается на первом же элементе – La и дальше следует заселение долго остававшегося вакантным слоя подгруппы 4*f*. В результате перескоков электронов на внутренний слой *f* формируется группа редкоземельных элементов от церия до лютеция. Начиная с Hf идет комплектование внутреннего же слоя 5*d* и только потом – наружного слоя 6 подгруппы *p* – от таллия (Tl) до радона (Rn). Подгруппа 5*f* все еще остается свободной, как и 6*d*.

Седьмой период. Заполняется, как и предыдущие: седьмой слой (*R*) от франция (Fr) и радия (Ra), где электроны заселяют подгруппу 7*s*. Затем, как и в предыдущем периоде, электроны переходят на внутренний слой, формируя подгруппу 6*d*, начиная с Ac – группу актиноидов. Элементы от тория до лоуренсия (Lr) различаются только строением глубокого четвертого квантового слоя (*N*) при одинаковом построении пятого и шестого квантового слоя. Они обладают очень близкими свойствами, в минералах присутствуют почти всегда совместно, изоморфно замещая друг друга.

После группы актиноидов электроны вновь должны появиться на внутреннем слое в подгруппе 6*d*. Это неоконченный, оборванный период. После актиния в квантовом слое подгруппы 6*d* появляется только один электрон (Ku – курчатовий).

Таким образом, с увеличением массы ядра и его положительного заряда увеличивается соответственно и число электронов, которые заселяют квантовые слои (орбиты) различных энергетических уровней на все возрастающем расстоянии от ядра, с определенной периодичностью.

Итак, *основные выводы по таблице*:

- главное квантовое число *n* определяет номер периода, который включает ряд элементов, имеющих разное количество электронов на внешних слоях;
- в группах или рядах таблицы элементы различаются только величиной *n*, т.е. количеством квантовых слоев (орбит), количество же электронов на внешнем слое одинаковое и соответствует номеру группы;
- на внешней (наружной) электронной оболочке, как уже указывалось, может находиться $2n^2$ электронов, т.е. 2, 8, 18 и т.д. Элементы, которые имеют устойчивую 8-электронную оболочку, аналогичную внешнему слою инертных газов, названы элементами *типа благород-*

ных газов или элементами *8-электронного типа*. Это элементы *s* и *p* подгрупп, составляющие 95% всей массы земной коры, породообразующие (петрогенные) элементы: Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ba и др.;

- элементы, имеющие достроенный до 18 электронов предпоследний слой, называют элементами *18-электронного типа*, а в геохимии – *типа купро*. Это элементы, следующие после достройки подгруппы *d* электронов в (n – 1) слое, т.е. некоторые *d*- и *p*-элементы: Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Cd, In, Sn, Au, Hg, Tl, Pb, Bi;

- элементы, у которых не полностью достроена подгруппа (n – 1) *d* предпоследнего слоя подгруппы (n – 2)*f* третьего снаружи слоя (n – 2), названы *промежуточными* переходными элементами: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co. Это *d-элементы*.

ТЕМА 3

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая таблица Д.И. Менделеева – это *химическая* классификация элементов. Она учитывает общие особенности элементов, объясняет возможности атомов образовывать неограниченное число различных химических соединений в лабораторных условиях. Геохимику же нужно найти объяснение ограниченности природных соединений (немногим больше 4000 минералов!), их повторяемости.

Многие сочетания элементов в природе могут быть поняты только исходя из строения их атомов, места их в периодической системе. Однако элементы одной группы периодической таблицы – химические аналоги ведут себя не одинаково в различных условиях земной коры, при различных температуре, давлении, pH, Eh и др. Необходимость геохимической классификации, таким образом, подсказана самой природой, что является *принципиальной* особенностью *геохимической классификации.*

В.М. Гольдшмидтом в 1923 г. была предложена первая геохимическая классификация элементов. Он обратил внимание на первичную дифференциацию элементов в жидких системах (расплавах), основываясь на известных процессах разделения последних на металлическую, сульфидную (штейн), силикатную (шлак) и газовую фазы в доменном металлургическом процессе. По-видимому, аналогичным процессом обусловлено разделение метеоритов на каменные и металлические.

Геохимическая классификация В.М. Гольдшмидта учитывает *электронное строение атомов, положение элемента на кривой атомных объемов* (отношение атомного веса к удельному весу), *магнитные свойства элементов* (влияние третьего квантового числа) и *химическое сродство* прежде всего к O и S, затем к As и другим элементам.

Все химические элементы разделены им на пять геохимических групп: литофильные, халькофильные, сидерофильные, биофильные, атмофильные.

Несколько позже были предложены другие геохимические классификации, из которых следует отметить классификации В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана, А.Н. Заварицкого, А.И. Перельмана.

В основе классификации В.И. Вернадского лежат геохимические факты: история химических элементов в земной коре, форма нахождения элементов, явления радиоактивности, обратимость или необратимость миграции (цикличность) элементов, способность элементов образовывать минералы, состоящие из нескольких разнородных атомов. Им выделено 6 групп.

В табл. 1 представлены объединенные классификации В.М. Гольдшмидта и В.И. Вернадского с добавленной гидрофильной группой по А.А. Беусу.

Таблица 1

Геохимическая классификация элементов.
По В.М. Гольдшмидту и В.И. Вернадскому (Л.Н. Овчинников)

Группы элементов		Ассоциации элементов
По В.М. Гольдшмидту	По В.И. Вернадскому	
Литофильные	Циклические	Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Zr, Ba, Hf, W
	Рассеянные	Li, Br, Rb, Y, Nb, I, Cs, Ta
	Сильно радиоактивные	U, Th, Ra, Ac, Pa
	Редкоземельные	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Халькофильные	Циклические	S, Cu, Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi
	Благородные	Au, Pd
	Рассеянные	In
	Сильно радиоактивные	Po
Сидерофильные	Циклические	Fe, Co, Ni, Mo, P
	Благородные	Ru, Rh, Os, Ir, Pt
Гидрофильные		O, H, Br, I, S
Атмофильные	Циклические	H, N, O, C
	Инертные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe
	Сильно радиоактивные	Rn

Литофильные – это породообразующие элементы, имеющие 2- и 8-электронную достроенную оболочку по типу инертного газа; располагаются на верхних пиках и на нисходящих участках кривой атомных

объемов (рис. 3); характеризуются сродством к кислороду (ионные связи), т.е. образуют преимущественно кислородные соединения (оксиды, гидрооксиды, силикаты, фосфаты и др.); элементы парамагнитные.

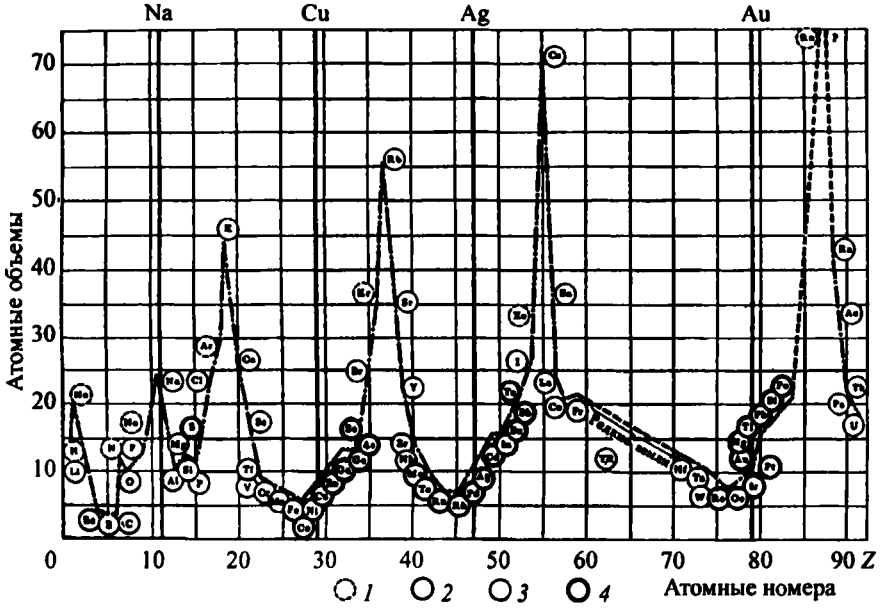


Рис. 3. Кривая атомных объемов (по А.И. Перельману): *1* – атмофильные атомных объемов; *2* – сидерофильные элементы; *3* – литофильные элементы; *4* – халькофильные элементы

Халькофильные – это элементы 18-электронного типа; располагаются на восходящих участках кривой атомных объемов (рис. 3); характеризуются сродством к сере (к Se, Te-элементам 8-электронного типа), т.е. образуют сульфиды, селениды, теллуриды, благодаря ковалентной связи; диамагнетики. Многие из них встречаются в самородном виде.

Сидерофильные элементы дают переходные ионы 9 – 17-электронной конфигурации на внешнем слое; обнаруживают сродство как к кислороду (ионные связи), так и к сере (ковалентные связи), образуют сульфиды (пирит, арсенопирит, миллерит и др.), оксиды (магнетит, гематит, ильменит и др.), силикаты (гарниерит, ревдинскит, пироксены, амфиболы, слюды и др.). Отмечается сродство к мышьяку (никелин, смальтин, хлоантит и др.). Имеют очень малые атомные объемы и за-

нимают низкие места на кривой атомных объемов. Это ферромагнитные и парамагнитные элементы. Некоторые из них встречаются в самородном состоянии.

Атмофильные – это элементы, входящие в состав атмосферы: инертные газы (8-электронного типа), N и H. На кривой атомных объемов занимают восходящие участки; с трудом вступают в соединения (кроме H) и находятся в элементарном состоянии. Диамагнитны.

Гидрофильные элементы – это наиболее характерные элементы для гидросферы.

Важно отметить, что некоторые элементы могут относиться к разным группам, что связано с их способностью вступать в соединение с кислородом, серой или другими элементами, проявляя литофильные, халькофильные и сидерофильные свойства (Fe, Pt), халькофильные и литофильные (Sn, Pb, Bi), литофильные и сидерофильные (P, Mn) и др.

По классификации В.И. Вернадского, самая большая по числу элементов – *циклическая* группа, элементы которой слагают почти всю земную кору. Они участвуют в обратимых циклах, образуя химические соединения, отдельные молекулы. Каждый элемент в различных геосферах образует свои соединения, постоянно возобновляющиеся, но после каких-то изменений элемент возвращается к первичному соединению и начинает новый цикл. Важную роль в таком круговом процессе играет живое вещество, не только для таких элементов, как O, C, N, H, S, но и для металлов (Fe, Cu, Zn, Mn и др.). Однако круговой процесс не является вполне обратимым, так как часть элементов неизбежно и постоянно выходит из этого процесса.

Группа рассеянных элементов включает Li, Se, Ga, Br, Rb, Y, (Nb), In, I, Cs, Ta. Некоторые из них не образуют своих соединений, другие – редко образуют, а все они чаще встречаются в состоянии свободных атомов, в виде «следов» в минералах и горных породах. Это тоже циклические элементы, однако в круговом процессе участвуют, чередуясь, их химические соединения и свободные атомы. Те же элементы, которые не образуют своих минералов, присутствуют только в свободном состоянии в живом или неживом веществе. Это элементы нечетные, с нечетными атомными числами, что, вероятно, тоже связано с особенностями их распространения, рассеяния.

Группа сильно радиоактивных элементов состоит из 7 элементов, два из которых (U и Th) дают химические соединения и входят в обратимые циклы. Часть их теряется в ходе кругового процесса, а часть (по-

сле распада) дает начало другим элементам, которые входят в другие классификационные группы (He, Pb).

Редкоземельные элементы, или группа лантаноидов, характеризуется особым строением атомов и поведением в условиях земной коры.

Благородные или инертные газы входят в состав атмосферы и не принимают участия в химических земных процессах. Но велико их геохимическое значение и велика роль в мироздании. Их роль в структуре нашей планеты только начинает открываться.

Благородные металлы встречаются в земной коре в самородном виде.

Еще раз следует подчеркнуть важное значение строения атомов при объединении элементов в указанные группы!

Классификация *А.Е. Ферсмана построена с учетом геохимической миграции элементов в крупных системах* на основе развернутой таблицы Д.И. Менделеева. А.Е. Ферсман разделил таблицу на поля, соответствующие распространению элементов в земной коре: поле металлов *сульфидных руд*, элементов *гранитных пегматитов, средних магм, ультраосновных магм, кислых магм и пневматолитов* (рис. 4).

Рис. 4. Геохимическая таблица элементов (по А.Е. Ферсману)

По А.Н. Заварицкому, нахождение химических элементов в земной коре *зависит от строения* атомов *элементов*. Таблицу Менделеева он

разделил на 10 блоков (рис. 5): 1) *благородные газы* (от He до Rn); 2) *элементы горных пород* (Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др.); 3) *элементы магматических эманаций* (B, F, P, Cl, S и др.); 4) *элементы «семейства», группы железа* (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni); 5) *редкие элементы* (Sc, TR, Nb, Ta и др.); 6) *радиоактивные элементы* (Ra, Th, U и др.); 7) *элементы сульфидных руд* (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag и др.); 8) *элементы металлоидные* и *металлогенные* (As, Sb, Bi, Se и др.); 9) *платиноиды – элементы группы платины* (Os, Ir, Pt и др.); 10) *тяжелые галоиды* (Br, I).

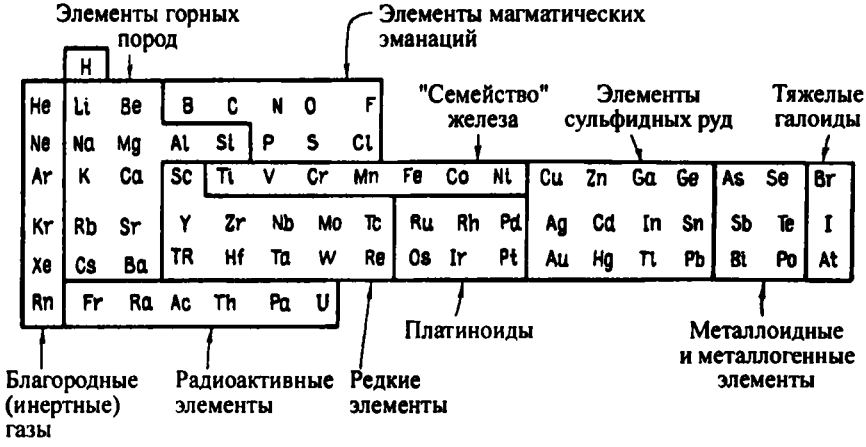


Рис. 5. Геохимическая классификация элементов (по А.Н. Заварицкому)

Еще одна геохимическая классификация, предложенная А.И. Перельманом, *учитывает поведение элементов в зоне гипергенеза*. В основе классификации лежат особенности миграции элементов и концентрация их на геохимических барьерах.

Учтена также *форма миграции* (катионная или анионная), способность мигрировать в газообразном состоянии (в форме летучих соединений) или с водными растворами (рис. 6).

К.Ф. Браун и Х. Паттерсон дали термодинамическое обоснование разделению элементов на литофильные, халькофильные и сидерофильные. В основе распределения элементов по этим группам лежат реакции равновесия: если теплота образования (ΔH, см. тему 6) оксида *больше*, чем теплота образования FeO, то этот элемент литофильный, а разница между значениями этих теплот является мерой литофильности. Если

теплота образования оксида *меньше*, чем теплота образования FeO, – элементы халькофильные. У сидерофильных элементов теплота образования оксидов близка к теплоте образования FeO.

Полуколичественной мерой разделения элементов по этим группам может служить (см. тему 6) электродный потенциал (*E*).

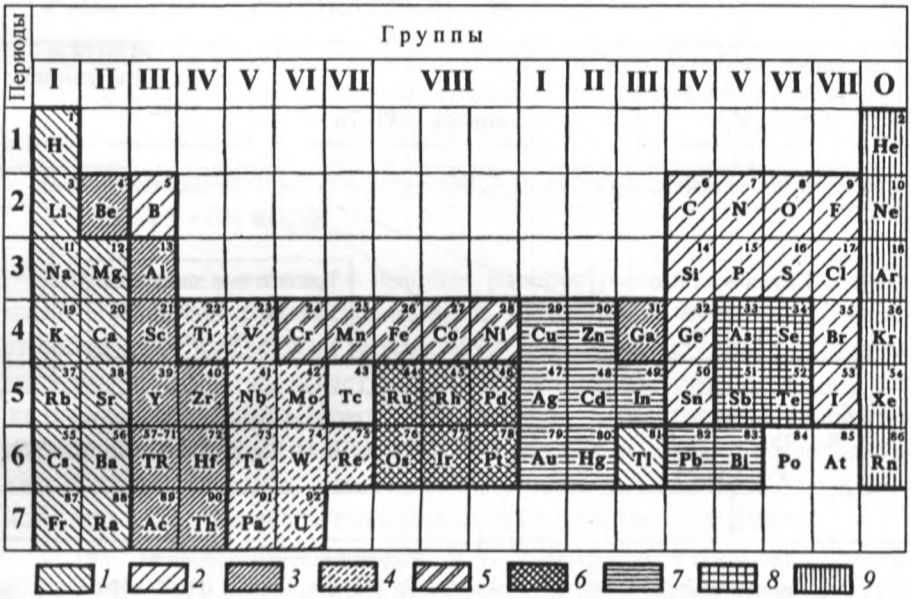


Рис. 6. Геохимическая классификация элементов по особенностям миграции в земной коре (по А.И. Перельману): *1* – типичные катионогенные элементы; *2* – типичные анионогенные элементы; *3* – элементы, мигрирующие и как катионы, и как анионы с постоянной валентностью (литофильные); *4* – элементы с переменной валентностью, мигрирующие и как катионы, и как анионы (литофильные и сидерофильные); *5* – элементы группы железа; *6* – платина и платиноиды; *7* – халькофильные металлы; *8* – халькофильные неметаллы; *9* – инертные газы

А.А. Маракушевым предлагается геохимическая систематика, объясняющая закономерности ассоциаций (парагенезисы) химических элементов в различных эндогенных процессах. На основе данных потенциалов ионизации и сродства к электрону, обусловленных строением атомов вне химических связей, выводится расширенная периодическая система элементов, отражающая их свойства в различных окислительных состояниях. Предложенная систематика может быть использована

при рассмотрении общих проблем образования горных пород и рудных месторождений [40, 41].

В настоящее время при геохимических исследованиях используют группировки или *группы* элементов, выделенные ранее с учетом радиусов, зарядов, распространенности в природе, поведения в различных процессах и т.д. (рис. 7).

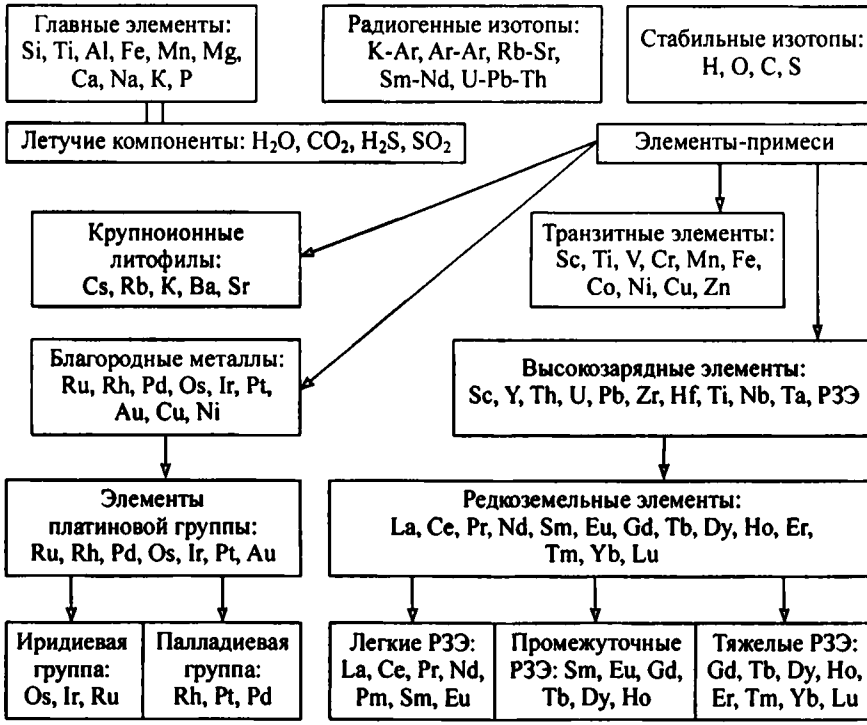


Рис. 7. Группы элементов, используемые при геохимических исследованиях [5]

ТЕМА 4

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (КЛАРКИ)

4.1. Закономерности распространения элементов в земной коре

Химические элементы в природе распространены крайне неравномерно. Первичная распространенность элементов на Земле представляет собой одну из проблем геохимии (и космохимии). Однако основная закономерность не вызывает споров: Вселенная состоит из одних и тех же элементов таблицы Менделеева, которая тем не менее пополняется все новыми и новыми элементами. Качественный состав элементов, таким образом, известен, а вот количественный состав элементов в земной коре, в Земле в целом пока еще окончательно не определен.

В 1815 г. В. Филлипс, а позже Ж.Б. Эли-де-Бомон сделали попытку количественного определения элементов, однако наиболее существенная работа в этом направлении была проделана Ф.У. Кларком. В 1889 г. вышла его первая работа, где он подсчитал количество в земной коре 10 элементов. В 1924 г. в соавторстве с Г. Вашингтоном вышла вторая работа Кларка, в которой были вычислены средние содержания уже 50 элементов.

По А.Е. Ферсману, «после долгой полувековой работы геохимия овладела новым числом – новой константой мира». В 1923 г. он предложил термин *кларк* – количество данного химического элемента в определенной космохимической или геологической системе, выраженное в процентах от общего числа или объема атомов (атомные и объемные кларки) данной системы или ее веса (массы) – весовые кларки. Вычислением кларков занимались Г. Вашингтон, В.М. Гольдшмидт, Г. Хевеши, Ида и Вальтер Ноддаки (в 1925 г. открыли Re), В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, А.П. Виноградов, В. Аренс, Д. Костер (в 1923 г. Костер и Хевеши открыли Hf) и др.

В 1898 г. И. Фогт в минералах и горных породах определил кларки металлов Mn, Ni, Co, Cr по отношению их к Fe, кларк которого уже был известен. Для оценки содержания цветных металлов (Cu, Zn, Pb и др.) он использовал их цены на мировом рынке и потребление промышленностью. Так, первоначально в 1898 г. кларк Ge отвечал значению $n \cdot 10^{-10}$%; в 1924 г. – $n \cdot 10^{-9}$%. Но с появлением полупроводникового германиевого транзистора (в 1948 г.) возросла потребность в этом элементе, усилились его поиски и, конечно, пересчитано его количество в земной коре, которое оказалось равным $1{,}4 \cdot 10^{-4}$%. Таким образом, кларк его возрос почти в миллион раз и стал, примерно, равен содержанию As, Sn, превзошел содержание Au, Ag, Pt. И, напротив, кларк Hg оказался завышенным, что показали работы А.А. Саукова, который нашел более точный метод анализа Hg, за что в 1947 г. получил Государственную премию.

Каков же в целом результат 100-летней работы «охотников за кларками»? Каковы *закономерности* распространения элементов на Земле?

1. В целом распространенность элементов падает от начала к концу таблицы Менделеева, но не плавно, а скачками с «пиками» и «провалами». На рис. 8 сплошной кривой показана «средняя линия Ферсмана». Элементы выше средней линии (в пиках) Ферсман назвал избыточными, а расположенные в провалах – дефицитными.

2. Преобладают легкие атомы; средний атомный вес земной коры 17,25.

3. По весовым кларкам наиболее распространенными элементами земной коры являются следующие (по А.Е. Ферсману):

O – 49,13	Na – 2,40	C – 0,35	F – 0,08	Zr – 0,025
Si – 26,00	K – 2, 35	Cl – 0,20	Ba – 0,05	V – 0,020
Al – 7,45	Mg – 2,35	P – 0, 12	N – 0,04	Ni – 0,020
Fe – 4,20	H – 1,00	S – 0,10	Sr – 0,035	Zn – 0,020
Ca – 3,25	Ti – 0,61	Mn – 0,10	Cr – 0,030	Cu– 0,010

Эти 25 элементов составляют 99,95% массы земной коры; из них первые 9 элементов составляют целые проценты.

4. Кислород – абсолютно преобладающий элемент.

5. После Fe (№ 26) нет ни одного широко распространенного элемента; с Cu (№ 29) начинается «область малых величин».

6. Очень легкие элементы (Be, C, N) характеризуются низкой распространенностью. Из тяжелых элементов (ат. вес > 119) повышенной распространенностью обладают Ba, La, Ce, Nd, Gd, Pb, находящиеся на «пиках» логарифмической кривой (рис. 8).

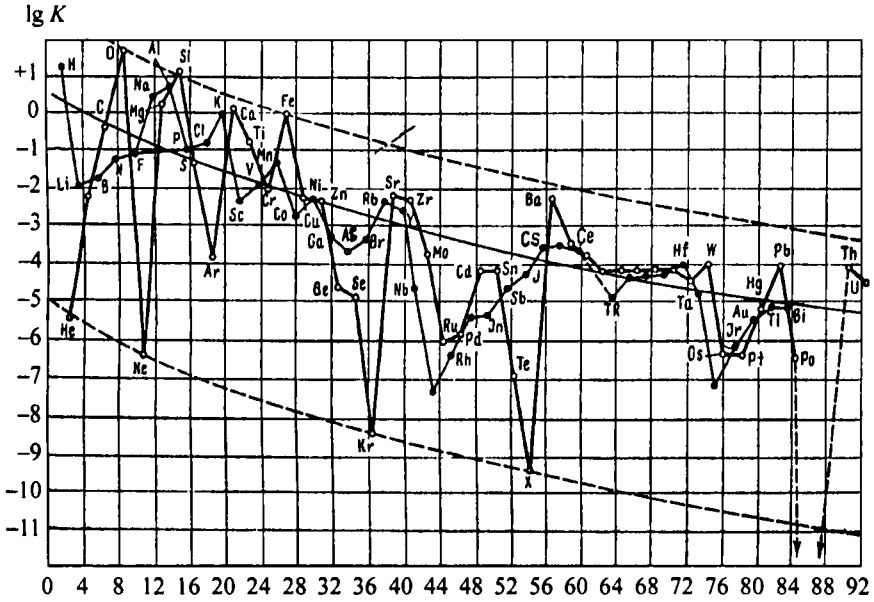


Рис. 8. Логарифмическая кривая атомных кларков земной коры:
○ – четные элементы; ● – нечетные элементы; — средняя линия Ферсмана [4]

7. Четные элементы распространены шире нечетных в 5 – 10 раз (закон Оддо – Гаркинса). Для первых по распространенности 9 элементов: весовые кларки четных элементов (O, Si, Fe, Ca, Mg) составляют 85,54%, а кларки нечетных (Al, K, Na, H) лишь 13,02%.

8. Широко распространены элементы, атомный вес которых делится на 4 без остатка (гелио группы) – закон Ферсмана кратности четырем. Такие элементы (O, Si, Ca, Mg, Ti и др.) названы им элементами $4q$, где q – целое число (табл. 2).

Таблица 2

Распространенность изотопов первых 28 элементов таблицы Д.И. Менделеева (по А.А. Саукову)

Ядра типа $4q$	По весу, %	По числу атомов, %
$4q$	86,19	74,7
$4q + 3$	12,74	7,95
$4q + 2$	0,05	0,05
$4q + 1$	0,02	0,02
H	1,00	17,25

9. Отмечается периодичность в распространенности: через 6 номеров следует более распространенный элемент O, Si, Ca, Fe (см. рис. 8).

10. Элементы, имеющие числа протонов или нейтронов, равные 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126, названные *магическими* или дважды магическими (с четным числом и протонов, и нейтронов) – самые распространенные.

Наши бытовые представления о распространенности элементов не всегда совпадают с реальными цифрами. Например, Zn и Cu известны каждому и считаются распространенными, тогда как Zr и Ti в быту менее известны. Однако циркония в земной коре почти в 4 раза больше, чем меди, а титана – в 95 раз; свинца меньше, чем галлия; скандия больше, чем серебра и пр.

О составе и содержании элементов в какой-то конкретной горной породе можно судить по средним содержаниям химических элементов (кларкам) в главных типах пород (изверженных и осадочных).

4.2. О происхождении элементов

Как уже было отмечено, геохимия должна еще ответить на вопрос, *почему* так распространены элементы? Каковы причины такой распространенности? В настоящее время известно следующее.

Во-первых, распространенность объясняется строением атомных ядер: широко распространены элементы с небольшим и четным числом протонов и нейтронов.

Во-вторых, устойчивость элементов определилась в период их образования, когда вещество Земли «проходило» звездный путь развития. При очень высоких температурах (миллионы градусов) возможно существование вещества только в виде плазмы со свободными ядерными частицами (p^+ и n^0). Ядерные реакции приводили к образованию элементов наиболее устойчивых, т.е. состоящих из четного числа протонов и (или) нейтронов.

Небольшая (низкая) распространенность первых элементов таблицы Д.И. Менделеева, вероятно, тоже определилась в звездную стадию развития Земли. По одной из теорий, формирование элементов взаимосвязано с эволюцией звезд, т.е. образование элементов происходило в определенных космических телах – массивных звездах. Исходным материалом для образования всех элементов был водород – гипотеза естественного синтеза элементов (цикл Бете). Возможный процесс термоядерных реакций с участием H, He, N и C (азотно-углеродный цикл)

может выглядеть так:

$$C^{12} + H^1 \rightarrow C^{13} + \beta^+$$
$$C^{13} + H^1 \rightarrow N^{14}$$
$$N^{14} + H^1 \rightarrow O^{15} \rightarrow N^{15} + \beta^+$$
$$N^{15} + H^1 \rightarrow C^{12} + He^4$$
$$4H^1 \rightarrow He^4 + \Delta mc^2 \text{ – дефект массы ядра гелия}$$

Ядра углерода и азота в этом цикле являются катализаторами. Энергия, выделяемая при этом процессе (Δmc^2), вероятно, соответствует энергии, выделяемой звездами и, в том числе, Солнцем. Далее в этот цикл включается гелий: $3He^4 \rightarrow C^{12} + \gamma$; $C^{12} + He^4 \rightarrow O^{16}$; $O^{16} + He^4 \rightarrow Ne^{20}$; $Ne^{20} + He^4 \rightarrow Mg^{24}$. Такие ядерные процессы возможны в недрах красных гигантов. На магнии процесс обрывается. После того, как весь гелий «выгорит», ядро звезды сжимается, температура ее повышается (освобождается гравитационная энергия), возрастает энергия γ-лучей, удаляются α-частицы («*α-процесс*») из некоторых ядер:

$$Ne^{20} + \gamma \rightarrow O^{16} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{α-частица}}}{He^4} + 4{,}75 \text{ МэВ};$$

$Ne^{20} + He^4 \rightarrow Mg^{24} + \gamma + 9{,}31$ МэВ – источник звездной энергии. Далее – $Mg^{24} + He^4 \rightarrow Si^{28} + \gamma$; $Si^{28} + He^4 \rightarrow S^{32} + \gamma$. Возможно также образование Ca^{40} и Ti^{48}. Такие термоядерные реакции вероятны на «белых карликах».

После «α-процесса» вновь сжимается ядро звезды, температура растет, возникают термоядерные реакции в обстановке статического равновесия. Образуются ядра, группирующиеся вокруг Fe^{56} – железный максимум – $V^{50} \rightarrow Cr^{52} \rightarrow Mn^{54} \rightarrow Co^{56} \rightarrow Ni^{58}$. Это «*е-процесс*», при котором постоянно происходит как удаление частиц от ядер, так и их добавление. Синтез элементов с массовым числом свыше 60 требует очень высоких температур, невозможных в условиях звезды. Более тяжелые элементы формируются иначе: путем простой бомбардировки нейтронами, которые легко захватываются ядрами. Бомбардировка медленными нейтронами – «*s-процесс*» – захват медленных (slow) нейтронов. Образование элементов таким путем (*s*-процессом) может быть только до Bi^{209}.

Более тяжелые элементы, следующие за Bi, нестабильные и их синтез возможен только при бомбардировке ядер быстрыми нейтронами – «*r-процесс*». Образуются элементы до Cf^{252}. Следующий возможный «*p-процесс*», действие которого состоит в добавлении протонов: в результате цепной реакции с захватом нейтронов (при взрыве сверхно-

вых) образуются ядра U, Th, Np, Pu и до лоуренсия (Lr). И, наконец, «*х-процесс*» – образуются ядра дейтерия (H^2).

Отмечается, что процессы генерации нейтронов происходят в звездах типа красных гигантов.

Как же образовались легкие элементы Li, Be, B? Вероятно, они возникли как осколки при воздействии космических лучей на тяжелые ядра в межздвездной пыли – «продукты скалывания» [17].

В целом для звезд характерно электронно-ядерное состояние вещества, однако теоретически возможно и нейтронное состояние с ядерной плотностью вещества (пульсары). При гигантских температурах возможно всеобщее превращение элементарных частиц друг в друга. Подробнее об этих процессах в работах [34, 17].

На Солнце и звездах идет в основном синтез элементов, на планетах (и на Земле) – преимущественно распад. Между отдельными частями космоса идет непрерывный обмен атомами и, следовательно, энергией. Несмотря на непрерывное перераспределение атомов между отдельными частями Мироздания, в целом, количественные соотношения элементов остаются в каждом отдельном участке (Земля, геосферы и др.) сопоставимыми.

Кларки элементов не являются геологически постоянными: главные особенности (т.е. среднее содержание химических элементов в земной коре, горных породах, в океане) не изменились, однако кларки отдельных элементов все же меняются. Так, при радиоактивном распаде меняется со временем количество радиоактивных (U, Th и др.) и радиогенных (Pb, Ar и др.) элементов в земной коре. В атмосфере под действием космических лучей происходит образование элементов (^{13}C, ^{3}H, ^{14}C и других радиоактивных изотопов). Некоторые элементы (Fe, Mg, S и др.) поступают на Землю в составе метеоритов, особенно существенно в ранние геологические периоды жизни Земли. Но космос также частично и забирает некоторые элементы H, Ne, He, которые улетучиваются (диссипируют) в межпланетное пространство.

Таким образом, за несколько миллиардов лет истории Земли менялся химический состав отдельных геосфер и, как отметил В.И. Вернадский [19], «земная кора два миллиарда лет назад и в современную эпоху – это химически разные тела». Об этом говорит и соотношение между горными породами: на ранних этапах становления Земли господствующая роль принадлежала эффузивным породам, преимущественно основного состава, но в настоящее время преобладают осадочные породы на по-

верхности материков, меньшую роль играют гранитоиды и совсем мало основных эффузивов.

Гениальную мысль высказал В.И. Вернадский о рассеянии, о «*всюдности*» элементов: все элементы есть везде, всюду; в каждой песчинке или капле, как в микрокосме отражается общий состав космоса. Такое представление о всеобщем рассеянии химических элементов Н.И. Сафронов предложил назвать законом Кларка – Вернадского.

4.3. Распределение химических элементов в Земле

Как же распределены химические элементы в Земле? Под литосферой (ниже поверхности Мохо до глубины 400 км) расположена *верхняя мантия* – таинственный слой, пока еще недоступный для человека. Считается, что о ее составе дают представления ультраосновные породы (дуниты, перидотиты и эклогиты): верхняя зона мантии представлена пироксеновыми перидотитами, а более глубокая – гранатовыми (гранат пиропового состава). Как и земная кора, верхняя мантия сложена силикатным веществом, богатым Fe, Mg, с повышенными, по сравнению с земной корой, содержаниями Ni, Co, Cr, Pt.

Между верхней и нижней мантией находится *переходный* слой, который является как бы связующим звеном. Считается, что в этом слое происходят полиморфные – *фазовые* изменения вещества без *существенного* изменения химического состава. В условиях высоких давлений происходит распад силикатов на оксиды с плотной упаковкой.

Предполагается, что в *нижней мантии* могут присутствовать оксиды Mg и Si. Кроме того, в глубинных условиях высоких давлений возможны более плотные фазы силикатов, «полиморфные переходы пироксена с ильменитовой структурой в пироксен с перовскитовой структурой, а периклаза со структурой NaCl в периклаз со структурой CsCl». Меняются и координационные числа атомов [1]:

$$(Mg, Fe)^{VI}Si^{VI}O_3 \rightarrow (Mg, Fe)^{XII}Si^{VI}O_3;$$

$$(Mg, Fe)^{VI}O \rightarrow (Mg, Fe)^{VIII}O$$

Согласно сейсмическим данным (затухание поперечных *s*-волн на границе нижняя мантия – ядро), *внешнее ядро* характеризуется жидким состоянием. *Внутреннее ядро* (субядро), находящееся на глубине ~ 5100 км, состоит из никелистого железа и близко по составу к железным метеоритам: 80,78% Fe, 8,59% Ni и 0,63% Co. Однако предполагается, что в ядре может присутствовать примесь Si, S, Al, O.

По мнению А.Ф. Капустинского, «внутренние зоны планеты различаются не составом, а состоянием вещества в условиях огромных давлений, достигающих 3 млн атм. Выделяются зоны *нормального* (до 100 км) и *вырожденного* (100 – 2900 км) химизма. Для последней характерно «вдавливание» электронов в незаполненные более глубокие слои электронной оболочки, что приводит к образованию новых атомов, с другими свойствами. Так, изо-кальций по свойствам будет похож на Ti^{2-}, изо-железо – на Ni и т.д. И, наконец, третья зона (2900 – 6370 км) – *металлизированное ядро* или зона «металлизации», в которой предполагается «обобществление» электронов всех атомов. Это зона «нулевого химизма», «центросфера».

Есть предположения о гидридном и карбидном внутреннем твердом ядре Земли. Попадая во внешнюю зону ядра, гидриды и карбиды разлагаются с образованием свободных металлов (Fe, Ni, Co), водорода и метана. Последние, мигрируя в мантию (и даже в земную кору), обусловливают там восстановительную обстановку.

Земля в целом, по мнению многих исследователей, сложена, в основном, 15 элементами (из существующих в природе 92-х), из которых 92% составляют Fe, O, Si, Mg; целые проценты каждый – Ni, Ca, S, Al и до 0,6% каждый – Na, Cr, Mn, Co, P, K, Ti (табл. 3).

Таблица 3

Вычисление среднего состава Земли мас. % (В.Ф. Барабанов)

Элемент	Металлическая фаза	Троилит	Силикатная фаза	Всего
Fe	24,58	3,37	6,68	34,63
Ni	2,39	-	-	2,39
Co	0,13	-	-	0,13
S	-	1,93	-	1,93
O	-	-	29,53	29,53
Si	-	-	15,20	15,20
Mg	-	-	12,70	12,70
Ca	-	-	1,13	1,13
Al	-	-	1,09	1,09
Na	-	-	0,57	0,57
Cr	-	-	0,26	0,26
Mn	-	-	0,22	0,22
K	-	-	0,07	0,07
Ti	-	-	0,05	0,05
P	-	-	0,10	0,10

Согласно современным данным, все оболочки Земли стратифицированы и взаимосвязаны между собой, т.е. изменения в составе, структуре или энергетическом состоянии влекут подобные изменения и в сопряженных геосферах. По новой модели внутренней структуры Земли, мантия более дробно стратифицирована и неоднородна как по вертикали, так и латерально. Внешнее ядро расчленено на слоистую зону и зону конвекции.

«Неоднородная структура мантийных геосфер существенно осложняется отдельными тепломассопотоками (плюмами), идущими от зоны раздела ядра и мантии» [55]. Землетрясения, появление магматических очагов, движения (дрейф) континентов тесным образом связаны с мантией, которую следует рассматривать как тектонически активную.

Первичный импульс перемещения масс в мантии дает ядро, однако в условиях сильного сжатия мантийные геосферы сами могут генерировать энергию, т.е. порождают вторичные энергетические импульсы – «второй источник тектонической энергии».

4.4. Звезды

В Галактике (Млечный путь) насчитывается свыше 100 млрд звезд, которые составляют 95 – 98% ее массы. Остальное приходится на газовые и пылевые туманности, сложные молекулы и элементарные частицы. Центр Галактики находится в направлении на созвездие Стрельца.

Звезды представляют собой скопления вещества, находящегося в электронно-ядерном плазменном (и, возможно, нейтронном) состоянии. Это сферы различной величины: диаметры крупных звезд в сотни тысяч раз больше диаметров самых малых звезд. Массивные звезды обычно не менее чем в 20 раз превышают массу Солнца. Нижним пределом массы звезды считается 1/20 массы Солнца, ниже которого идут холодные планетные тела. Поверхность звезды имеет температуру 100 000 – 3000 К. Огромные звезды с низкой плотностью и большим диаметром – это гиганты, а малого размера с высокой плотностью – карлики. Звезды промежуточного типа составляют главную последовательность (рис. 9).

Диаграмма Герцшпрунга – Рассела отражает зависимость между спектральным классом (температурой поверхности) и визуальной абсолютной величиной (интенсивностью свечения) звезд. Большая часть звезд попадает в узкую диагональную полосу середины диаграммы, которая называется *главной последовательностью* или *основной серией*,

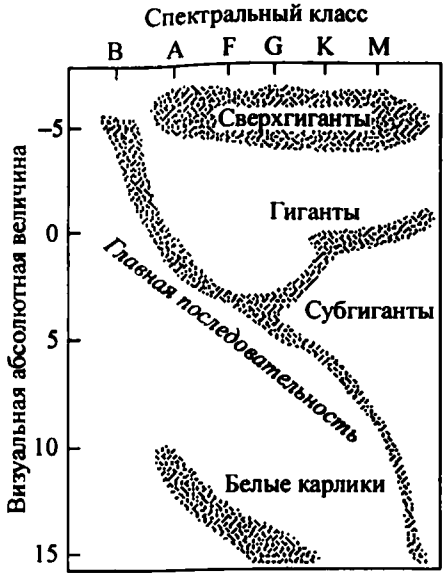


Рис. 9. Диаграмма Герцшпрунга – Рассела

примерно, в середине которой располагается Солнце. Главная последовательность показывает эволюцию звезд большой массы (водородное горение) с отклонением в область красных гигантов при гелиевом горении. Звезды со средней массой теряют свои внешние слои (в результате сгорания H и He) и перемещаются в область белых карликов (где вероятен α-процесс и образование элементов до Ti), плотность вещества которых достигает 10^6 г/см^3. Если масса красного гиганта окажется большой, тогда ядро его превратится в нейтронную звезду. Размеры ее уменьшатся до 10 км, а плотность вещества ее недр достигнет величины 10^{15} г/см^3. При очень большой массе, на месте ядер красного гиганта в результате гравитационного сжатия внутренней части звезды – ядра, образуется черная дыра. Таким образом, эволюция звезд представляет собой противоборство центробежных сил (силы газового давления) и гравитационного сжатия их недр – ядра, вызванных энергией ядерных реакций. Конец эволюции звезды – это победа сил гравитации. Однако огромный запас энергии, сосредоточенный в ядре, может привести к взрыву и образованию сверхновой звезды (вспышки сверхновых звезд). Предполагается, что вспышка сверхновой связана с переходом обычной звезды в нейтронную, т.е. в сверхплотное состояние вещества. Большинство астрофизиков считает, что нейтронными звездами являются пульсары [34].

Цвет звезды и ее спектр зависят от температуры. Все изученные звезды делятся на спектральные классы, между которыми нет резких переходов. Согласно гарвардской классификации, выделяются следующие спектральные классы (классы светимости): O, B – голубовато-белый (100000 – 25000°). С этим классом связаны вспышки новых звезд; A – белый (20000°), F – белый (10000^0); G – желтоватый (7500°).

Сюда относится Солнце; К – желтый (6000°); М – оранжевый и красный (4500 – 3000°) – это холодные звезды.

Главная последовательность – единый непрерывный ряд переходов звезд разных спектральных классов. Белые карлики и красные гиганты отклоняются от этого ряда (рис. 9).

Состав звезд довольно однообразный, близок к составу Солнца; он является результатом ядерной эволюции вещества в ходе образования и развития самих звезд. Эволюция звезд происходит, по данным современной астрофизики, в сторону уменьшения их масс за счет корпускулярного излучения. Звезды классов О, В, А – массивные, молодые. Различают еще боковые классы N, P, S – это холодные звезды с низкой светимостью.

Солнце – желтый раскаленный плазменный шар – типичная средних размеров звезда Галактики, спектрального класса G (рис. 9).

Солнце состоит на 94% из водорода и на 5,9% из гелия. На остальные элементы приходится не более 0,1% его массы. Если исключить газы (H, He, N), то в составе Солнца будут преобладать O, Mg, Si, S, Fe, C, Ca, Ni, Na, распространенность которых здесь поразительно совпадает с распространенностью их в каменных метеоритах (хондритах) и земной коре. Химические процессы на Солнце весьма ограничены, в связи с чем там обнаружено очень мало молекул (O_2, C_2), радикалов CN, CH, NH_3, OH и др.

Излучаемая солнечная энергия генерируется в его недрах в результате протекающих ядерных реакций. Солнце неоднородно и на поверхности и в разрезе. Нижняя видимая нами часть атмосферы Солнца называется *фотосферой*. Она непрозрачна. Ее окружает мощная розовая *хромосфера*, которая, в свою очередь, окружена еще более грандиозной *солнечной короной*.

В атмосфере Солнца регулярно возникают характерные явления. В фотосфере образуются *солнечные пятна*, вследствие торможения конвекции и дифференциации раскаленной до 6000 К электропроводящей солнечной плазмы и охлаждения ее до 4500 К. Для солнечных пятен характерны сильные *магнитные поля*. Группы солнечных пятен обычно окружены цепочками ярких гранул (овальные образования с повышенной по сравнению с фотосферой яркостью), которые называются *факелами фотосферы*.

В хромосфере образуются флоккулы (хромосферные факелы) и вспышки, а в короне и хромосфере – *протуберанцы*. Вспышки на Солн-

це – это грандиозное явление природы. Расчеты показывают, что во время сильной вспышки выделяется столько энергии, сколько Земля получает от Солнца за несколько лет. Области, где проявляются все эти образования, называются центрами *солнечной активности.* Активные области атмосферы Солнца выглядят более темными пятнами, неоднородными, гранулированными, непрерывно меняющимися. В солнечной активности отмечена, примерно, 11-летняя периодичность (цикл солнечной активности).

Космические лучи (первичное излучение) приходят на Землю из Галактики и основным источником их являются сверхновые звезды, при взрыве которых образуются *пульсары* – пульсирующие источники радиоизлучения. Мощными источниками космических лучей сверхвысоких энергий являются пульсары и, по-видимому, *квазары* – космические объекты большой удаленности от солнечной системы, излучающие энергию, большую в десятки раз, чем самые мощные галактики.

Космические лучи представляют собой поток протонов (ок. 90%), альфа-частиц (ок. 7%) и различных атомных ядер, вплоть до самых тяжелых, а также электронов, позитронов и γ-квантов. При взаимодействии с атомными ядрами атмосферы рождается *вторичное излучение*, представленное всеми известными элементарными частицами. Появляющиеся космические нейтроны вызывают ядерные реакции – в результате образуются радиоактивные изотопы, с помощью которых возможна оценка возраста почв, органических остатков, подземных вод, молодых океанических осадков и скорости их накопления. Так, воздействуя прежде всего на азот (представительную часть атмосферы), космические нейтроны преобразуют его ядра согласно следующим реакциям: $^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + p$; $^{14}C + n \rightarrow {}^{12}C + {}^{3}H$. Эти радиоактивные изотопы (^{14}C и ^{3}H) поступают в земной круговорот в состав тканей растений, животных, после гибели которых количество радиоактивных изотопов убывает с определенной скоростью (период полураспада их известен).

Общая распространенность элементов в Галактике показана на рис. 10, откуда вытекает следующее.

1. Распространенность элементов убывает с увеличением их порядкового номера (Z).

2. Преобладают четные элементы над нечетными (правило Оддо – Гаркинса). Число четно-четных изотопов значительно превышает число всех остальных.

3. Максимально распространены ядра с магическими числами Z и N (2, 8, 20, 50, 82 и 126) – пики вверх на логарифмическом графике ядерных кларков.

4. Энергия связи в ядре (дефект масс) имеет второстепенное значение.

5. Низкая распространенность изотопов легких элементов связана, с одной стороны, с участием их в термоядерных реакциях (Li, Be, B), а с другой – с перерывом в избытке нейтронов ($N - Z$) (Se, Ti, Ga).

6. У элементов с $Z > 34$ тяжелые стабильные изотопы более широко распространены, чем легкие.

7. Наблюдается тенденция уменьшения ядерных кларков с возрастанием N и M (или Z).

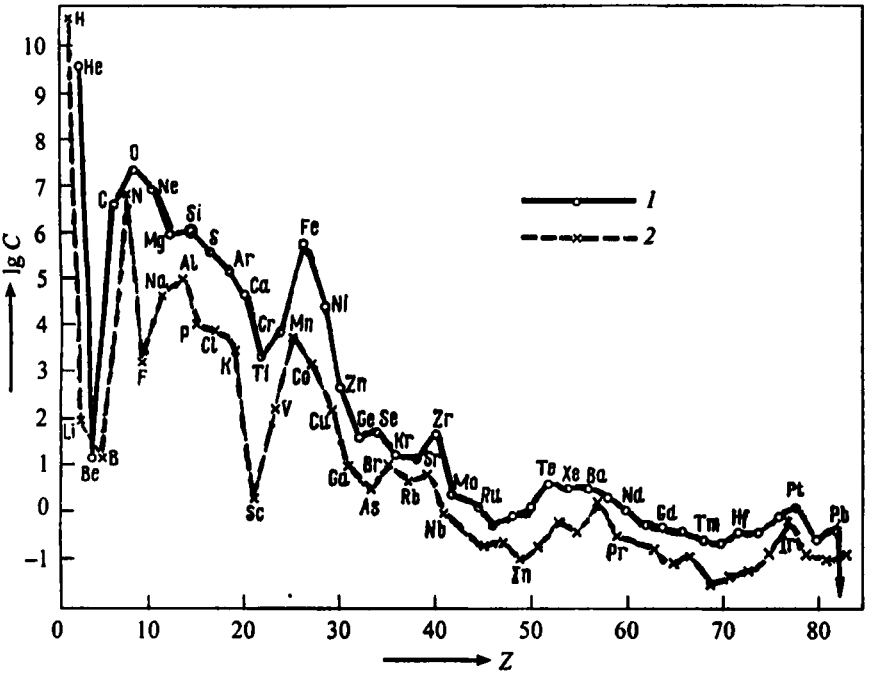


Рис. 10. Распространенность элементов (C) в Галактике в зависимости от порядкового номера Z (по А. Поланьскому): кр. *1* – четные, кр. *2* – нечетные

Таким образом, распространенность атомных ядер в природе определяется, прежде всего, Z и M (число протонов и массовое число).

4.5. Планеты

Планеты – холодные тела. Планеты солнечной системы (по отношению к Солнцу) делятся на группы: *внутренние* (Луна, Меркурий, Венера, Земля, Марс), *внешние* (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун, Плутон) и *малые* планеты (хондритовые астероиды).

Внутренние планеты (планеты земной группы) близки по размерам, плотности (3,3 – 5,52 г/см^3) и химическому составу. Различия в плотности связаны с некоторым различием их по химическому составу: более плотные планеты (Меркурий, Венера, Земля) содержат больше металлического железа, чем менее плотные (Марс).

Меркурий по одной из версий имеет очень разреженную непостоянную атмосферу, состоящую из He, Ne, Ar, которые то появляются, то исчезают. По другой – атмосфера давно исчезла или никогда не существовала. Период вращения – 59 земных суток, т.е. планета повернется вокруг своей оси точно три раза, обойдя два раза вокруг Солнца. Поверхность Меркурия с многочисленными кратерами напоминает лунную, однако между кратерами и бассейнами имеются ровные площадки, которых нет на Луне. Наблюдаются огромные обрывы, высотой 2 – 3 км, глубокие узкие долины, уступы, гряды и горы до 4 км высотой. По расчетам температура в центре планеты ~ 2000 К, а плотность 10 г/см^3, вместо 5,45 г/см^3 для планеты в целом. Допускается, что 62% массы составляет железное ядро, а остальное – силикатная оболочка. Меркурий – это планета-парадокс: он похож на Луну снаружи, а на Землю изнутри (наличие дипольного магнитного поля).

Венера. Масса и плотность немного меньше земных. Обращение планеты вокруг Солнца происходит в течение 243 земных суток. Вокруг своей оси планета вращается не против (как Земля и другие планеты), а по часовой стрелке. Полагают, что атмосфера на Венере появилась после того, как планета подверглась метеоритным ударам. Мощная атмосфера Венеры имеет состав (%): CO_2 – 97, N < 2, H_2O – 1,0 – 0,1. Толщина облачного покрова 30 – 60 км. Предполагается, что в облаках присутствуют пары серной и соляной кислоты, хлористого железа, CO. В небольших количествах в атмосфере обнаружен кислород. Не исключена водородная оболочка – корона. Венера – горячая планета: температура на поверхности около 450 °С (благодаря парниковому эффекту).

Пока не находит объяснения ровная поверхность (горные районы занимают всего 8%), гораздо менее шероховатая, чем у Луны, Марса или

Меркурия. Отсутствие магнитного поля и недостаток воды делают ее не похожей на Землю. Однако есть предположение, что Венера имеет твердую кору мощностью 16 км, силикатную оболочку – мантию, которая на глубине 3224 км сменяется железным ядром.

Марс – сейсмически активная планета; почти вдвое меньше Земли по размерам и обладает меньшей, чем Земля, плотностью. Атмосфера очень разрежена; ее состав: CO_2 (ок. 95%), N – 2,5%, Ar – 1,5%, кислород, водяной пар, H, CO. Поверхность Марса также напоминает лунную (кратеры, вулканические равнины, кальдеры и др.) и является результатом действия различных процессов: бомбардировка метеоритами, вулканическая и тектоническая активность, перемещение подкоровых масс вещества, действие ветра и потоков воды. Вокруг Солнца Марс обращается за 687 земных суток, вокруг оси примерно за 24 часа. На Марсе происходит регулярная смена времен года, подобная земной.

К особенностям марсианского ландшафта относятся гигантские щитовые вулканы (сотни километров в диаметре и десятки километров высотой), появление которых можно объяснить отсутствием горизонтальных движений коры, и извилистые «каналы». Последние созданы, вероятно, потоками воды на раннем этапе развития планеты. И еще одна особенность марсианской поверхности – область громадных каньонов (сотни километров в длину и ширину и километры в глубину). На Марсе выделяют кору толщиной 100 км, мантию – 2326 км и ядро радиусом 960 км.

Почва Марса напоминает сухую глину и состоит из кремнезема с примесью (до 10%) гётита и других гидрооксидов Fe, придающих ей красноватый оттенок.

Светлые крупные образования на поверхности марса трактуются как «материковые» районы, желтые – «морские» и белоснежные – полярные шапки, где температура достигает 140 – 150 K, состоящие из водяного льда и замороженной углекислоты. Вопрос о жизни на Марсе остается открытым [61].

Земля – самая крупная из внутренних планет Солнечной системы. Атмосфера азотно-кислородная – продукт жизнедеятельности организмов (% объемные): N – 75; O – 20,9; Ar – 0,93; CO_2 – 0,03, а также He, Ne, Kr, Xe, пары воды, соединения S, азот, NaCl, F, Br. Кислород появился на Земле около 2 млрд лет – это продукт жизни. Аргон в атмосфере почти весь радиогенный, возникший при радиоактивном распаде K^{40}. Считается, что первичный He был потерян первичной атмосферой

Земли еще на ранних стадиях геологической истории. На смену первичному пришел вторичный гелий – радиогенный из глубин Земли («гелиевое дыхание планеты»). Этот вторичный He, содержащийся в количестве 0,00052%, также постепенно диссипирует (улетучивается) в мировое пространство. У Земли имеется крупный спутник – Луна.

Луна по сравнению с другими планетами (кроме Земли) исследована хорошо. Начиная с 1959 г. на Луну были посланы 24 космических аппарата «Луна», а 21.07.1969 г. человек впервые ступил на Луну, это были Армстронг и Олдрин, американские астронавты с «Аполлона-11».

Объем Луны меньше земного в 49 раз, масса – в 8,3 раза. Полученные образцы с поверхности Луны представлены в основном брекчиями анортозитов (габбровые анортозиты, нориты), слагающие «материки»; области «морей» представлены излияниями базальтов. Породы близки по составу к каменным метеоритам и земным ультраосновным породам. Поверхность Луны покрыта многочисленными кратерами, имеющими метеоритное происхождение (следствие падения метеоритов), часть кратеров вулканического происхождения. Зафиксированы явления современного вулканизма.

На Луне нет гранитной оболочки и, конечно, осадочных пород, так как нет атмосферы и гидросферы. На поверхности Луны есть россыпи тонкого материала, слой мелкозема, лунный грунт – *реголит*. В породах, близких к земным базальтам, в повышенных количествах обнаружены Ti (TiO_2 до 10%), Fe, Zr, редкие земли. В целом для пород Луны отмечены повышенные (по сравнению с земной корой) содержания элементов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), молибдена – Mo, Y, Zr, Nb, редких земель.

Все породы Луны изверженного происхождения кристаллизовались из силикатного расплава, обогащенного железом, при температуре 1210 – 1060 °C и фугитивности $f_{O_2} = 10^{-12}$ бар. Характерные минералы: ромбический пироксен, плагиоклаз (с 76 – 95% анортитового компонента), оливин (75 – 65% Fo), ильменит, а также кристобалит, тридимит, K-полевой шпат, апатит с редкими землями, бадделеит (ZrO_2), биотит, амфибол, кальцит.

Есть также минералы, малоизвестные на Земле: пироксмангит, армолколит, ферропсевдобрукит (Fe, Mg) Ti_2O_5, хромотитанистая шпинель, транквиллиит Fe_8 (Zr, Y)$_2$ $Ti_3Si_3O_{24}$. В виде единичных находок: Cu самородная, латунь Cu_3Zn, Sn самородное, пентландит (Fe, Ni)$_9S_8$,

халькопирит, борнит, сфалерит, корунд, амфибол, кварц, акаганеит, β-FeOOH, монацит, циркон, гранат, сфен, кордиерит и др. [44].

Возраст Луны определен в 4,6 млрд лет. Предполагается, что Земля и Луна формировались совместно, причем аккреция Луны происходила, вероятно, из «отстойного» кольца, возникшего вокруг Земли.

Внешние планеты представляют собой гигантские тела с малой плотностью (0,69 – 1,62 г/см^3) и мощной атмосферой. Главным элементом планет является водород и его соединения (CH_4, NH_3 и др.) Большой процент составляет, вероятно, гелий. Крупные размеры тел планет позволяют им удерживать легкие элементы, а также низкие температуры внешних краевых частей солнечной туманности, от которых они произошли [3]. Предполагается, что все эти планеты имеют центральные ядра, подобные земному.

Юпитер в 11 раз больше Земли в диаметре, а по объему в 1000 раз. «Сутки» (период вращения) на экваторе планеты продолжается 9 ч 50 мин. Оборот вокруг Солнца Юпитер совершает за 11,86 земных лет. Плотность планеты низкая – 1,33 г/см^3.

Это гигантский сгусток жидкого водорода, постепенно переходящий в плотную водородную атмосферу следующего состава: H – 60%, He – 35%, Ne – 3%, NH_3 – 1%, CH_4 – 1% (данные межпланетных станций «Пионер-10 и 11»). В атмосфере Юпитера происходят постоянные перемещения масс, сопровождающиеся электрическими разрядами, подобными самым мощным земным молниям. Отмечены полярные сияния. Обнаружено огромное кольцо, подобное кольцам Сатурна.

Примечательной особенностью Юпитера является большое красное пятно, расположенное в южной тропической области планеты, которое не остается постоянным, а смещается то в одну, то в другую сторону. Природа его неизвестна.

Допускается существование у Юпитера небольшого Fe-силикатного каменного ядра, которое окружено толстой оболочкой из жидкого *металлического водорода*, возможного при очень высоких давлениях (3 млн земных атмосфер). Внешний слой этой оболочки состоит из жидкого *молекулярного водорода*, над которым находится атмосфера. В недрах планеты, по расчетам, температура достигает 25 тыс. K, давление 30 – 100 млн атм (1 ат. ≈ 10^5 Па), что делает Юпитер похожим на Солнце. Не является ли Юпитер второй звездой Солнечной системы? Юпитер излучает вдвое больше энергии, чем получает от Солнца, а в дециметровом диапазоне он даже ярче Солнца. Полагают, что энергия

излучения Юпитера – избыток тепла или остаток той энергии, которая выделилась в период формирования планеты из протосолнечного облака, т.е. запасенная в стадию гравитационного сжатия.

У Юпитера 13 спутников, 4 из которых очень крупные (Ио, Европа, Ганимед, Каллисто). Три последних спутника богаты водой, поверхность их по структуре напоминает поверхность Луны.

Сатурн – шестая планета от Солнца, желтоватого цвета, ярче большинства звезд. Экваториальный радиус его в 10 раз больше земного, а масса – в 100 раз больше массы Земли. Средняя плотность 0,7 г/см^3 – в 8 раз меньше земной и в 2 раза меньше, чем у Солнца. Вероятный состав планеты – H и He. Предполагается, что Сатурн имеет каменное ядро, окруженное слоем льда толщиной 5000 км и слоем металлического водорода толщиной 8000 км. В мощной атмосфере планеты отмечены метан, водород, He, этан, этилен, ацетилен.

Источником тепла Сатурна, как и Юпитера, является, вероятно, гравитационное сжатие в период его формирования.

У Сатурна 10 спутников. Один из них – *Титан* – отличается от известных небесных тел (внутренних и внешних планет). Он так же велик, как Марс. Средняя его плотность 2,1 г/см^3. Предполагается наличие металлического и каменного ядра, вокруг которого может быть слой «магмы», состоящий из воды и растворенного в ней аммиака. Кора, вероятно, состоит из обычного льда с вкраплениями значительного количества метана. Титан имеет атмосферу более мощную, чем марсианская, состоящую из водорода и метана.

Одним из самых прекрасных образований в солнечной системе являются кольца Сатурна, сложенные предположительно ледяными обломками, размерами от 4 до 30 см. Поверхность обломков по структуре похожа на снег, а не на монолитный лед.

Уран – седьмая планета от Солнца, в 4 раза больше Земли по диаметру, в 61 раз по объему и в 14,56 – по массе. Средняя плотность 1,32 г/см^3. Температура поверхности примерно –200 °С. Период суточного вращения Урана 11 часов. Атмосфера планеты отличается высокой прозрачностью и состоит из H_2, He, CN_4.

Предполагаемая модель внутреннего строения Урана такая же, как и у Юпитера и Сатурна, т.е. каменное ядро, окруженное слоем льда, затем слоями металлического и молекулярного водорода. Уран имеет 5 спутников.

Нептун в 4 раза больше Земли по диаметру, в 57 раз – по объему и в 17 раз – по массе. Средняя плотность 1,84 г/см^3. Температура поверхности – 220 °С. Период суточного вращения 16 ч. Предполагается существование мощной прозрачной атмосферы. В спектре Нептуна заметны полосы поглощения метана, H_2 и предположительно He.

Есть предположение, что Нептун, как и Уран, Сатурн и Титан, имеет каменное ядро диаметром 16000 км, окруженное слоями льда, металлического и молекулярного водорода. У Нептуна 2 спутника.

Плутон – внешняя девятая (но, вероятно, не последняя) планета, по размерам такая же, как Меркурий. Наклон ее орбиты к средней плоскости Солнечной системы – 17°, обращается вокруг Солнца за 250,6 лет, а вокруг оси (период вращения) за 6 суток. Температура поверхности ~ –230 °С, плотность ~ 1,25 г/см^3. Диаметр планеты, по последним данным, 2500 км.

На поверхности планеты обнаружен метановый иней. Обнаружен один спутник, диаметр которого ~ 1000 км.

Малые тела, или ***астероиды***, Солнечной системы, спутники планет, малые планеты, кометы, метеориты. Их размеры: от песчинок до спутников, бóльших, чем планета Меркурий. Астероиды вращаются вокруг Солнца по самым разнообразным орбитам, но большая их часть находится в поясе между Марсом и Юпитером (пояс астероидов). Некоторые тела ледяные, некоторые каменные, часть из них окутана атмосферой, другая часть лишена ее. Как отметил У.К. Хартман, «малые тела Солнечной системы оказываются важными звеньями информации в цепи событий, связывающих настоящее и прошлое».

Не останавливаясь подробно на характеристике и эволюции всех малых тел, отметим только метеориты, как наиболее доступные для лабораторных исследований тела.

4.6. Метеориты

Метеориты – малые тела Солнечной системы, обломки космической материи, падающие на Землю из межпланетного пространства. Общее количество метеоритного вещества, попадающего на Землю в сутки, составляет от 1 до 10 тыс.тонн [3].

На Земле метеориты с массой менее 10 г полностью сгорают в атмосфере («падающие звезды»), а более крупные падают и образуют метеоритные кратеры, крупнейшие из хорошо сохранившихся – Аризонский, его диаметр 1207 м, глубина 174 м; группа из 8 кратеров на

о. Сааремаа, диаметр наибольшего 110 м, глубина 16 м; группа из 24 кратеров Сихотэ-Алиня Приморья, диаметры которых от 8 до 26 м в поперечнике. Кратеры на поверхности внутренних планет указывают на столкновения с многочисленными малыми телами, достигающими размеров 100 км. На ранних стадиях формирования Солнечной системы многочисленные рои планетоземалей непрерывно бомбардировали еще молодые планеты, о чем свидетельствуют многочисленные кратеры на Луне. Отмечено, что около 4 млрд лет назад частота кратерообразования была примерно в 1000 раз выше, чем сейчас. Малые тела все еще бомбардируют поверхности планет и не исключена возможность появления новых кратеров на Земле или на Луне.

По минеральному составу метеориты делятся на сидериты, видманштедтовы сидеролиты, аэролиты и тектиты.

Сидериты – железные метеориты, состоящие на 98% из металлической фазы, представленной никелистым железом. Травление полированной поверхности образцов выявляет видманштедтовы фигуры – распад твердого раствора камасита и таэнита. Акцессорные минералы представлены троилитом, шрейберзитом $(Fe, Ni)_3^P$, графитом и др.

Сидеролиты – железокаменные метеориты, в которых металлическая и силикатная фазы присутствуют примерно в равных количествах.

Аэролиты – каменные метеориты состоят в основном из силикатов, близкие по составу к основным габброидным породам Земли. Каменные метеориты, содержащие округлые, сферические зерна, диаметром от 1 мм и меньше – хондры – названы *хондритами*. Хондры представлены оливином и пироксеном, расположенными радиально от определенной точки, смещенной по отношению к центру (рис. 11). Основная масса представлена тонкозернистым материалом из смеси оливина, пироксена, никелистого железа, троилита, плагиоклаза, иногда стекла. Каменные метеориты, лишенные хондр, называются ахондритами. Они

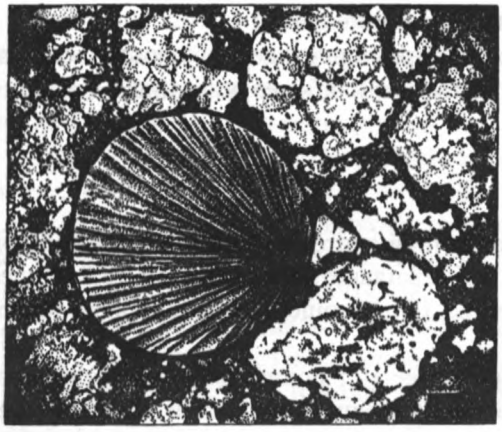


Рис. 11. Хондритовая структура метеоритов [3]

имеют кристаллическую структуру и сходны с земными изверженными породами. Аэролиты в целом состоят из следующих минералов (%): оливин – 40, пироксен – 30, никелистое железо – 10 – 20, плагиоклаз – 10, троилит – 6, иногда серпентин, хлорит, органика. Особое место занимают *углистые* хондриты, содержащие редкие элементы и инертные газы.

Тектиты – небольшие оплавленные (округлые) образования природного стекла, массой порядка граммов и десятков граммов, состоящие из кремнезема (до 70%), Al_2O_3, K_2O, CaO. По составу они соответствуют риолитам или осадочным породам Земли, богатым кремнеземом.

Таким образом, главные элементы метеоритов: Al, Fe, Ca, O, Si, Mg, Ni, S, Ga, благородные металлы Pt, Pd, Ru, Ir, Rh, Au, Ag, Os. Сульфидная фаза по сравнению с высокотемпературными земными сульфидами содержит меньше Ni, Cu, Zn, Co, Pb, но больше Se, As, Te, Sb; особенно высокое содержание Cr (минерал добреелит $FeCr_2S_4$). Средний состав метеоритов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Средний состав метеоритного вещества (в мас. %)
(Г.В. Войткевич, В.В. Закруткин)

Элемент	Металлическая фаза (Fe – Ni)	Сульфидная фаза (троилит)	Силикатная фаза (каменная)	Средний состав метеоритного вещества
O	-	-	43,12	32,30
Fe	90,78	61,1	13,23	28,80
Si	-	-	21,61	16,30
Mg	-	-	16,62	12,30
S	-	34,3	-	2,12
Ni	8,59	2,88	0,39	1,57
Al	-	-	1,83	1,38
Ca	-	-	2,07	1,33
Na	-	-	0,82	0,60
Cr	-	0,12	0,36	0,34
Mn	-	0,046	0,31	0,21
K	-	-	0,21	0,15
Ti	-	-	0,10	0,13
Co	0,63	0,208	0,02	0,12
P	-	0,305	0,17	0,11

Согласно современным данным, метеориты представляют собой обломки крупных астероидов разного типа: не испытавших химическую

дифференциацию (хондриты), химически дифференцированных на внешнюю оболочку (ахондриты), внутреннюю оболочку (ахондриты и железо – каменные метеориты), металлическое ядро (железные метеориты).

Возраст метеоритов оценивается в 4,5 млрд лет.

Главные элементы метеоритов (C, O, Si, Cl, Fe, Ni, Co, K, Cu, Ga, U) имеют такой же изотопный состав, как и на Земле. Однако для самых редких элементов и особенно для инертных газов отмечаются другие изотопные соотношения, чем на Земле. Особенно это касается ксенона (Xe). Изотопное смещение частично можно объяснить облучением космическими лучами, однако изменения в изотопных соотношениях дают интересную информацию. Так, повышенное содержание изотопа ^{129}Xe связано с распадом радиоактивного изотопа $^{129}I \rightarrow {}^{129}Xe + \beta$, с периодом полураспада 17 млн лет, который к настоящему времени полностью исчез. Повышенное содержание тяжелых изотопов Xe (^{131}Xe, ^{132}Xe, ^{134}Xe, ^{136}Xe) связывается со спонтанным делением трансурановых изотопов, главным образом ^{244}Pu.

Таким образом, метеориты являются представителями различных стадий процесса аккреции планет или «окаменевшими остатками» развивающейся ранней Солнечной системы.

Современные представления об образовании планет

Эволюция Солнечной системы представляется как часть общего развития звездного скопления, возникшего из *межзвездного облака*, которая прошла через ряд стадий.

Из межзвездного облака, состоящего из газового и пылевого материала, образовались протозвезды. В результате ускоренного вращения (по причине сильного сжатия) протозвезда могла расплющиваться в диск или в солнечную туманность (небулу). Основная масса, сжимаясь, превращалась в небольшое горячее центральное тело, которое еще не стало настоящим солнцем. Часть вещества остается вне этого тела в виде диска или колец. В межзвездном облаке часть вещества конденсируется в зерна, а гравитационное тяготение стягивает эти зерна к срединной плоскости. Случайные скопления вещества в диске будут сжиматься под действием собственного тяготения и в результате пылевое облако соберется в локальные сегрегации или *планетоземали*, имеющие, вероятно, около 100 м в поперечнике. Планетоземали собираются в планетоземали второй генерации и в течение десятков миллионов лет мо-

гут образоваться планеты. Аккреция материала может происходить в результате слипания зерен, механизмом которого может быть магнитное притяжение между зернами.

При такой эволюции межзвездного облака элементы могли разделиться на фракции, т.е. «массы и состав планет можно вывести из грубо равных масс солнечного состава, разделившихся путем последовательного фракционирования» [17]. Планеты земной группы состоят преимущественно из более тяжелых элементов.

Таким образом, «главная масса Солнечной туманности, сжавшись, образовала Солнце, но по периметру туманности такого сжатия не произошло из-за большого момента количества движения, и это привело к образованию планет».

ТЕМА 5

ИЗОТОПЫ

Изучение изотопов составляет одну из основных задач и проблем геохимии. *Изотопная геохимия* в настоящее время обособилась как самостоятельное направление благодаря совершенствованию технико-аналитической базы (сейчас точность измерения – пятый знак после запятой!). Изотопы приобретают все большее значение в геологии для решения ряда геологических задач, и интерес к ним повышается.

Химические элементы в природе состоят не из одинаковых атомов, а из смеси их, имеющих разный атомный вес, разную массу. Атомный вес элемента – это средний вес его изотопов.

5.1. Изотопы

Изотопы (изос – одинаковый, топос – место) – *нуклиды* (виды, разновидности атомов) с *разным массовым числом* – *M* (атомным весом) и *числом нейтронов* (n^0), но *имеющие один и тот же заряд* (число протонов, p^+), занимающие одно и то же место, одну клетку периодической таблицы: ${}^{16}_{8}O$ – ${}^{18}_{8}O$; ${}^{235}_{92}U$ – ${}^{238}_{92}U$. Изотопы обозначаются цифрами вверху значка элемента справа или слева: ${}^{235}_{92}U$ или U^{235}_{92}. Нуклиды, атомы *с одинаковым числом нейтронов* (n^0), но *разным массовым числом* (*M*) и числом протонов (*p*), называются *изотоны*. Нуклиды, атомы с *одинаковым массовым числом* (*M*), но *разным числом протонов* (*p*) и *нейтронов* (n^0), называются *изобары*. В природе известно около 350 изотонов и более 150 изобаров. Более тысячи изотопов получены искусственно и только 264 являются стабильными. Способ обнаружения изотопов – непосредственное измерение масс атомов на масс-спектрографе [56].

Особенности изотопов

1. Природные изотопы делятся на 2 группы – стабильные и радиоактивные. До № 83 (Bi) у элементов имеется хотя бы один стабильный

изотоп; начиная с № 84 (Po) все элементы имеют только радиоактивные изотопы.

2. Четные изотопы преобладают по распространенности над нечетными (^{12}C, ^{32}S, ^{238}U и др.) как в Земле в целом, так и в метеоритах.

3. У легких элементов с четным порядковым номером или четным числом протонов широко распространены самые легкие изотопы (^{16}O, ^{32}S, ^{12}C и др.); у тяжелых элементов (начиная с № 32) более распространены стабильные тяжелые изотопы (^{74}Ge, ^{80}Se, ^{94}Mo и др.).

4. Элементы нечетные имеют один или два (не более) изотопов. Чаще – это «одиночки» (As, Y, Nb, Rh, I, Cs). У элементов с двумя изотопами наиболее распространен изотоп с четным числом нейтронов (He, Li, B и др.).

5. Наибольшее число изотопов отмечено у четных элементов середины таблицы (Xe – 9 изотопов, Sn – 10 изотопов).

6. Изотопы с массовым числом, кратным 4 – особенно стойкие (гелионы): $^{16}_{8}O$, $^{24}_{12}Mg$, $^{28}_{14}Si$, $^{12}_{6}C$, $^{40}_{20}Ca$ и др. Это, в основном, элементы, составляющие основной объем массы верхней части литосферы.

7. По признаку четности нейтронов и протонов все изотопы разделены на 4 типа (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость числа стабильных изотопов от четности *Z*, *N* и *M* (В.Ф. Барабанов)

Тип изотопа	Число протонов (*Z*)	Число нейтронов (*N*)	Массовое число (*M*)	Примеры	Количество изотопов
Четно-четный	четный	четный	четный	$^{16}_{8}O$, $^{12}_{6}C$...	166
Четно-нечетный	четный	нечетный	нечетный	$^{9}_{4}Be$, $^{195}_{78}Pt$...	55
Нечетно-четный	нечетный	четный	нечетный	K, Rb, Mg	47
Нечетно-нечетный	нечетный	нечетный	четный	$^{10}_{5}B$, $^{14}_{7}N$, $^{6}_{3}Li$, $^{2}_{1}H$, $^{50}_{25}V$	5

Таким образом, самыми распространенными являются изотопы четно-четного типа, а самыми нестойкими – нечетно-нечетного типа.

8. У четных легких элементов преобладают легкие четные изотопы с минимальным числом нейтронов; у тяжелых – тяжелые четные стабильные изотопы (^{208}Pb, ^{98}Mo, ^{80}Sc, ^{102}Ru, ^{108}Pd).

9. Ядра четно-нечетного типа, имеющие числа $Z = 2, 8, 10, 14, 20, 28, 40, 50, 58, 82$ и $N = 2, 8, 10, 14, 20, 50, 60, 70, 82, 126$, особенно широко распространены и устойчивы, а названные числа считаются *магическими*: они также делятся на 4 без остатка (гелионы).

Четное сочетание нуклонов (p и n) в ядре обусловливает наибольшую силу ядерной связи и определяет особую устойчивость и распространенность изотопов. Изотопы (и элементы) считаются дважды магическими, если число протонов и нейтронов соответствуют магическим числам ($^{4}_{2}He^{2}$, $^{16}_{8}O^{8}$, $^{40}_{20}Ca^{20}$, $^{208}_{82}Pb^{126}$...).

5.2. Радиоактивность

Радиоактивность – способность некоторых изотопов самопроизвольно распадаться с испусканием элементарных частиц и образованием ядра другого элемента. Радиоактивный распад элементов (изотопов) происходит в результате испускания определенного вида энергии (E). Этот процесс реализуется в виде потока частиц α-, β- и γ-излучения.

α-распад – поток α-частиц, т.е. ядер гелия (He), которые при распространении в твердой среде образуют прямолинейные треки ионизированного материала. При этом они быстро затормаживаются. Скорость их убывает к концу трека, так как при ионизации происходит поглощение энергии. Ядро может находиться на разных энергетических уровнях, и переход с одного уровня на другой связан с выделением определенного количества энергии (E), т.е. каждый радиоактивный изотоп при α-распаде выделяет совершенно определенное количество энергии. α-распад, характерный для ядер с массовым числом больше 209, вызывает превращения с переходом исходного элемента в другой, отстоящий на две клетки влево в периодической таблице: $^{226}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{222}Rn$ (масса ядра He или α-частицы 4, заряд 2).

В ядре возможны превращения, которые приводят к распаду протона или нейтрона и испусканию β «–»- и β «+»-частиц. β-треки не прямолинейны, длиной несколько метров. Проникающая способность их в 100 раз больше, чем у α-частиц; β-излучение не моноэнергетично.

β^{+}-распад происходит в ядрах с избытком протонов, из которых рождается позитрон + нейтрино. В результате распада заряд изотопа (элемента) уменьшается на единицу и происходит сдвиг на одну клеточку влево в периодической таблице, образуется изобар. Этот распад характерен для легких элементов с недостатком нейтронов: $^{40}K \rightarrow {}^{40}Ar + \beta^{+}$.

β^--*распад* – преобладающий вид радиоактивного распада. Характерен для ядер с избытком нейтронов. Ядерный нейтрон распадается на протон + нейтрино + электрон. Электроны вылетают с огромной скоростью, почти равной скорости света, образуя поток. С появлением протона заряд элемента увеличивается на единицу и происходит сдвиг на одну клеточку вправо в периодической таблице. Образуется изобар: $Rb \rightarrow {}^{87}_{38}Sr + \bar{e}$.

«*K-захват*» характерен для ядер с избытком протонов, которые превращаются в нейтроны в результате захвата орбитального электрона с ближайшей первой *K*-орбиты. Если захват электрона осуществляется со второй от ядра орбиты, превращение называется *L*-захватом. Место захваченного электрона занимает другой электрон, на его место скатывается еще электрон с другой орбиты и таким образом возникает поток электронов, лавина, что приводит к рождению рентгеновского мягкого излучения. Примером может служить «лучистое железо». У железа 4 стабильных изотопа: ${}^{54}_{26}Fe$, ${}^{56}_{26}Fe$, ${}^{57}_{26}Fe$, ${}^{58}_{26}Fe$ (самый распространенный изотоп ${}^{56}_{26}Fe$ – 91,66 %). При облучении изотопа ${}^{54}_{26}Fe$ (распространенность 5,82 %) в реакторе потоком нейтронов получают ${}^{55}_{26}Fe$ – радиоактивный изотоп, который через 3 года в результате электронного «*K*-захвата» переходит в стабильный изотоп марганца – ${}^{55}_{25}Mn$. Таким образом, ${}^{55}Fe$ можно использовать как источник рентгеновского излучения.

При таком виде распада образуется изобар, происходит сдвиг на одну клеточку влево в периодической таблице. По конечному эффекту этот вид распада аналогичен β^+-распаду: ${}^{40}_{19}K + \bar{e} \rightarrow {}^{40}_{18}Ar$.

γ-излучение связано с представлением ядерной изомерии. Оно не приводит к изменению ядра, а обусловлено переходом возбужденного (радиоактивного) ядра в основное (стабильное) состояние, т.е. переходом с одного энергетического уровня ядра на другой. Происходит «разрядка» возбужденного ядра. Это жесткое излучение, с очень короткими длинами волн, обладает большой проникающей способностью. При γ-распаде в результате электромагнитного взаимодействия радиоактивное ядро испускает γ-кванты.

Спонтанное деление или раскалывание свойственно самым тяжелым элементам. Дочерние осколки по массам соответствуют элементам середины таблицы Менделеева. Ядро раскалывается на две части, близкие по массам, и при этом происходит испускание нейтронов β- и γ-излучения, обусловленное энергией воздействующих на ядро квантов.

В настоящее время выделено два направления использования изотопов: абсолютная геохронология и изотопная геохимия.

5.3. Методы абсолютной (ядерной) геохронологии

Скорость распада радиоактивных ядер не зависит от внешних причин, т.е. процессов, происходящих на Земле, а связана с *устойчивостью ядер*. За определенный период времени распадается какое-то количество радиоактивных ядер и образуются стабильные изотопы, т.е. распад происходит по известному закону, с постоянной скоростью. Этот *закон* выглядит так: 1) $N_0 = N_t \cdot e^{\lambda t}$ или 2) $N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$, где N_0 – первоначальное число атомов (ядер) радиоактивного элемента; N_t – число атомов по истечении времени t; e – основание натуральных логарифмов ($e = 2{,}718281$); λ – постоянная радиоактивного распада, показывающая, какая часть атомов (ядер) определенного радиоактивного элемента распадается за единицу времени (год, сутки, часы, минуты, секунды) по отношению к общему первоначальному числу. Таким образом, со временем число атомов (ядер) радиоактивного элемента уменьшается, что показывает знак «–» во второй формуле закона радиоактивного распада. Закон носит статистический характер.

На практике, однако, пользуются не λ, а *T-периодом полураспада*. Это время, за которое количество атомов радиоактивного элемента убывает, уменьшается вдвое, т.е. скорость распада характеризуется периодом полураспада, который так же, как и постоянная распада, строго постоянен для каждого радиоактивного изотопа. Так, у ^{238}U $T = 4{,}47 \cdot 10^9$ лет. Период полураспада T можно вычислить по той же формуле радиоактивного распада, так как постоянная распада обратно пропорциональна периоду полураспада. Для ^{238}U: T – $4{,}47 \cdot 10^9$ лет, λ – $1{,}55125 \cdot 10^{-10}$ лет; T ^{235}U = $7{,}04 \cdot 10^8$ лет, λ U^{235} – $9{,}8485 \cdot 10^{-10}$ лет; T ^{232}Th – $14{,}01 \cdot 10^9$ лет, λ ^{232}Th – $4{,}9475 \cdot 10^{-11}$ лет [5].

Таким образом, основной закон радиоактивного распада гласит: число распавшихся атомов за единицу времени пропорционально первоначальному числу атомов; т.е. со временем количество радиоактивных изотопов убывает, но увеличивается число *радиогенных* конечных стабильных изотопов, появившихся в результате распада.

Явления радиоактивного распада используются в геологии для определения абсолютного возраста минералов, горных пород, Земли. *Зная скорость распада радиоактивного элемента* (изотопа), *соотношение его изотопов* (распространенности, %), *продукты распада* – стабильные

более легкие изотопы (радиогенные элементы), *виды распада* каждого радиоактивного элемента, а также *весовые количества* в пробе радиоактивного и радиогенного изотопов, можно определить возраст минерала или породы.

Для элементов конца периодической таблицы характерны сложные серии или ряды распада. Детально изучены три ряда радиоактивного распада: урановый, актино-урановый и ториевый.

1. *Урановый ряд*: $^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha\text{-распад}} ^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} ^{234}_{91}Pa \xrightarrow{\beta^-} ^{234}_{92}U \rightarrow$ $\xrightarrow{\alpha} ^{230}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} ^{226}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} ^{222}_{86}Rh \xrightarrow{\alpha} ^{218}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} ^{214}_{82}Pb \xrightarrow{\beta^-} ^{214}_{83}Bi \rightarrow$ $\xrightarrow[\beta(93,96\%)]{\alpha(0,04\%)} ^{214}_{94}Po \xrightarrow{\alpha} ^{210}_{82}Pb \xrightarrow{\beta} ^{210}_{83}Bi \xrightarrow{\beta^-} ^{210}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} ^{206}_{82}Pb$. В результате перехода в стабильный радиогенный свинец произошла потеря 8 α-частиц ([238 – 206]/4 = 8), что сопровождалось еще и β^--распадом, т.е.

$$^{238}U \rightarrow ^{206}Pb + 8He \qquad (I)$$

2. *Актино-урановый ряд*: $^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha\text{-р}} ^{231}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} ^{231}_{91}Pa \xrightarrow{\alpha} ^{227}_{89}Ac \rightarrow$ $\xrightarrow{\beta^-} ^{227}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} ^{223}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} ^{219}_{86}Rn \xrightarrow{\alpha} ^{215}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} ^{211}_{82}Pb \xrightarrow{\beta^-} ^{211}_{83}Bi \rightarrow$ $\xrightarrow[\beta^-(0,3\%)]{\alpha(99,7\%)} ^{211}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} ^{207}_{81}Tl \xrightarrow{\beta^-} ^{207}_{82}Pb$.

Таким образом, в результате α- и β^--распада ^{235}U образовался стабильный радиогенный изотоп ^{207}Pb и произошла потеря 7 ядер гелия:

$$^{235}_{92}U \rightarrow ^{207}Pb + 7He \qquad (II)$$

3. *Ториевый ряд*: $^{232}_{90}Th \xrightarrow{\alpha\text{-распад}} ^{228}_{88}Ra \xrightarrow{\beta^-} ^{228}_{89}Ac \xrightarrow{\beta^-} ^{228}_{90}Th \rightarrow$ $\xrightarrow{\alpha} ^{224}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} ^{220}_{86}Rn \xrightarrow{\alpha} ^{216}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} ^{212}_{82}Pb \xrightarrow{\beta^-} ^{212}_{83}Bi \xrightarrow[\beta^-(66,3\%)]{\alpha(33,7\%)} ^{208}_{81}Tl \rightarrow$ $\xrightarrow{\alpha} ^{208}_{82}Pb$.

В результате α- и β^--распада ^{232}Th образовался стабильный радиогенный изотоп ^{208}Pb и освободилось 6 ядер гелия:

$$^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb + 6He \qquad (III)$$

Характерной особенностью радиоактивных превращений является их *необратимость* и смена тяжелых атомов более легкими. Все три ряда заканчиваются *свинцом*; во всех рядах среди промежуточных про-

дуктов распада присутствуют газы; радиоактивный распад идет с последовательным испусканием α- (^4He) и β^--частиц.

Ниже приводятся некоторые первичные методы определения возраста минералов и пород, основанные на радиоактивном накоплении свинца (U – Pb, Th – Pb), радиоактивных распадах Rb – Sr, K – Ar, Re – Os, Sm – Nd, модельное датирование.

Уран-торий-свинцовый метод определения абсолютного возраста основан на радиоактивном распаде изотопов U и Th, т.е. использованы ряды распада, пары изотопов: радиоактивный (U, Th) и радиогенный свинец (^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb).

Исходя из закона радиоактивного распада, применительно к урану, можно записать: $U_o = U_t \cdot e^{\lambda t}$. После распада каждого атома U остается один атом свинца, т.е. число распавшихся атомов урана равно числу образовавшихся атомов свинца: $U_o - U = Pb$. Подставив в это равенство значение U_o из формулы закона радиоактивного распада, получаем $U \cdot e^{\lambda t} - U = Pb$ или $Pb = U(e^{\lambda t} - 1)$. Если использовать конкретные пары изотопов, полученные для трех рядов, имеем:

$$^{206}Pb = {}^{238}U\,(e^{\lambda u238t} - 1) \quad \text{или} \quad {}^{206}Pb = {}^{238}U\,[\exp(\lambda t) - 1]; \qquad (1)$$

$$^{207}Pb = {}^{235}U\,(e^{\lambda u235t} - 1) \quad \text{или} \quad {}^{207}Pb = {}^{235}U\,[\exp(\lambda t) - 1]; \qquad (2)$$

$$^{208}Pb = {}^{232}Th\,(e^{\lambda th232t} - 1) \quad \text{или} \quad {}^{208}Pb = {}^{232}Th\,[\exp(\lambda t) - 1]. \qquad (3)$$

Разделим уравнение (2) на (1):

$$^{207}Pb : {}^{206}Pb = [{}^{235}U \cdot \exp(\lambda t) - 1)] : [{}^{238}U \cdot \exp(\lambda t) - 1]. \qquad (4)$$

В современную эпоху отношение $^{235}U/^{238}U$ почти не меняется и равно 1/137,88, так что последнее (4) уравнение можно записать: $^{207}Pb/^{206}Pb = 1/137{,}88 \cdot [\exp(\lambda_{235}t) - 1] / [\exp(\lambda_{238}t) - 1]$.

Окончательная формула для подсчета выглядит так:

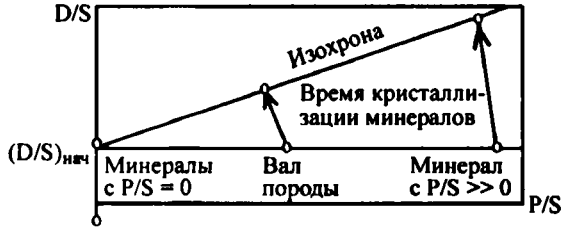
$$t = 1/\lambda \ln(^{206}Pb/^{238}U + 1).$$

Распространенность урана: ^{238}U – 99,28%, ^{235}U – 0,714%; распространенность свинца: ^{206}Pb – 23,6 %, ^{207}Pb – 22,6%; ^{208}Pb – 52,3% и нерадиогенного ^{204}Pb – 1,48%.

Таким образом, определив в минерале содержание U, Th и Pb с помощью масс-спектрометра (весовые количества), зная соотношение изотопов Pb и U и периоды полураспада U и Th, можно по четырем уравнениям (3 из них независимые) вычислить возраст. Если для определения возраста выбран полевой шпат, где свинец изоморфно входит в кристаллическую решетку на место калия, а U и Th в минерале нет, то

удобно пользоваться четвертым уравнением. Минералы, которые используются для определения возраста этим методом: полевые шпаты, циркон, сфен, уранитит, монацит, торит и другие акцессорные минералы, а также валовые пробы пород. Этим методом был определен возраст Земли. Метод самоконтролирующийся, так как для вычисления можно использовать все четыре формулы.

Однако при расчетах возраста удобнее пользоваться не абсолютными концентрациями изотопов, а их отношениями, которые можно нормировать по какому-нибудь стабильному изотопу (S) с неизменной со временем концентрацией. Так, в равновесных условиях в момент кристаллизации (закрытая система) начальные изотопные отношения в минералах будут одинаковыми и в координатах D/S – P/S (где D – радиогенный, а P – радиоактивный материнский изотоп) разместятся на одной линии одинаковых возрастов или *изохроне*:



Таким образом, возраст может быть вычислен из угла наклона изохроны – тангенса угла наклона.

Для метода U – Pb датирования используют минералы – *циркон*, бадделеит, монацит, реже – сфен, апатит. Для определения возраста по циркону, который практически не содержит первозданного свинца, пользуются уравнениями:

$$(^{206}Pb/^{238}U)_{изм} = \exp(\lambda_{238}t) - 1,$$

$$(^{207}Pb/^{235}U)_{изм} = \exp(\lambda_{235}) - 1,$$

$$(^{207}Pb/^{206}Pb)_{изм} = 1/137{,}88 \cdot [\exp(\lambda_{235}t) - 1]/[\exp(\lambda_{238}t) - 1].$$

Если система в момент кристаллизации оставалась закрытой, то все три уравнения должны давать конкордантные (согласующиеся) значения возраста [5].

Свинцово-свинцовый метод, или метод обыкновенного (породного) свинца. Используются отношения радиогенных изотопов свинца к первичному, нерадиогенному ^{204}Pb, который Земля получила в момент сво-

его образования и количество которого остается постоянным в земной коре, не изменяется со временем. Количество же радиогенных изотопов все время растет, поэтому изотопный состав минералов, содержащих свинец, различен. Возраст определяется по независимым отношениям $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$ в свинцовых минералах, в основном – в галените. Чем древнее месторождение, тем меньше содержание изотопов ^{206}Pb, ^{207}Pb и ^{208}Pb и соответственно меньше изотопные соотношения $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ и Pb^{208}/Pb^{204}. Допускается, что изотопный состав руд, в частности галенита, после отделения его от магмы в составе гидротерм не изменяется и соответствует изотопному составу свинца магмы в момент рудообразования. Считается, что U и Th в руде содержатся в ничтожных количествах и не влияют в дальнейшем на изотопный состав свинца. Такое датирование называется *модельным*, так как дает лишь приближенную оценку возраста свинцовых месторождений.

На изохроне в координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ расположатся одновозрастные породы с одинаковыми начальными отношениями изотопов свинца. Возраст вычисляется из наклона изохроны по тангенсу угла наклона.

Метод датирования по *породному свинцу* был применен для определения возраста железных и каменных метеоритов, свинец которых принимался за первичный свинец протопланеты, и оказался равным 4,55 млрд лет. На изохроне метеоритов находятся современные океанические осадки, что подтверждает предположение С. Паттерсона об идентичности возраста Земли. Изохрона возраста Земли была названа *геохроной*. Pb – Pb модельный метод был применен при датировании источников базальтовых магм.

Для определения возраста формирования континентальной коры (по магматическим породам) используется *Sm – Nd модельный метод*. Предполагается, что примитивная недифференцированная мантия Земли имеет тот же изотопный состав, что и средний состав хондритовых метеоритов (модель хондритового резервуара CHUR*). С помощью этого метода рассчитывается возраст-время отделения данной породы от мантии [CHUR по отношению изотопов неодима (Nd) соответствует среднему составу Земли]. Однако для континентальной коры чаще используется другая модель DM – модель деплетированной мантии (как мантийного резервуара).

* Расшифровка приведена в таблице 12.

Калий-аргоновый метод. Калий имеет 3 изотопа (это исключение для нечетного элемента), распространенность в %: $^{39}_{19}K$ – 93,08, $^{41}_{19}K$ – 6,91 – стабильные изотопы и $^{40}_{19}K$ – 0,0119 – радиоактивный. У аргона тоже 3 изотопа (распространенность в %): $^{36}_{18}Ar$ – 0,307, $^{38}_{18}Ar$ – 0,061 – первичные изотопы и $^{40}_{18}Ar$ – 99,63 – радиогенный, образующийся в результате сложного радиоактивного распада ^{40}K.

^{40}K распадается двумя путями:

1) $^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca$ в результате β^--распада образуется изобар ^{40}Ca. Подсчитано, что в ^{40}Ca переходит почти 88 % радиоактивного ^{40}K и только 12 % – в ^{40}Ar;

2) второй вид распада «К-захват»: $^{40}_{19}K \xrightarrow{\text{К-захват}} {}^{40}_{18}Ar$, образуется изобар ^{40}Ar.

Формула для расчета возраста:

$$\frac{^{40}Ar}{^{40}K} = \frac{\lambda_{\bar{e}}}{\lambda_\beta}\{e^{(\lambda_{\bar{e}}+\lambda_\beta)t}\} \quad \text{или} \quad t = \frac{1}{\lambda_{\bar{e}}+\lambda_\beta}\ln\left\{1+\frac{^{40}Ar}{^{40}K}\cdot\frac{\lambda_{\bar{e}}+\lambda_\beta}{\lambda_{\bar{e}}}\right\},$$

где $\lambda_{\bar{e}}$ – константа электронного захвата ^{40}K; λ_β – константа β-распада ^{40}K; e – основание натуральных логарифмов, t – возраст минерала или горной породы; $^{40}Ar/^{40}K$ – атомные или весовые соотношения тех и других изотопов. Отношение $^{40}Ar/\,^{40}K$ увеличивается с возрастом.

Этот метод получил широкое распространение, и первоначально для определения возраста использовались преимущественно калиевые полевые шпаты и слюды. Однако скоро было замечено, что результаты возраста занижены, что связано с потерей аргона минералами, особенно калиевыми полевыми шпатами. На утечку аргона из полевого шпата и слюды влияет температура. Так, при метаморфизме пород происходит диффузия газов (так как они не связаны химически в минерале) и в этом случае расчеты дают возраст последнего метаморфизма. Дальнейшие исследования показали, что устойчивыми к потере аргона являются амфиболы. При оценке возраста осадочных пород, особенно протерозойских (рифейских, синийских), исключительное значение имеет глауконит, однако появление в нем бурого оттенка делает его непригодным для измерения возраста.

Надо помнить, что только свежие (не подвергнутые изменениям) минералы и породы могут быть использованы в качестве материала для датировки возраста калий-аргоновым методом.

Рубидий-стронциевый метод. У рубидия 2 изотопа (нечетный элемент). Их распространенность (в %): $^{85}_{37}Rb$ – 72,15 – стабильный изотоп и $^{87}_{37}Rb$ – 27,85 – радиоактивный. Природный стронций имеет 4 изотопа. Их распространенность (в %): $^{84}_{38}Sr$ – 0,58, $^{86}_{38}Sr$ – 9,87, $^{88}_{38}Sr$ – 82,52 – количество их не меняется со временем, и $^{87}_{38}Sr$ – 7,03 – радиогенный продукт распада ^{87}Rb. В результате β^--распада ^{87}Rb переходит в ^{87}Sr – образуется изобар: $^{87}_{37}Rb \xrightarrow{\beta^-} {}^{87}_{38}Sr$. Формулы для определения возраста:

$$^{87}Sr = {}^{87}Rb\,(e^{\lambda Rb87t} - 1) \qquad (5)$$

и

$$t = 1/\lambda_{Rb} \cdot {}^{87}Sr/{}^{87}Rb. \qquad (6)$$

Распад рубидия происходит очень медленно, поэтому в минералах, взятых для определения возраста, должно быть много Rb и очень мало или вовсе не должно быть природного стронция, т.е. ^{84}Sr, ^{86}Sr и ^{88}Sr. При выборе минералов необходимо учитывать, что пути рубидия и стронция расходятся к концу магматического процесса и далее рубидий и стронций почти не встречаются в одном минерале. Рубидий не дает своих минералов и, являясь полным геохимическим аналогом калия, следует за ним в виде изоморфной примеси в калийсодержащих минералах, которые и могут быть пригодны для датировки возраста: слюды, амфиболы, калиевые полевые шпаты.

За время существования Земли прирост радиогенного стронция (^{87}Sr) составил 7%. За эталон прироста ^{87}Sr взят природный изотоп ^{86}Sr, что выражается отношением $^{87}Sr/^{86}Sr$ и формулой

$$^{87}Sr/{}^{86}Sr = {}^{87}Rb/{}^{86}Sr\,[\exp(\lambda_{Rb}t) - 1], \qquad (7)$$

где λ – постоянная радиоактивного распада рубидия, основанная на прямых измерениях, равна $1{,}42 \cdot 10^{-11}$ лет, а период полураспада $T = (4{,}88 \pm 0{,}2) \cdot 10^{10}$ лет; по другим данным, λ радиоактивного распада Rb $1{,}39 \cdot 10^{-11}$ лет и $T = 5 \cdot 10^{10}$ лет [7]. Доля первоначального стронция, захваченного минералом в процессе кристаллизации, оценивается измерением отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в сосуществующих неизмененных минералах, не содержащих рубидия (апатит, плазиоклаз и др.).

Зная отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ и $^{87}Rb/^{86}Sr$ в минерале, первоначальное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ и одну из известных констант распада ^{87}Rb, можно решить уравнение (7) относительно возраста t.

За первичное отношение, характеризующее первоначальный стронций земной коры, принято отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в ахондритовых метео-

ритах – 0,698; породы мантийного источника имеют это отношение, равное 0,702 – 0,707; для современного валового состава Земли принято значение, равное 0,7045; породы коровых магм характеризуются более высоким первоначальным отношением – выше 0,707; изотопное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в известняках, где рубидий отсутствует, – от 0,698 до 0,708.

Рубидий-стронциевый метод применим для датировки возраста магматических и метаморфических пород. Для последних наиболее надежны валовые изохроны, показывающие время окончания метаморфизма.

Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ было использовано для решения вопроса о происхождении карбонатитов, связанных с массивами ультраосновных и щелочных пород, и сделан вывод о несомненно эндогенном, подкоровом их происхождении [33].

Re – Os-метод датирования используется для определения возраста рудных месторождений и гранитов, содержащих молибденит (MoS_2). Известно, что рений присутствует в молибдените как обычная изоморфная примесь, тогда как первоначальный Os в минерале отсутствует. Возраст молибденита определяют по формуле с использованием изохрон:

$$(^{187}Os/^{187}Re)_{изм} = \exp(1{,}666 \cdot 10^{-11} t) - 1.$$

Гелиевый метод основан на известном радиоактивном распаде урана и тория. Гелий имеет два стабильных изотопа – ^{3}He и ^{4}He. Последний является, как уже было отмечено, промежуточным продуктом распада U и Th. В современной атмосфере отношение $^{3}He/^{4}He$ постоянно и равно $1{,}4 \cdot 10^{-6}$. Используя отношения $He/^{238}U$, $He/^{235}U$ и $He/^{232}Th$, можно определить возраст по формуле

$$t = He/U + 0{,}20\ Th \cdot 4{,}9 \cdot 10^{10}\ лет.$$

Определения проводятся главным образом по акцессорным минералам, где гелий удерживается более надежно, по сравнению с породообразующими минералами. Используются также самородные металлы: Fe, Cu, Au, Pt и др.

Радиоуглеродный метод. Углерод имеет 3 изотопа: $^{12}_{6}C$ (98,892%), $^{13}_{6}C$ (1·108%) – стабильные изотопы и ^{14}C – радиоактивный. Ранее уже отмечалось, что ^{14}C постоянно возникает в верхних слоях атмосферы под действием космических лучей на стабильный изотоп ^{14}N и снова переходит в ^{14}N при β^--распаде. Радиоактивный изотоп углерода попадает на Землю и смешивается с другими изотопами углерода в воде,

горных породах, растениях, живых организмах и др. Период полураспада ^{14}C – 5730 лет, что позволяет использовать его только для определения возраста *молодых* объектов: горные породы, минералы, уголь, торф, древесина, раковины, кости, бумага, почва, археологические памятники и др.

Метод основан на измерении радиоактивности β-счетчиком в образце, на определении количества ^{14}C в общем углероде. Предполагается, что количество образующегося ^{14}C в атмосфере постоянно сейчас и в прошлом. Однако начиная с XIX столетия концентрация углерода в атмосфере должна была изменяться в связи со сжиганием углеводородного топлива и ядерными взрывами. Изменение отношения $^{14}C/^{12}C$ осложняет определение возраста. Ошибка может быть вызвана также примешиванием молодого углерода к старым объектам.

В настоящее время используются многие космогенные, образующиеся, как и ^{14}C, под действием космических лучей, изотопы, области применения которых очень разнообразны: датирование морских осадков, марганцевых конкреций, ледникового льда, кварца в выходах пород и др. Это ^{26}Al, ^{32}Si, ^{36}Cl, ^{53}Mn, ^{59}Ni, ^{81}Kr [5].

Существуют и другие *первичные* методы абсолютной геохронологии. В основе всех методов лежат следующие положения: 1) радиоактивный распад протекает с определенной постоянной скоростью; 2) известны постоянные радиоактивного распада (λ) и полураспада (T); 3) точно известен изотопный состав рядов распада; 4) известны конечные продукты – стабильные радиогенные изотопы – как сложных изотопных превращений (ряды распада), так и простых (^{40}K, ^{87}Rb и др.); 5) известны виды распада (α, β и др.); 6) известны изотопные соотношения и распространенность радиоактивных и радиогенных изотопов; 7) известны все ныне существующие и существовавшие радиоактивные элементы. В то же время в основе всего должны лежать достоверные геологические наблюдения и точные, корректные аналитические данные.

Изотопная геохимия широко используется при геохимических исследованиях магматических пород. В частности, при определении состава источника плавления (мантийный, коровый), в вопросах смешения магм, коровой контаминации, генезиса гранитных магм и пр., информативными могут быть изотопные отношения: $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{143}Nd/^{144}Nd$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{3}He/^{4}He$ и др. Считается, что отношения изотопов одного и того же элемента не меняются в процессе магматической дифференциации.

При изучении базальтовых магм по изотопным отношениям получен материал, позволяющий анализировать геодинамические процессы.

Вторичные методы определения абсолютного возраста основаны на изучении явлений, обусловленных радиоактивным излучением. При прохождении через твердое или газообразное вещество α-лучи вызывают химические изменения. Так, в некоторых минералах (слюды, полевые шпаты и др.) под микроскопом наблюдаются окрашенные в коричневый, красный, розовый цвета ореолы, кольца (плеохроичные дворики) вокруг микроскопических включений акцессорных минералов, содержащих радиоактивные изотопы. По длине α-треков, их плотности, ширине кольца можно установить возраст минерала или время воздействия α-лучей на минерал.

Кислородно-урановый вторичный метод основан на определении степени окисленности U^{4+} в комплексном анионе $U^{4+}O_2$. При распаде U^{4+} освобождается кислород, который окисляет U^{4+} до U^{6+} и образующийся при распаде Pb; $U^{4+}O_2 \rightarrow U^{6+}O_3 + PbO$. По степени окисленности урана может быть определен возраст: чем больше в руде U^{6+}, тем древнее возраст.

Существуют и другие вторичные методы определения возраста минералов: термолюминесцентный, дисперсии двупреломления и др.

5.4. Стабильные изотопы в геологии

Изотопы различаются только строением ядра, а электронная оболочка изотопов одного и того же элемента остается одинаковой. На первых порах изучения изотопов считалось, что разделение стабильных изотопов химическим путем невозможно. Однако потом было установлено, что при геохимических процессах разделение изотопов происходит, хотя и ограничено определенным кругом процессов.

Разделение или *фракционирование* стабильных изотопов при различных физико-химических и биогеохимических процессах вызваны различиями в их массах. Эти различия очень малы и снижаются по мере роста массы изотопов, но у легких элементов они все-таки достаточны, чтобы вызвать разделение в природных (и лабораторных) условиях. Массы определяют физические свойства атомов и молекул: энергию активации, энергию и частоту колебаний атомов, момент инерции и др., определяют их термодинамические и кинетические свойства, а следовательно, поведение атомов и молекул в ходе химических реакций.

Фракционирование легких стабильных изотопов вызывается внешними процессами, зависит от них и носит обратимый характер, в отличие от необратимых радиоактивных процессов, зависимых только от атомно-ядерных (внутренних) превращений.

Известны следующие процессы, вызывающие фракционирование легких стабильных изотопов:

I. Физико-химические процессы

1. *Реакции изотопного обмена при подвижных равновесных процессах.* Можно рассчитать константу равновесия, которая определяется законом действующих масс:

$$K = \frac{N_1}{N_2} \Big/ \frac{n_1}{n_2} \simeq L,$$

где N_1 и N_2 – относительные количества легкого и тяжелого изотопов в одном соединении; n_1 и n_2 – числа таких же изотопов в другом соединении; K – константа равновесия и L – *коэффициент разделения* (фракционирования), обычно близок к 1. Константа химического равновесия – это отношение изотопов какого-то элемента в одном соединении, деленное на отношение изотопов того же элемента в другом соединении.

$$\underset{\text{газ}}{{}^{13}CO_2} + \underset{\text{раствор}}{H{}^{12}CO_3} \leftrightarrow \underset{\text{раствор}}{H{}^{13}CO_3} + \underset{\text{газ}}{{}^{12}CO_2}$$

– простая реакция изотопного обмена, а константа равновесия (K) и коэффициент разделения (L) запишутся так:

$$K = \frac{[H{}^{13}CO_3]\cdot[{}^{12}CO_2]}{[H{}^{12}CO_3]\cdot[{}^{13}CO_2]} = \frac{[H{}^{13}CO_3]}{[H{}^{12}CO_3]} \Big/ \frac{[{}^{13}CO_2]}{[{}^{12}CO_2]} \simeq L$$

Численная величина L не равна K, однако в изотопных исследованиях измеряются отношения изотопов, а не концентрация их. Для большинства изотопных обменов L и K связаны соотношением $L = K\cdot 1/n$ и только в случае $n = 1$ уравнения для показателя фракционирования (L) и константы равновесия (K) аналогичны: n – максимальное число способных к замещению изотопов.

2. *Абсорбция и катионный обмен* приводят к избирательному накоплению изотопов, к их разделению. Так, цеолиты захватывают (сорбируют) легкие изотопы Li и тяжелые – калия из растворов, проходящих через цеолиты. Избирательная сорбция характерна и для глинистых пород.

Катионный обмен происходит между минералами и водными растворами, что тоже приводит к разделению изотопов.

3. *Диффузия газов и жидкостей* через пористые массы. Так, легкие изотопы проникают быстрее и на бóльшие расстояния, тогда как тяжелые диффундируют медленнее и отстают от легких изотопов. Этот процесс используется в лабораторных условиях для разделения легких изотопов O, C, N, Cl и др. Впервые таким путем был получен ^{235}U для первой атомной бомбы. Разделение изотопов с участием газовой фазы эффективно и непрерывно происходит в природных условиях (фракционная дистилляция).

II. Биогенные процессы: фотосинтез, жизнедеятельность организмов (в частности, бактерий) и др.

Легкие изотопы в настоящее время широко используются для решения целого ряда геологических задач, что можно продемонстрировать на примерах изотопов C, O, S, H.

Изотопы углерода. Как уже отмечалось, углерод имеет 3 изотопа: $^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$ – стабильные изотопы и ^{14}C – радиоактивный. ^{12}C – абсолютно преобладающий (четный, легкий изотоп) – 98,89 %, ^{13}C – 1,11 % и ^{14}C имеет незначительную распространенность. Соотношение распространенностей $^{12}C/^{13}C$ в природных объектах варьирует от 88,0 до 94. Однако для сравнения значений изотопного состава удобнее пользоваться соотношением $^{13}C/^{12}C$, т.е. относительным приростом тяжелого изотопа. За стандарт принято отношение $^{13}C/^{12}C$ углерода карбоната кальция (белемнит из меловых отложений Южной Каролины) – PDB. Отклонение от стандарта обозначается величиной δ (дельта), которая измеряется в промиллях ‰ (десятая часть процента). Так, $\delta^{13}C$ избыточная по отношению к стандарту обозначается знаком «+», а дефицитная – знаком «–». Прирост тяжелого изотопа ^{13}C вычисляется по формуле

$$\delta^{13}C = \left\{ \frac{(^{13}C/^{12}C)_{обр}}{(^{13}C/^{12}C)_{станд}} - 1 \right\} \cdot 10^3‰ ,$$

где $(^{13}C/^{12}C)_{обр}$ – отношение изотопов в образце и $(^{13}C/^{12}C)_{станд}$ – отношение тех же изотопов в стандарте.

Весовой кларк C в земной коре небольшой – 0,35, атомный – 0,51, однако соединения углерода являются основой жизни на Земле, а неорганические его соединения широко распространены в природе: окисленная форма – CO_2, карбонаты, бикарбонаты; восстановленная – метан, органический углерод и самородная форма – графит, алмаз.

Как происходит фракционирование (разделение) изотопов углерода?

Однонаправленные химические реакции и равновесные процессы приводят к разделению изотопов. Так, реакции изотопного обмена происходят в морской воде между атмосферной углекислотой и углекислотой моря:

$$\underset{\text{газ}}{{}^{13}CO_2} + \underset{\text{раствор}}{[H^{12}CO_3]^-} \leftrightarrow \underset{\text{газ}}{{}^{12}CO_2} + \underset{\text{раствор}}{[H^{13}CO_3]^-}$$

Таким образом, бикарбонатные анионы морской воды обогащены ^{13}C и морские осадки, состоящие из органического вещества (раковины, скелеты) отличаются более тяжелым углеродом, чем углерод из неморских осадков.

При микробиологическом фракционировании в продуктах жизнедеятельности организмов накапливается легкий изотоп углерода ^{12}C (уголь, торф, нефть, метан).

Распределение изотопов С между различными объектами приведено на рис. 12. Интересно, что породы и минералы мантийного происхождения имеют разные уровни содержания изотопов С. Так, значение $\delta^{13}C$ карбонатитов, алмаза, графита из кимберлитов, углекислоты возгонов колеблется в пределах от –6‰ до –8‰, как и углерод углистых хондритов, а углерод гипербазитов имеет $\delta^{13}C$ – 22 ‰, как и углерод железных

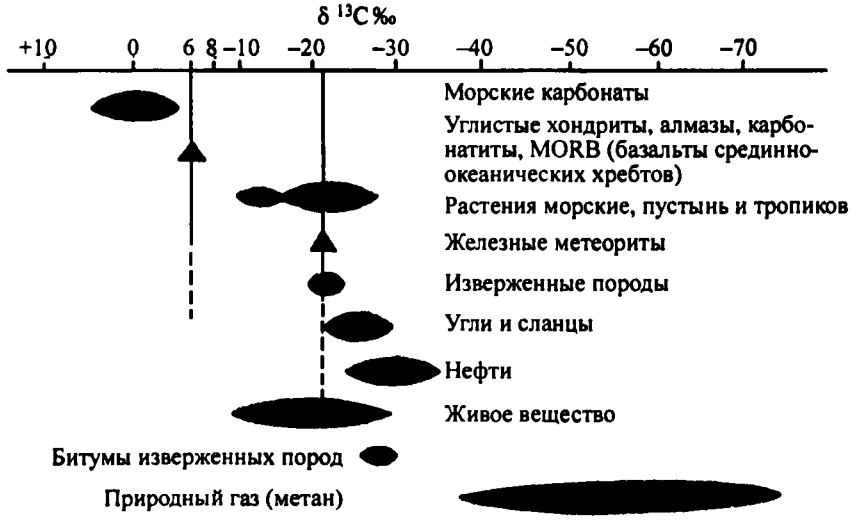


Рис. 12. Распределение изотопов С между земными объектами и метеоритами

метеоритов (рис. 12). Такие расхождения позволили Э.М. Галимову утверждать, что природа углерода Земли при первичной аггломерации хондритового материала была двоякой, т.е. первоначально было два источника углерода. Однако А.В. Трофимов считает, что первичным углеродом Земли был легкий углерод с $\delta^{13}C = -22‰$, при фракционировании которого появился углерод с другими значениями $\delta^{13}C$.

Известно, что углерод – элемент с переменной валентностью: C, CO – CO_2 (2- и 4-валентный соответственно). В процессе реакций изотопного обмена наблюдается утяжеление углерода в его соединениях с повышением валентности. Так, углерод известняков хемогенного происхождения самый тяжелый. Отмечено также, что фракционирование (разделение) изотопов C интенсивнее протекает при низких температурах, т.е. углерод осадочных известняков более богат тяжелым изотопом, чем углерод соединений другого генезиса.

Изотопы серы. Это четный элемент типа 4q, весовой кларк – 0,10%, атомный = 0,05%. Сера имеет такие изотопы: ^{32}S (95,018%) абсолютно преобладающий, ^{34}S (4,215%), ^{33}S (0,750%), ^{36}S (0,017%). За стандарт принято отношение $^{32}S/^{34}S = 22,22$ и $^{34}S/^{32}S = 0,0450045$ в сере троилита из метеорита Каньон Диаболо. Прирост тяжелого изотопа серы определяется по формуле

$$\delta^{34}S = \left\{ \frac{(^{34}S/^{32}S)_{обр}}{(^{34}S/^{32}S)_{станд}} - 1 \right\} \cdot 10^3‰,$$

$\delta^{34}S$ со знаком «+» показывает на обогащение ^{34}S или утяжеление и со знаком «–» – дефицит ^{34}S и увеличение содержания легкого изотопа ^{32}S.

Эффективное фракционирование серы отмечается при окислительно-восстановительных процессах, которые могут проходить как при участии живых организмов (биогенное разделение), так и неорганическим путем:

$$H_2{}^{34}S + [^{32}SO_4]^{2-} \underset{восст.}{\overset{окисл.}{\rightleftarrows}} H_2{}^{32}S + [^{34}SO_4]^{2-}$$

Наиболее эффективно реакция проходит при температуре 30 °C и при pH = 6,3 – 8,6 с участием бактерий.

Сера в природе выступает в нескольких валентных состояниях: S^0 – нулевая валентность самородной серы, S^{2-} – в сульфидах, сульфосолях и сероводороде, S^{4+} – (SO_2) – в вулканических эманациях и S^{6+} – $(SO_4)^{2-}$ – в сульфатах. Количество изотопа ^{34}S увеличивается в этом ряду впра-

во и максимальной концентрации достигает в сульфатной сере, где связь серы с кислородом более сильная: сера сильнее связана в окислительных продуктах, чем в восстановительных [2]. Распределение изотопов между различными объектами показано на рис. 13.

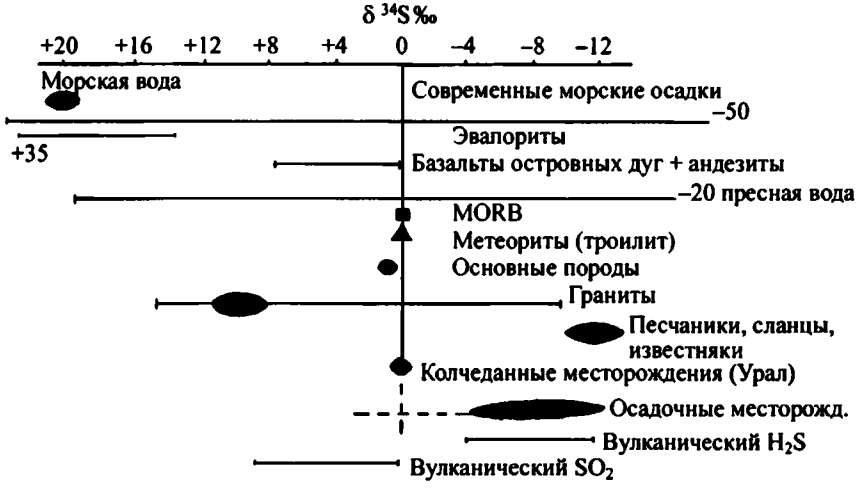


Рис. 13. Распределение изотопов S между различными объектами (сводная таблица)

Считается, что первоначально сера по изотопному составу была близка к *сере метеоритов,* и такой же изотопный состав наблюдается сейчас в породах и минералах мантийного происхождения (ультраосновные – основные породы, вулканические эманации). Это *мантийный* источник со значениями δ ^{34}S от 0 до 3‰. Сера морской воды имеет положительное значение δ ^{34}S (+20‰). Это *второй*, отличающийся по изотопному составу, источник. Наконец, резко различная по изотопному составу *осадочная* восстановленная сера, имеющая отрицательные значения δ ^{34}S, – *третий* источник «в зависимости от того, с какого уровня, за счет какой серы шло бактериальное восстановление и формирование сульфидов (серы сульфатов погребенных вод океанического происхождения, серы погребенных органогенных отложений), возникала и соответствующая группа месторождений с тяжелой или легкой серой» [10].

Частичное разделение серы отмечено и при образовании сульфидов. Так, в паре минералов, образованных при 200 °С, разность (Δ) между

приростом тяжелой серы ($\delta\ ^{34}S$) одного и другого минерала равна 2; при температуре 350 °С различия в изотопном составе серы этой пары минералов составляют 1. Отмечено также утяжеление серы от сфалерита и галенита к халькопириту и пириту.

На разделение изотопов серы влияет и температура: при понижении температуры фракционирование становится более эффективным.

Изотопы кислорода. Кислород – самый распространенный элемент в земной коре. У кислорода практически три изотопа: ^{16}O (распространенность 99,763%), ^{17}O (0,0375%) и ^{18}O (0,1995%). Резко преобладает изотоп $^{16}_{8}O$ – дважды магический. В низкотемпературных измерениях используется стандарт PDB (белемнит меловых отложений Ю. Каролины). В остальных случаях – стандарт SMOW (средний состав морской воды). На практике пользуются отношением $^{18}O/^{16}O$ и величиной, характеризующей отклонение от стандарта – δ‰ (δ стандарта равна нулю):

$$\delta^{18}O = \left\{ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{мин}}{(^{18}O/^{16}O)_{ст}} - 1 \right\} \cdot 10^3‰$$

В качестве мантийного стандарта (хондриты, ультраосновные породы) принято значение 5.7.

Разделение изотопов кислорода является следствием обменных реакций изотопного равновесия. Вариации состава ($\delta^{18}O$) в породах, минералах, воде, парах воды определяются главным образом температурой. Изотопный сдвиг более эффективно проходит при низких температурах. Подчиненное значение в разделении изотопов кислорода имеют биогенные факторы.

Распределение изотопов кислорода между различными объектами показано на рис. 14.

Основные реакции в природе, приводящие к изотопным сдвигам кислорода:

Обмен в море

$$\underset{\text{газ}}{C^{18}O_2 + {}^{16}O_2} \rightarrow \underset{\text{атмосферные пары воды}}{C^{16}O^2 + {}^{18}O_2}; \quad (8)$$

$$2H_2{}^{18}O + (C^{16}O_2)^{-2} \leftrightarrow 2H_2{}^{16}O + (C^{18}O_2)^{-2}; \quad (9)$$

$$\underset{\text{морская вода}}{H_2{}^{18}O} + \underset{\text{карбонат-ион в растворе}}{1/3\ (C^{16}O_3)^{-2}} \leftrightarrow H_2{}^{16}O + 1/3\ (C^{18}O_3)^{-2}. \quad (10)$$

Первая реакция показывает, что происходит утяжеление кислорода атмосферы, за счет тяжелого кислорода воды, поступающей из глубин

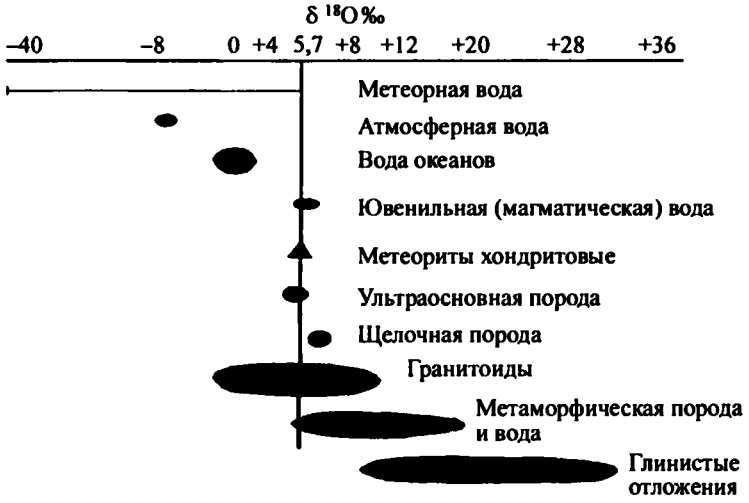


Рис. 14. Распределение изотопов кислорода между различными объектами (сводная таблица)

земли (ювениальная вода). Изотопный состав кислорода природных вод находится в изотопном равновесии с атмосферной углекислотой (CO_2), но не находится в равновесии с кислородом атмосферы. Тяжелый кислород, поступающий из глубоких слоев Земли, освобождается в гидросфере и атмосфере и накапливается в углекислоте (реакция 10) или кремнеземе – скелетах живых организмов, а затем – в осадочных породах. Последняя реакция равновесия зависит от температуры, которая была при отложении карбоната, и константа равновесия (фракционирования) находится в обратной зависимости от температуры:

$$L = \frac{(^{18}O/^{16}O)CO_2}{(^{18}O/^{16}O)H_2O}$$

Это послужило основой для палеотермометрии и разработки Г. Юри палеотемпературного метода. При жизни организмов кислород находится в равновесии с кислородом воды, но после отмирания организма обмен прекращается. Допускается, что изотопный состав кислорода океана за последние 500 млн лет остается неизменным, содержание $\delta^{18}O$ в скелетах различных организмов является функцией температуры древнего моря, в котором они существовали.

Установлено, что первичный состав кислорода был таким же, как и изотопный состав кислорода метеоритов, такой же состав кислорода имеют ультраосновные породы и ювенильная (глубинная) вода (рис. 14). Дифференциация кислорода происходила в результате испарения легкого изотопа ^{16}O с поверхности океана и накопления тяжелого кислорода осадочными породами; «облегченный кислород вод океана явился следствием мощных поверхностных процессов на Земле» [10].

Как уже было отмечено, с повышением температуры эффект разделения изотопов снижается, т.е. чем выше температура, тем меньше различие в изотопном составе продуктов реакции. Так, в ультраосновных породах величина $\delta\ ^{18}O$ низкая, тогда как граниты дают наибольший диапазон кислородно-изотопных отношений, который выражается в увеличении содержания тяжелого изотопа ^{18}O. Для кварца К. Ранкама [56] показал, что в ряду гранит – кварц пегматитов – жильный кварц (от высоко- к низкотемпературному) возрастает содержание тяжелого кислорода. То же и для карбонатов: Р.В. Тейс отмечает увеличение содержания изотопа ^{18}O от высокотемпературного (свыше 300 °С) к низкотемпературному кальциту (в сталактитах, осадочных известняках).

Изотопы водорода. Весовой кларк водорода – 1%, атомный – 16%. Водород – составная часть самого распространенного вещества на Земле – воды и самый распространенный элемент космоса. У водорода три изотопа: $^{1}_{1}H$ – протий (99,98%), $^{2}_{1}H$ – дейтерий D (0,0156%) – стабильные изотопы и $^{3}_{1}H$ – тритий T (очень малые количества) β-радиоактивный с периодом полураспада 12,26 года; открыт в 1934 г. английскими учеными Э. Резерфордом, М.Л. Олифантом и П. Хартеком. *Тритий* в ничтожных количествах образуется в атмосфере под действием космических нейтронов на N ($^{14}N + n \rightarrow\ ^{12}C + T$), в недрах Солнца, в лабораториях ядерных исследований. В результате β-распада тритий переходит в радиогенный изотоп – изобар гелия ^{3}He. Соединяясь с кислородом воздуха, тритий образует сверхтяжелую воду, которая в составе дождя поступает на Землю. Содержание трития в дождевой воде составляет 1 часть на 10^{18} частей легкого водорода – протия. По данным А.И. Перельмана [51], «общее содержание трития на Земле до 1954 г. составляло лишь 12 кг, но к 1958 г. в связи с ядерными взрывами оно удвоилось». Несмотря на свой очень низкий кларк (в атмосфере $4 \cdot 10^{-15}$ % и в атмосферных осадках ~ $3 \cdot 10^{-18}$ %), тритий нашел применение в физике (для термоядерных реакций), гидрогеологии, а также как изотопный индикатор (в медицине, быту).

Тритий является термоядерным горючим: при синтезе ядер He из ядер T и D термоядерные реакции идут с выделением энергии. В лабораторных условиях используется для получения быстрых нейтронов. Зная содержание T в природных водах, устанавливается скорость и глубина проникновения атмосферных осадков в земную кору, а также источник воды дождей – континентальный или океанический. По содержанию трития в продуктах (винах и др.) можно определить время их изготовления и др.

Дейтерий – тяжелый изотоп водорода, страшнейший яд для всего живого. Открыт в 1932 г. Г. Юри. В соединении с кислородом образует тяжелую воду, свойства которой отличаются от обыкновенной воды:

Свойства	H_2O	D_2O
Молекулярный вес	18	20
Температура замерзания, °C	0	3,82
Температура кипения, °C	100	101,4
Температура максимальной плотности, °C	4	11,6
Теплота испарения, кал/г	597	556
Плотность, г/см^3	1	1,11

В тяжелой воде не прорастают семена, гибнут растения, рыбы и животные, но она отличный замедлитель нейтронов.

Практически обыкновенная вода состоит из следующих типов молекул:

$H_2{}^{16}O$	$HD^{16}O$	$HT^{16}O$	$D_2{}^{16}O$	$DT^{16}O$	$T_2{}^{16}O$
$H_2{}^{17}O$	$HD^{17}O$	$HT^{17}O$	$D_2{}^{17}O$	$DT^{17}O$	$T_2{}^{17}O$
$H_2{}^{18}O$	$HD^{18}O$	$HT^{18}O$	$D_2{}^{18}O$	$DT^{18}O$	$T_2{}^{18}O$

На долю $H_2{}^{16}O$ приходится 99,73 %, т.е. вода состоит главным образом из молекул $H_2{}^{16}O$; количество $T_2{}^{16}O$ очень мало: в стакане воды несколько тысяч молекул; 1 атом дейтерия приходится на 5500 атомов протия. Кроме воды, водород находится в природе в виде OH^-, H_2 и углеводородов.

Дейтерий используется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Смесь дейтерия, трития, лития – взрывчатое вещество в водородной бомбе. Дейтерий необходим при осуществлении управляемых термоядерных реакций.

Большие различия в массах протия (^1H) и дейтерия (D) приводят к быстрому разделению их в природных водах, особенно при испарении. Так, поверхностные и дождевые воды более богаты D, чем глубинные;

дождевые и снеговые воды, образованные при конденсации паров, обогащены ^{1}H и относительно обеднены D. Вода буровых скважин нефтяных месторождений и морская вода содержат одинаковое количество D. В пресных водах D меньше, чем в водороде атмосферы, где протий, по-видимому, диссипирует в мировое пространство.

Как отмечает В.Ф. Барабанов, «по мере движения воздушных масс к полюсам и их охлаждения каждый новый дождь будет содержать ^{18}O и D меньше, чем предыдущий».

Изотопный состав водорода в твердом веществе литосферы (в породах, минералах), способы его формирования, источники еще недостаточно изучены. Естественно предположить, что в глубинах Земли (магма, высокотемпературные гидротермы, очаги вулканизма) водород может освобождаться в результате химических реакций. А.В. Щербина приводит такую реакцию: $3FeO + H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + H_2$; и еще $3FeSiO_3 + H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + 3SiO_2 + H_2$. Кроме воды, водород в природных условиях присутствует в виде OH^-, H_2 и углеводородов. В нефтеносных районах, при термокаталитическом разложении органических веществ также возможно образование свободного водорода. Реакции радиолиза, которые возможны под влиянием радиации, также приводят к образованию свободного водорода: $H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2$.

Расчет изотопных отношений проводится так же, как и для предыдущих протонов, как стандарт используется состав морской воды SMOW.

Основные особенности поведения изотопов легких элементов

1. Абсолютно преобладают четные легкие изотопы ($^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{32}_{16}S$).

2. Разделение (фракционирование) осуществляется неорганическим путем (в основном, реакции изотопного обмена при подвижных равновесных процессах; испарение и др.) и биогенным (в процессе фотосинтеза, реакций окисления-восстановления).

3. Фракционирование зависит от внешних условий: от температуры (для O, C, S, H), изменения Eh среды (для S).

4. Фракционирование усиливается при низких температурах.

5. В соединениях элементов с переменной валентностью по мере роста последней увеличивается содержание тяжелого изотопа (C – в карбонатах, S – в сульфатах).

6. В продуктах неорганического обмена накапливаются тяжелые изотопы, а биогенного – легкие (уголь, торф, битумы и др.).

7. Содержания изотопов в различных соединениях оцениваются величиной отношения более тяжелого к более легкому ($^{18}O/^{16}O$ и др.), а изотопное отношение характеризуется величиной δ (в промиллях – тысячных частях числа, ‰), т.е. отклонением от стандарта или приростом тяжелого изотопа.

Области применения стабильных изотопов легких элементов

- Определение палеотемператур водных бассейнов, в которых жили организмы, – палеотемпературный метод Г. Юри. Как отмечает А.Х. Браунлоу, метод широко используется, особенно в применении к мезозойским и кайнозойским ископаемым остаткам.

- Возможно определение температур гидротермальных растворов и флюидов в интервале 200 – 700 °С по содержанию ^{18}O в системе кальцит – вода, кварц – вода, мусковит – вода. С понижением температуры *увеличивается* содержание тяжелого кислорода ^{18}O (и тяжелого углерода).

- Малый разброс значения $\delta^{18}O$ указывает на одинаковые условия образования магматических пород и источник.

- Изотопы углерода могут быть использованы для различия морских и неморских органогенных и хемогенных отложений (см. рис. 12). Установление генезиса графита, карбонатитов; температуры образования гидротермальных карбонатов, а также определения источника углеродсодержащих флюидов.

- Изотопные соотношения серы могут быть использованы при решении таких задач: определение источника серы (мантийный, коровый) в сульфидах и сульфатах; температуры образования сульфидов.

- По значению $\delta^{34}S$ можно определить район происхождения нефти. Так, для нефтей Иракской провинции $\delta^{34}S = -5{,}5$‰, а для Уральской +4,8‰.

- Перспективным представляется изучение по изотопному составу метасоматических и метаморфических процессов, стадийности рудообразования, газово-жидких включений, механизма химических реакций минералообразования и др.

Однако, как заметил А.П. Виноградов, еще нет законченной теории в этом направлении, хотя основные закономерности обозначены.

ТЕМА 6

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимическое направление в геохимии наметилось в 20-е годы XX века и связано с именем В.М. Гольдшмидта. Большой вклад в учение о кристаллохимии внесли работы Н.В. Белова и Г.Б. Бокия – основоположников и создателей советской структурной школы и их учеников. Кристаллохимия связывает кристаллическую структуру (строение кристалла) и его химический состав, объясняет устойчивость тех или иных кристаллических конструкций. Изменение состава влияет на изменение кристаллических построек, а эта взаимосвязь обусловлена изменениями условий образования соединений. Кристаллохимия дает ключ к расшифровке природных процессов.

Атомы химических элементов в природе находятся в постоянном взаимодействии, а различные соединения, кристаллические постройки зависят, в основном, от строения электронных оболочек. Взаимодействия атомов вызваны стремлением их к устойчивому состоянию, к минимуму энергии, которое осуществляется заполнением электронами всех соответствующих уровней и подуровней. Резко выраженным минимумом энергии обладают инертные газы: они не отдают и не принимают электронов, образуют замкнутые группы из 8, 18 и т.д. электронов.

В настоящее время в кристаллохимии наметились три направления, объясняющие строение (конституцию), структуру минералов и вытекающие отсюда характеристики основных параметров – радиусы, координационные числа, энергетические величины (энергия решетки, ионный потенциал, электроотрицательность и др.).

1. *Классическая* кристаллохимия основывается на идеях В.М. Гольдшмидта, Н.В. Белова, Л. Полинга и др.: структура любого минерала представляется как система с *крупными анионами* (–) и *мелкими катионами* (+) с виде шаров, расположенных по принципу плотнейшей упаковки.

2. На основании квантово-механических орбитальных (ковалентных) радиусов атомов (В.И. Лебедев и др.) сделаны выводы, что кристаллическая структура минералов слагается из *крупных металлических катионов* и *мелких неметаллических анионов*.

3. *Остовно-электронная* (электридная) модель: структура минералов состоит из положительно заряженных *атомов-остовов металлов* и *неметаллов* и связывающих их *валентных электронов*, придающих минералу электронно-нейтральное состояние [27].

Ниже излагаются основные характеристики структур минералов с позиции классической кристаллохимии и новых остовно-электронных теоретических представлений, увязывающих два предыдущих подхода.

6.1. Радиусы атомов и ионов

Согласно всем существующим представлениям, кристаллическая решетка состоит из атомов или ионов в виде идеальных шаров, расположенных в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Электронно-нейтральное состояние атомов реализуется равенством сил притяжения и отталкивания катионов и анионов в плотнейшей упаковке или, по другой модели, положительно заряженных остовов (катионов и анионов) и связывающих их валентных электронов (электридов). Расстояние, на которое центр сферы одного атома (шара) может приблизиться к поверхности сферы соседа, или *половина расстояния между атомами одного и того же элемента называется атомным радиусом*. Его можно назвать также *ковалентным радиусом*. Такое же определение можно дать и *ионному* радиусу, однако он имеет более сложный характер и зависит от взаимодействия ионов, типа связи и др. С помощью рефрактометрических исследований И.В. Вазештерном в 1923 г. были получены размеры радиусов F^- = 1,33Å (1 Å = 10^{-8} см) и O^{2-} = 1,32 Å, что позволило вычислить размеры других ионов и определить некоторые закономерности. В 1926 г. В.М. Гольдшмидт дал систему ионных радиусов. Он считал размеры атомов основными характеристиками, *универсальными величинами* в геохимии. Аналогичные работы позже были проведены Л. Полингом (1927 г.), В. Захариасеном (1931, 1954), Л. Аренсом (1952), Н. Беловым и Г. Бокий (1952 г.), А.С. Поваренных (1955) и др., однако все предложенные системы ионных и атомных радиусов близки и мало чем отличаются от системы В.М. Гольдшмидта [13].

Радиусы, измеренные в Å, называются *эффективными*, а вычисленные – *истинными*, лишенными влияния побочных факторов.

На основе квантовой механики были рассчитаны *орбитальные* радиусы, т.е. расстояния от ядра атома до максимума электронной плотности определенной электронной орбиты. Так как у атомов, согласно квантовой механики, нет четких границ, то радиус определяется расстоянием от центра атома до соответствующей граничной поверхности, заключающей почти 95% электронной плотности.

Наибольшее значение в геохимии придается ионным радиусам, так как ионы определяют важнейшие геохимические особенности систем (коры выветривания, гидросферы, земной коры, зоны окисления и др.). Однако, как отмечает А.С. Марфунин [42], «ионы в каждом соединении приобретают специфические особенности в зависимости от типа, числа и расположения окружающих ионов. Это исключает представление о радиусах ионов как о константе. Нет размеров ионов вообще, есть размеры их относительно того или иного иона. Это понятие, которое определяется всегда для пары ионов». Атомы в «чистом виде» применимы только в лабораторных условиях, в химии, а в природе кристаллические постройки зависят от физико-химических, термодинамических условий, которые и определяют наиболее энергетически выгодные структуры минералов, т.е. обстановка «регулирует поведение атомов». Взаимодействие каждого электрона с другими электронами зависит от мгновенной конфигурации всех электронов.

Учитывая строение электронной оболочки атомов с позиции классической кристаллохимии, можно наметить ряд общих закономерностей в изменении радиусов атомов и ионов.

- Атомные радиусы в периодах уменьшаются слева направо до VII группы. Радиусы ионов тоже уменьшаются слева направо до VI группы, когда элементы ведут себя как катионы, а в VI и VII группах – как анионы. Уменьшение радиуса катионов связано с увеличением заряда ядра и силы притяжения на то же самое число электронных оболочек, а увеличение радиусов в VI и VII группах – с добавлением электронов (рис. 15).

- У элементов, которые могут выступать в соединениях и как катионы, и как анионы, существует такая зависимость: $R_к < R_{ат} < R_а$; Пример: $R_s^{-2} = 1{,}74$Å, $R_s^0 = 0{,}91$Å, $R_s^{6+} = 0{,}34$Å (к – катион, ат – атом, а – анион, s – сера).

- В рядах или группах радиусы атомов и ионов растут, что связано с добавлением электронных оболочек к каждому нижестоящему элементу.

Пример:

R_i в Å (ионый радиус)
- $Li^+ = 0,78$
- $Na^+ = 0,98$
- $K^+ = 1,33$
- $Rb^+ = 1,49$
- $Cs^+ = 1,65$

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1																H 0,046	He 0,122
2	Li 0,155	Be 0,113										B 0,091	C 0,077	N 0,071	O	F	Ne 0,160
3	Na 0,189	Mg 0,160										Al 0,143	Si 0,134	P 0,13	S	Cl	Ar 0,192
4	K 0,236	Ca 0,197	Sc 0,164	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126	Co 0,125	Ni 0,124	Cu 0,128	Zn 0,139	Ga 0,139	Ge 0,139	As 0,148	Se 0,16	Br	Kr 0,198
5	Rb 0,248	Sr 0,215	Y 0,181	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc 0,136	Ru 0,134	Rh 0,134	Pd 0,137	Ag 0,144	Cd 0,156	In 0,166	Sn 0,158	Sb 0,161	Te 0,17	I	Xe 0,218
6	Cs 0,268	Ba 0,221	La 0,187	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Os 0,135	Ir 0,135	Pt 0,138	Au 0,144	Hg 0,160	Tl 0,171	Pb 0,175	Bi 0,182	Po	At	Rn
7	Fr 0,280	Ra 0,235	Ac 0,203															

Ce 0,183	Pr 0,182	Nd 0,182	Pm	Sm 0,181	Eu 0,202	Gd 0,179	Tb 0,177	Dy 0,177	Ho 0,176	Er 0,175	Tu 0,174	Yb 0,193	Lu 0,174
Th 0,180	Pa 0,162	U 0,153	Np 0,150	Pu 0,162	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv		

Рис. 15. Атомные радиусы, нм (по Г.Б. Бокию) [16]

- Размеры атомных радиусов изменяются в пределах от 0,46 Å у водорода до 2,68 у Cs, а ионные радиусы – от 0,15 Å у азота до 2,20 Å у йода. Это, по А.Е. Ферсману, – элементы с крайними радиусами, т.е. меньше 0,65 Å («мелкие») и больше 1,40 Å (крупные), которые с трудом находят для себя устойчивые решетки и часто оказываются «не удел» в ходе кристаллизации, накапливаются в остаточных расплавах, переходят в растворы, газовые смеси. «Очень резкие отклонения R_i от средних величин (0,65 и 1,40 Å) совпадают с дефицитностью, рассеянностью, низким кларком соответствующих элементов».

- В подгруппах лантаноидов и актиноидов отмечается закономерное плавное *уменьшение* ионного радиуса от лантана (1,04 Å) до лютеция (0,80 Å) и от актиния (1,11 Å) до америция (1,00 Å). Это явление получило название «лантаноидное сжатие», вызванное добавлением элек-

тронов на внутренний третий слой (оболочку). Увеличение заряда ядра приводит к увеличению притяжения внешних электронов и уменьшению ионного радиуса. В группе самих лантаноидов все элементы имеют близкие радиусы и стремятся к совместному нахождению в природе. Более значительные уменьшения радиусов наблюдаются у элементов 5 и 6 периодов середины таблицы, вызванные добавлением 10 *d*-электронов (5 период) и 14 электронов лантаноидных элементов к внутренним оболочкам. Это уменьшение радиусов настолько велико, что оно перекрывает то возрастание, которое происходит в результате добавления электронной оболочки у элементов 6 периода. Так образуются пары элементов 5-го и 6-го периодов, у которых радиусы атомные и ионные одинаковы: Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W, Cd – Hg, Ag – Au, что обусловливает их совместное нахождение в геохимических процессах [2].

- Близость ионных радиусов наблюдается также по диагонали в периодической системе слева сверху направо вниз. Эту особенность отметил А.Е. Ферсман и назвал ее «*законом диагональных рядов*». Закон объясняет сходное поведение этих элементов в природе.

- Максимальные или минимальные (экстремальные) радиусы в сочетании также с экстремальными позициями потенциала ионизации и электросродства позволяют выявить окислительные состояния химических элементов [41].

✓ - На размеры радиусов влияют такие факторы: температура (с увеличением температуры радиус иона увеличивается), давление (с повышением давления радиус уменьшается), координационное число (при переходе от большего числа координации к меньшему радиус сокращается), валентность (увеличение зарядности приводит к уменьшению радиуса иона: Fe^{3+} – R_i 067; Fe_2^{2+} 0,83.

Все вышеизложенное о размерах атомов и ионов основано на данных измерения радиусов F^- и O^{2-}, равных соответственно 1,33 и 1,32 Å, которые и легли в основу построения системы ионных радиусов В.М. Гольдшмидтом. В 1920 г. В.Л. Брегг дал первую сводку ионных радиусов, согласно которой катионы намного больше анионов. Эту концепцию Брегга повторил В.И. Лебедев в 1969 г., который исходил из результатов квантово-механических расчетов атомов и ионов в изолированном состоянии и, как отмечает А.И. Тугаринов, пришел к выводу, что Брегг был ближе к истине: металлические атомы и катионы действительно крупнее, чем неметаллические. Он предложил новую систему размеров атомов и ионов, которые определяются максимумами ради-

альных электронных плотностей в основном или возбужденном состоянии и не зависят от характера химической связи. Ионно-атомные радиусы (по В.И. Лебедеву) – это расстояние от ядра до того подуровня, электроны которого принимают участие в соединении, т.е. радиусы не являются неизменными. А.И. Тугаринов отмечает далее, что концепция В.И. Лебедева «поставила под сомнение существующую теорию плотнейшей упаковки вещества, представление о преобладающей роли анионов в сложении вещества и, в частности, о роли кислорода как определяющем объем земной коры».

Однако эти представления пока не получили должного осмысления и в дальнейшем мы будем придерживаться представлений В.М. Гольдшмидта и Л. Аренса о размерах радиусов ионов.

6.2. Потенциал ионизации

Атомы, близко расположенные, могут обмениваться электронами. Во взаимодействие вступают прежде всего наружные электроны, которые легче вывести из сферы действия ядра – это *валентные* электроны, теряя которые ядро остается стабильным, сохраняется индивидуальность элемента.

Мерой прочности связи электрона с ядром является энергетическая величина – потенциал ионизации (J). Это минимальное напряжение поля в электроновольтах, при котором происходит отрыв от нейтрального атома его наружного электрона, т.е. это та энергия, которую нужно затратить, чтобы оторвать электрон и вывести его из поля действия ядра или *энергия, с которой атом удерживает свои электроны*. Отдавая валентные электроны, атом переходит в положительно заряженный ион (Na^+, K^+, Ca^{2+} ...) – катион. Если атом принимает электроны и достраивает внешний слой до завершенного, он переходит в отрицательно заряженный ион – анион (F^-, Cl^-, O^{2-}, S^{2-} ...).

Первый и единственный электрон, расположенный на внешней оболочке, наиболее слабо связан с ядром, т.е. для его отрыва затрачивается незначительная энергия – это первый потенциал ионизации J_1. Для удаления следующего электрона с этой же оболочки от однозарядного положительного иона требуется затратить больше энергии – это второй потенциал ионизации – J_2, затем третий – J_3 и т.д. Если электрон отрывается от следующей ближней к ядру оболочке, то потенциал ионизации резко возрастает и вряд ли ядро «отдаст» этот

электрон. Чем ближе к ядру определенная группа электронов, тем прочнее она с ним связана.

Каждый последующий электрон связан с ядром сильнее, чем предыдущий и имеет бóльшую величину *J*. Потенциал ионизации носит периодический характер: в ряду уменьшается сверху вниз, а в периодах увеличивается слева направо (табл. 6).

Таблица 6

Потенциал ионизации

J_1	J_2	J_3	J_1	J_2	J_1	J_1
Li – 5,39	75,62	122,42	Be – 9,32	18,21	He – 24,58	H – 13,59
Na – 5,138	47,29	71,8	Mg – 7,64	15,03	Ne – 21,55	F – 17,46
K – 4,33	31,81	45,9	Ca- 6,11	11,87	Ar – 15,75	Cl – 11,24
Rb – 4,176	27,56	40,0	Sr – 5,69	11,02	Kr – 13,99	
Cs – 3,89	25,1	34,6	Ra – 5,27	10,14	Xe – 12,12	
Cu – 7,72	20,29	36,83	Zn – 9,39	17,96		
Ag – 7, 57	21,46	36,1	Cd – 8,99	16,9		
Au – 9,22	20,5	30,0	Hg – 10,43	18,75		

Резкий скачок величины потенциала ионизации наблюдается у *d*-элементов I-й группы (Cu, Ag, Au), что связывают со способностью их находиться в самородном состоянии. В целом, потенциал ионизации определяет химическую активность элемента, его способность участвовать в химических реакциях: чем меньше *J*, тем легче атом переходит в ион, тем он более химически активен (например, щелочи). Самый высокий потенциал ионизации у благородных газов, которые не участвуют в химических процессах.

Энергия сродства к электрону (F) *– способность атома удерживать в своем электрическом поле чужие электроны.* Высокую энергию сродства имеют элементы VII группы, которым не хватает всего одного электрона, чтобы достроить внешнюю оболочку (слой) до завершенного состояния (F, Cl). Так же как и потенциал ионизации, эта величина носит периодический характер: в периодах слева направо электросродство увеличивается, а в рядах сверху вниз, как правило, уменьшается: Li – 0,82, Be – 0,19, B – 0,33 ... O – 1,47; Na – 0,47, Mg – 0,32 ... S – 2,07; Cu – 2,4, Ag – 2,5, Au – 2,1 (в эВ или ккал).

6.3. Электроотрицательность

Электроотрицательность (æ) – *способность атома удерживать в своем электрическом поле свои и чужие электроны.* Определяется как сумма потенциала ионизации и сродства к электрону: æ = J + F в ккал/г-ат или в относительных единицах. Электроотрицательность (ЭО), как и предыдущие энергетические величины, носит периодический характер – в периодах увеличивается слева направо, а в рядах, как правило, уменьшается сверху вниз (в относительных единицах):

H – 2,15						
Li – 0,95	Be – 1,5	B – 2,0	C – 2,5	N – 3,0	O – 3,5	F – 4,0
Na – 0,9	Mg – 1,2	Al – 1,5	Si – 1,8		S – 2,5	Cl – 3,0
K – 0,8	Ca – 1,0				Se – 2,4	Br – 2,8
Rb – 0,8						I – 2,5
Cs – 0,7						
Cu – 2,0				V – 1,6	Cr – 1,6	
Ag – 1,9				Nb – 1,6	Mo – 1,8	
Au – 2,4				Ta – 1,5	W – 1,7	

Самая высокая величина электроотрицательности у F и самые низкие значения – у щелочей, которые никогда не принимают чужих электронов, но легко отдают свой единственный валентный электрон, превращаясь в катион. У F, Cl, O, S ... величина электроотрицательности высокая, так как эти элементы – анионы и, достраивая свою внешнюю оболочку до устойчивой, легко принимают чужие электроны. В зависимости от величины электроотрицательности атомы могут перетягивать электрон в свое поле (высокие значения) или электроны могут присутствовать в оболочках обоих атомов (равные или близкие значения электроотрицательности). Эта величина характеризует силовое поле атома (ядра) и зависит от заряда ядра, завершенности строения электронной оболочки, степени экранирования ядра электронной оболочкой и отдельными электронами, а также от валентности элемента.

Энергия электроотрицательности – одна из важных характеристик атома, объясняющая поведение его в химических процессах, кислотность – основность в соединениях с OH, характер химической связи, изоморфизм и, видимо, еще другие особенности поведения атома как на поверхности, так и в глубинах Земли.

6.4. Химическая связь

Каждый вид или тип химической связи придает кристаллам соответствующие химические, физические и механические свойства. Как известно, различают такие виды связи: ионную, ковалентную, донорно-акцепторную, металлическую, смешанную, промежуточную, водородную.

Основная причина соединений атомов в кристаллические постройки – стремление атомов к заполнению внешнего (иногда и внутреннего) электронного слоя до устойчивого состояния (8-ми, 18-ти и т.д. электронного типа). Общее число связей атомов, участвующих в соединении (и их знак), называется *валентностью*.

Ионная (гетерополярная, электровалентная) связь. Нейтральные атомы или противоположно заряженные ионы с резко различными значениями ЭО при взаимодействии образуют соединения (кристаллические постройки) почти с чистой ионной связью. Примером может служить NaCl. В этом случае хлор, имея высокую энергию ЭО, отрывает единственный валентный электрон у натрия, достраивает свою наружную оболочку до 8-электронного типа, как и натрий, отдавая электрон (Na^+Cl^-). Для наглядности представления о распределении электронов при взаимодействии ионов между собой в кристаллической постройке предлагается схема, показанная на рис. 16.

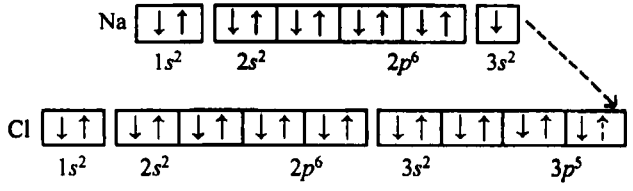


Рис. 16. Структурные формы Na и Cl (по Д.П. Григорьеву)

Число единиц ионной связи атомов – число зарядов катиона или аниона (Na^+ и Cl^-). Ионная связь не имеет направленности, и при соединении ионы окружают себя максимальным числом ионов противоположного знака, и каждая связь делится на любые дробные части. При ионизации возможен перескок электронов с одной орбиты на другую, что приводит к дополнительной ионной связи (валентности).

Ковалентная (атомная) связь. Если энергия электроотрицательности у двух атомов, вступающих во взаимодействие, одинакова или почти одинакова, происходит «спаривание» холостых электронов с разными спинами, а не отрыв. Эта возникшая пара электронов будет являться общей и принадлежать как одному, так и другому атому. В результате взаимодействия спаренных электронов (электрон одного и электрон другого атома) замыкаются их магнитные поля и атомы становятся нульвалентными. Число единиц ковалентной связи равно количеству неспаренных электронов во внешней оболочке атомов. Так, соединяясь друг с другом, два атома Cl с разными знаками спинов электронов образуют молекулу Cl_2, которую можно представить более наглядно (рис. 17).

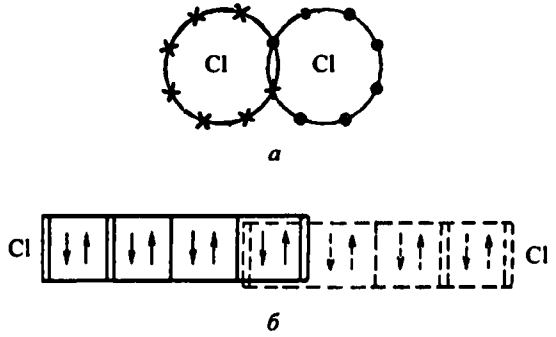


Рис. 17. Схема ковалентной связи в молекуле Cl: *а* – в обычном изображении, *б* – с указанием ориентировки спинов электронов

Валентность при ковалентной связи (ковалентность) Д.П. Григорьев [24] предлагает обозначать стрелками по числу неспаренных электронов, т.е. у Cl будет одна ковалентная валентность $Cl^{\downarrow}$. Причем ковалентная связь через *p*-, *d*- и *f*-электроны – всегда направленная и неделимая, а через *s*-электроны – ненаправленная. В случае образования молекулы Cl_2 связь можно назвать атомной (неполярной), а в соединении с водородом, ЭО которого несколько отличается от Cl, связь будет ковалентная (HCl). Направленная связь предполагает распределение *p*-, *d*- и *f*-электронов вполне закономерное, под определенными углами друг к другу. При взаимодействии атомов происходит их возбуждение, которое может привести к «расспариванию», т.е. к переходу одного из спа-

ренных электронов в свободную ячейку, на незанятый другой энергетический уровень.

Электроны внешнего слоя могут быть разъединены и становятся валентными. Например, бериллий Be в основном свободном состоянии нульвалентен, однако при возбуждении один из $2s^2$-электронов может перейти в $2p$-состояние и тогда Be окажется двухвалентным (рис. 18):

Рис. 18. Схема ионизации атома бериллия

То же самое можно наблюдать у атомов B, C (рис. 19) и других элементов с переменной валентностью, где s-электроны способны к ионной, а p-электроны – к ковалентной связи. Однако в образовавшемся соединении уже нельзя различить s- и p-электроны. Они сместились со своих орбит на промежуточные гибридные орбиты.

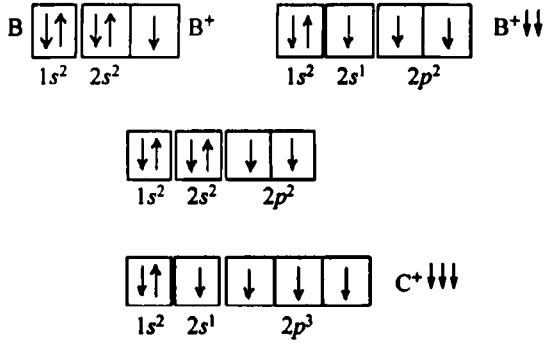


Рис. 19. Схема «расспаривания» электронов

Донорно-акцепторная связь может рассматриваться как разновидность ковалентной, так как пара электронов здесь тоже является общей. Однако в отличие от ковалентной эта пара попеременно присутствует в оболочке одного, потом другого атома, т.е. совместное владение электронами, но не постоянное, а переменное. Этот тип связи характерен для d-элементов, достраивающих свою оболочку до 18-электронного типа (некоторые дисульфиды железа, диарсениды кобальта и др.).

Доноры предоставляют пару электронов, а *акцепторы* – свободную ячейку. В качестве доноров обычно выступают анионы, получающие после ионизации 8-электронную оболочку, а акцепторов – катионы с незаселенной *d*-подгруппой, а иногда и электронных групп из разных слоев $3d^{10}4s^2p^6$, $4d^{10}5s^2p^6$, $4f^{14}5d^{10}6s^2p^6$. В качестве примера приведем структурную формулу пирита (FeS_2), где проявляется донорно-акцепторная связь (по Д.П. Григорьеву).

В пирите два аниона серы спариваются в гантель (по Н.В. Белову) с помощью заимствованных у железа $4s^2$-электронов (рис. 20, *а*) и образуют электронную конфигурацию, показанную на рис. 20, *б*. Вокруг каждого атома серы находится восемь электронов.

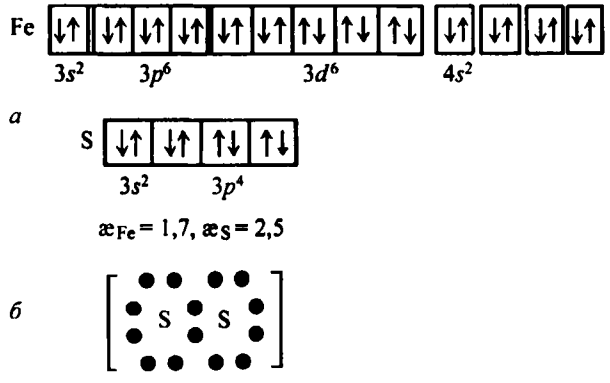


Рис. 20. Структурная форма железа и серы в пирите

Чтобы получилась структура благородного газа (18-электронного типа), железу не хватает 12 электронов, т.е. шести пар, которые он может получить у серы для заполнения ячеек $3d$ и создания подгрупп $4s^2p^6$. После такой достройки железо получает структуру типа благородного газа криптона. Но железо получает шесть пар электронов не насовсем, да он их и не может перетянуть. Часть времени эти электроны проводят в оболочке двойных радикалов серы и часть – в оболочке иона железа по типу донорно-акцепторной связи.

С позиции остовно-электронной модели (см. тему 6.8), распределение валентных электронов между остовами можно представить в виде кружков, символизирующих орбиту или электрид. Залитый тушью кружок соответствует квадратной ячейке с парой электронов [↓↑], наполо-

вину залитый кружок представляет орбиту с одним неспаренным электроном. Учитывая силовые остовные потенциалы, возможно частичное заполнение кружков в виде сегментов (как показано на рис. 21), числовые значения которых можно вычислить по формулам. Эта схема наглядно показывает распределение электронного облака между остовами и наглядно выясняется взаимосвязь кристаллохимических параметров Q и λ.

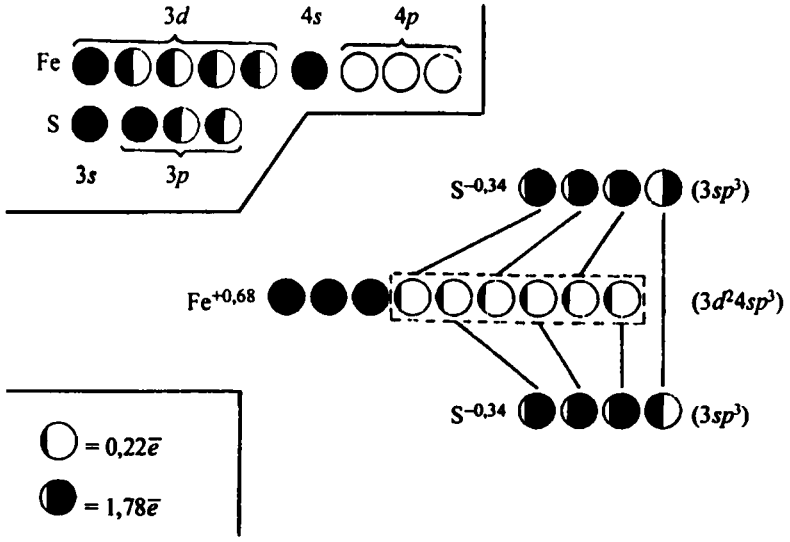


Рис. 21. Схема заселенности валентных орбит атомов в кристалле пирита FeS_2

Металлическая связь проявляется у элементов – металлов (Cu, Au, Ag ...). Электроны в таких металлах свободно переходят с одного уровня на другой и находятся в общем пользовании. Это положительно заряженные «атомные остовы», между которыми свободно перемещаются электроны в виде «электронного газа» (рис. 22).

Металлическая связь не имеет направленности. Это способствует плотнейшей упаковке атомов (кубическая, гексагональная сингонии), когда каждый ион стремится окружить себя максимальным (12) числом соседей.

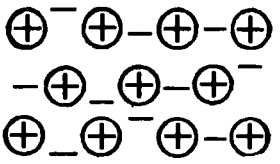


Рис. 22. Металлическая связь

Молекулярная (остаточная или ван-дер-ваальсовская) связь наблюдается между молекулами. Молекулы притягиваются между собой под действием дисперсионного эффекта (создания мгновенных диполей), электрических полей соседних молекул – индукционный эффект. Эта связь очень слабая, однако она вызывает взаимную ориентированность молекул. Внутри молекул существуют другие виды связи: например, в графите внутри слоев ковалентная связь, а между слоями – молекулярная.

Смешанные связи. Один и тот же элемент в одном соединении может проявлять разные связи. Так, углерод в соединении CO двухковалентный $C^{\downarrow\downarrow}$. При взаимодействии друг с другом атомов углерода, имеющих одинаковую величину электроотрицательности, происходит взаимовозбуждение, что приводит к расспариванию и переходу одного *s*-электрона в свободную *p*-ячейку. Углерод становится четырехвалентным, что наблюдается в алмазе $C^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$.

Иная картина наблюдается в кальците $Ca[CO_3]$, где углерод образует радикал $[CO_3]^{2-}$ (рис. 23).

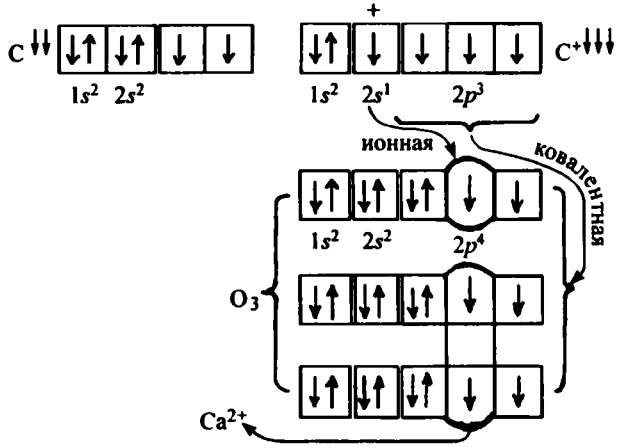


Рис. 23. Структурная формула $Ca[CO_3]$

С возбужденным углеродом один из электронов каждого атома кислорода (а их три в радикале) соединяется ковалентной связью. Один из электронов кислорода отрывает от углерода оставшийся один электрон, как имеющий более высокое значение электроотрицательности, с обра-

зованием ионной связи. Оставшиеся по одному электрону (у двух атомов кислорода) отрывают по электрону от атома кальция, и формула кальцита приобретает такой вид: Ca^{+2} $[C^{+\downarrow\downarrow\downarrow}$ $O^{\downarrow-}{}_3]^{-2}$. Углерод в этом соединении выступает как трехковалентный с одной ионной связью, а кислород – одновалентный (ионная связь) и одноковалентный (одна ковалентная связь). Таким образом, углерод и кислород проявляют смешанную связь. Известны соединения, в которых внутри молекул осуществляется ковалентная связь, а между молекулами – молекулярная связь (сенармонтит Sb_4O_6).

Промежуточные связи. В «чистом» виде какая-то конкретная связь в минерале (гетероатомном соединении) проявляется редко, чаще это промежуточные связи, представляющие только *доли* участия в постройке кристалла разных типов связей, чаще – это ионно-ковалентные связи. Только в соединениях элементов, имеющих самые высокие значения электроотрицательности, – галогенидов (правая часть таблицы Менделеева) с элементами с низкими значениями ЭО – щелочами (левая часть периодической таблицы) возникают связи преимущественно или максимально ионного типа. При соединении элементов с близкой или одинаковой электроотрицательностью проявляется ковалентная связь (C, Se и др.). Элементы средних групп, соединяясь между собой или с элементами крайних групп (левой и правой) будут давать промежуточные значения электроотрицательностей и, следовательно, промежуточные связи. В смешанном типе связи разделение между разными типами связи происходит целыми единицами, тогда как в промежуточном типе происходит *дробное* распределение связей.

Соотношение ионной и ковалентной связи в бинарном соединении A_xB_y можно определить по графику (рис. 24). Мерой ионности – ковалентности связи принимается разность электроотрицательностей соединяющихся атомов. По данным Л. Полинга, при разности электроотрицательностей менее 1,9 связь будет ковалентная (атомная), а при разнице более 1,9 – преимущественно ионная (рис. 24).

Так, в кристаллической структуре NaCl, которая считается типично ионным соединением, доля ионной связи (согласно графику) только 0,6 – 0,7. В кварце SiO_2 разность электроотрицательностей между кислородом и кремнием 3,5 – 1,8 = 1,7. Связь наполовину ионная, наполовину ковалентная (вспомните: кислород одновалентный, одноковалентный ($O^{-\downarrow}$). В сфалерите ZnS связь в основном ковалентная 0,8 и 0,2 ионная, так как разность электроотрицательности 2,5 – 1,5 = 1,0.

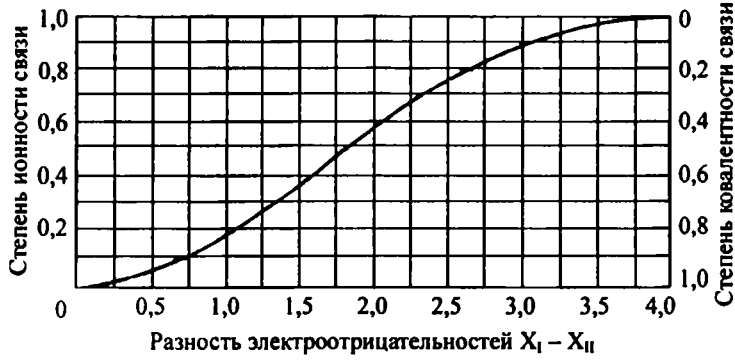


Рис. 24. Кривая зависимости между разностью электроотрицательности атомов в бинарном соединении и соотношением ионной и ковалентной связи

К отмеченным двум видам связи может примешиваться еще и металлическая, доля которой еще не рассчитана, но она придает минералам металлический блеск, они обладают электропроводностью. Возможна также и доля молекулярной связи.

6.5. Координационное число

Число ближайших соседей, обеспечивающее, по выражению А.Е. Ферсмана, «компромисс между притяжением и отталкиванием», называется *координационным числом*. По данным А.Ф. Капустинского, самое распространенное координационное число в кристаллических постройках – 6, затем идут числа в порядке понижения частоты встречаемости – 4, 8, 12, очень редко встречаются 3, 5, 7, 9, 11. В наиболее устойчивых и наиболее распространенных кристаллических решетках преобладают четные координационные числа.

Координационное число, а следовательно, и тип решетки, согласно классической кристаллохимии, зависят от величины отношения радиуса катиона к радиусу аниона ($R_к/R_а$) и направленности связей. А. Магнус рассчитал пределы соотношений радиусов катионов и анионов, а также зависимые от них координационные числа, определяющие тип кристаллической решетки (табл. 7). Так, в SiO_2 отношение радиусов R_{Si} 0,39 / R_{O_2} 1,32 = 0,3, координационное число будет равно 4, т.е. катион Si окружен кислородом, атомы которого расположены в вершинах тетраэд-

ра. Координационное число Al в соединении с кислородом будет 4 и 6, так как отношение $R_{Al}^{3+} / R_O^{2-} = 0{,}57 / 1{,}32 = 0{,}431$, что близко к границе 4 и 6. Алюминий в шестерной координации наблюдается в топазе, дистене, а в полевых шпатах он выступает в четверной координации.

Таблица 7

Тип сочленения в решетках AX_2, AX

$R_к/R_а$	Координационное число	Расположение связей	Примеры
0 – 0,155	2	«гантель», линия O—●—O	CO_2
0,155 – 0,225	3	треугольник	графит
0,225 – 0,414	4	тетраэдр	кварц, MoS_2, CuO_2
0,414 – 0,732	6	октаэдр	NaCl, NiAs, TiO_2, FeS_2
0,732 – 1	8	куб	CsCl, CaF_2
> 1	12	кубо-октаэдр	

Другой пример: ZnS (сфалерит) $R_к/R_а = 0{,}83 / 1{,}74 = 0{,}480$, что указывает на координационное число 6, однако в сфалерите сера располагается в вершинах тетраэдра, т.е. координационное число будет 4. Такое несоответствие обусловлено, вероятно, явлением поляризации.

6.6. Поляризация

Поляризация – смещение электронного облака по отношению к ядру под действием электрического поля соседа (образование диполя) или *деформация электронной оболочки одного атома или иона другим атомом или ионом*. Изменение плотности электронного облака приводит к изменению эффективного радиуса иона. При наличии в структуре минерала ковалентной (направленной) и ионной связи, перемещение электронного облака и изменение его формы, вызванные поляризацией, отмеченная закономерность определения координационного числа по соотношению радиусов становится недействительной, что видно на примере сфалерита.

Когда ион деформирует электронное облако соседа, искажает его, притягивает к себе и даже сам входит в его электронное облако, он про-

являет активную поляризацию. Ион, который подвергается деформации, относится к пассивным поляризаторам.

Активная поляризация характерна для катионов, пассивная – для анионов. Поляризация – энергетическая величина может быть определена количественно. В рядах или группах (сверху вниз) активная поляризация уменьшается (растет радиус), а пассивная – увеличивается как у катионов, так и у анионов.

Таким образом, с увеличением заряда атома или иона и уменьшением его радиуса растет величина активной поляризации.

Таблица 8

Влияние поляризации на структуры кристаллов типа AX_2 (морфотропия)

$R_к/R_а$	Тип структуры AX_2	Координационное число	
4,45 –	Структура флюорита CaF_2 – кубическая ионная решетка	Ca = 8 F = 4	Поляризация растет
0,73 –	Структура рутила TiO_2 – тетрагональная решетка ---> $Mg(OH)_2$ и MoS_2 – слоистые решетки ---> FeS_2 атомно-молекулярная решетка	Ti = 6 O = 3	
0,41 –	Структура кварца SiO_2 тригональная решетка ---> слоистые решетки	Si = 4 O = 2	
0,22 –	CO_2 – молекулярная решетка Поляризация растет	C = 2 O = 1	

При сильной поляризации происходит уменьшение координационного числа (к.ч.), а соответственно и изменение типа решетки (табл. 8): от ионной к слоистой, атомной, металлической, комплексной, молекулярной.

При соединении катионов с активной поляризацией и анионов с пассивной поляризацией образуются прочно связанные группы или *комплексные анионы* (ионы): $[CO_3]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[WO_4]^{2-}$, $[NbO_3]^{3-}$, $[PO_4]^{3-}$ и др. Очень высокая активная поляризация у C (R = 0,24, заряд 4). Радиус комплексного аниона без учета поляризации должен представлять сумму $R_к+2R_а$. Так, для CO_2: 0,24 + (1,32 · 2) = 2,88 Å, а в действительности R_{CO_2} = 2,56 Å. Также и комплексный анион $(CO_3)^{2-}$ – очень прочно

связанная группа, которая в кальците выступает как самостоятельная единица наряду с ионами Ca^{2+}. Комплексные анионы обычно очень стойкие и не разрушаются в растворах и расплавах, однако воздействие на катион более сильно поляризующего катиона может вызвать явление нейтрализации или *деполяризацию*. Это ведет к распаду комплексного аниона (и минерала). Но иногда из деполяризующего иона (катиона) и части прежней комплексной группы может образоваться новый комплексный анион (уже в составе другого минерала). Такое явление называется *контрполяризацией*. Приведу пример с перовскитом $CaTiO_3$ (рис. 25).

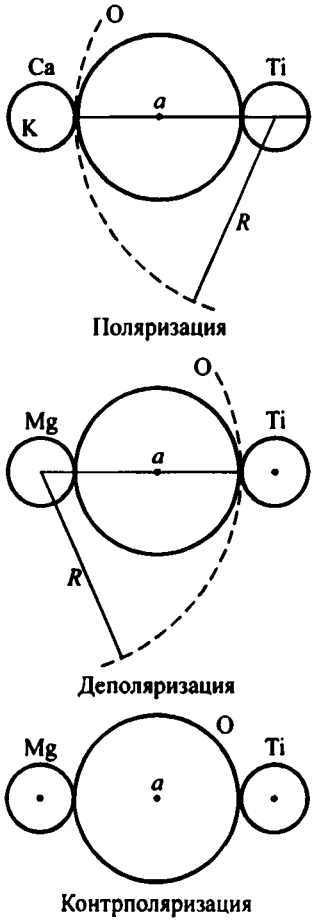


Рис. 25. Структурный вид перовскита и гейкилита. Действие поляризации

$Ca^{2+}(TiO_3)^{2-}$; $\beta Ti^{4+} = 9{,}76$. Структура ионная, комплексная. Радиус (R) комплексного аниона складывается из радиуса катиона плюс два радиуса аниона: $R_{TiO_3} = R_{Ti} + 2R_O$. В перовските титан образует комплексный анион (TiO_3), а кальций выступает как самостоятельный катион. Если вместо Ca ($\beta \approx 1{,}8$) станет Mg ($\beta \approx 3{,}2$), имеющий меньший радиус и, следовательно, более сильную поляризацию, он может нейтрализовать, разрушить комплексный анион, но и выступить как контрполяризатор. Mg способен создать новое соединение, где не будет комплексного аниона, а Mg и Ti в новой структуре выступают как равнозначные катионы Mg^{2+} Ti^{4+} O_3^{-2} – минерал гейкилит. Это простая ионная решетка, близкая к структуре корунда [4].

Примером слоистой решетки, состоящей из пакетов, может явиться молибденит MoS_2, в котором сильно поляризующий Mo притягивает анионы серы, образующие наружные слои таким образом, что получа-

ются параллельные пакеты, по которым и проходит весьма совершенная спайность (рис. 26).

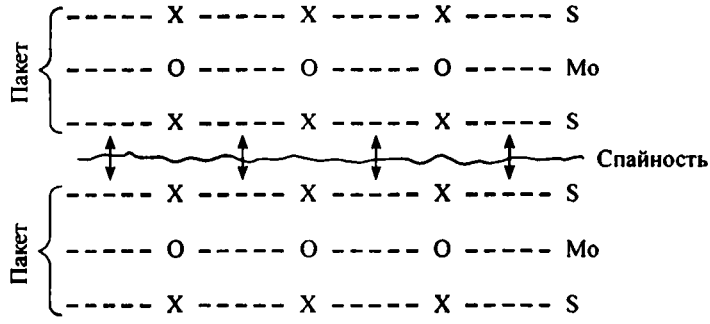


Рис. 26

Очень сильными поляризаторами являются халькофильные элементы, особенно Cu и Pb, сульфиды которых образуют комплексные соединения с As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, GeS_2 и др., и такие минералы, как блеклые руды $Cu_{12}As_4S_{13}$ – $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (теннантит – тетраэдрит), прустит – пираргирит Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3, айкинит $PbCuBiS_3$, галенобисмутит $PbBi_2S_3$, джемсонит – буланжерит $Pb_4As_4S_{14}$ – $Pb_5Sb_4S_{11}$ и другие сульфосоли. Очень редко в составе сульфосолей встречается цинк. А.Е. Ферсман назвал его «деполяризатором» – он только нейтрализует поляризующие действия аниона, но не способен к собственной контрполяризации.

Итак, данные радиусов, координационные числа и поляризация определяют основной закон или первый принцип кристаллохимии, сформулированный В.М. Гольдшмидтом: «*Строение кристаллов определяется количественным соотношением структурных единиц (атомов, ионов), относительными их размерами и поляризационными свойствами*».

6.7. Энергия кристаллической решетки

Как отметил А.Е. Ферсман [66], «было бы ошибкой думать, что только закон радиусов ионов определяет распределение элементов в решетках». Прочность кристаллической постройки, устойчивость минерала зависит от энергии. Из одинакового набора элементов можно по-

строить несколько структур, которые удовлетворяют требованиям геометрической стабильности, но устойчивым будет то соединение (минерал), для которого запас свободной (работоспособной) внутренней энергии будет минимальным, т.е. энергетически выгодным в *данной обстановке*.

Энергия, которую надо *затратить*, чтобы разрушить соединение на составляющие его структурные единицы и удалить их из сферы своего действия на бесконечное расстояние, или, иными словами, *энергия, которая выделяется при образовании кристаллической постройки из отдельных, изолированных друг от друга атомов или ионов, называется энергией кристаллической решетки.* Второе определение имеет для геохимии более важное значение.

Энергию можно рассчитать теоретически и определить экспериментально.

В 1933 г. А.Ф. Капустинский предложил формулу подсчета энергии решетки для ионных (бинарных) соединений. Первоначальная формула выглядела так:

$$U = 256{,}1\frac{\Sigma_n \cdot W_к \cdot W_а}{R_к + R_а} \text{ [ккал/моль]},$$

где U – энергия решетки; Σ_n – количество ионов в молекуле; $W_к$, $W_а$ – валентности катиона и аниона; $R_к$, $R_а$ – радиусы катиона и аниона в Å; 256,1 – коэффициент, в котором усреднены значения структурных факторов (константа Моделунга, зависящая от характера расположения атомов или ионов в решетке и постоянная для данного типа решетки).

Чтобы подсчитать энергию, нужны только данные химического анализа вещества и количественный состав, число структурных единиц (Σ_n).

Эта формула выражает второй основной закон кристаллохимии (2-й принцип): «Энергия кристалла (U) и свойства, от нее зависящие, определяются числом ионов (Σ_n), их радиусами ($R_к$, $R_а$) и их валентностями (W), а в ряде случаев – и их поляризационными свойствами».

На основе этой формулы А.Ф. Капустинского А.Е. Ферсман создал геоэнергетическую теорию и ввел понятия ЕК и VEK (ЭК и ВЭК). ЕК – это *пай энергии, который вносит каждый атом или ион в кристаллическую постройку*:

ЕК = $W^2/2R$, а VEK = E K/W = $W^2/2R \cdot$ W = $W/2R$ – валентный энергетический коэффициент.

Таким образом, энергия кристаллической решетки равна сумме эков всех *ионов*, слагающих соединение, умноженной на коэффициент 256,1 в ккал/моль. Пример: энергия (U) соединения с формулой $A_mB_nC_oD_p$ будет равна – $U\ A_mB_nC_oD_p = 256{,}1 \cdot (mEK_A + nEK_B + oEK_C + pEK_D \ldots)$.

Недостатком метода ЕК(ов) «является аддитивность энергетического пая», а достоинством – простота подсчета. Формула А.Е. Ферсмана применима только к ионным соединениям [36].

Экспериментальный метод подсчета энергии решеток основывается на круговом процессе Н. Борна – Ф. Габера (термодинамический цикл): учитывается энергия, которая выделяется при образовании ионного соединения, но не сразу, а в результате ряда последовательных элементарных процессов (кристаллизация, в основном, – процесс экзотермический). Как известно, теплота образования соединения (энергия) не зависит от пути образования соединения – прямого или в результат последовательных реакций (закон Гесса). Образование соединения типа $[A^+B^-]$, состоящего из металлического катиона $[A^+]$ и газообразного аниона $[B^-]$ может происходить двумя путями: прямым соединением и рядом последовательных превращений (реакций). В.В. Щербина [11] показал этот процесс на примере периклаза MgO.

I. *Прямое соединение*: $[Mg] + ½ (O_2) = [MgO] + Q$; Q – теплота реакции, которая выделяется в результате соединения магния с кислородом.

II. *Сложный путь*: к кристаллической постройке [MgO] можно прийти, если разделить весь процесс на элементарные части:

1) переводим в парообразное состояние Mg, при этом *затрачивается* теплота сублимации (сумма теплоты плавления и парообразования) S:

$$[Mg] \rightarrow (Mg) - S\ (35{,}9\ \text{ккал});$$

2) переводим молекулу кислорода в ион, при этом *затрачивается* теплота диссоциации D:

$$(O_2) \rightarrow 2(O) - D\ (118{,}2\ \text{ккал});$$

3) переводим 1 г · атом Mg в ион, *затратив* теплоту ионизации J:

$$(Mg) \rightarrow (Mg^{2+}) - J\ (523{,}12\ \text{ккал});$$

4) переводим в ион атом кислорода, присоединив к нему два электрона и при этом *выделится* теплота электросродства к электрону F:

$$(O) \rightarrow O^- + F\ (-230{,}7\ \text{к/кал});\ \text{для кислорода}\ F - D/2;$$

5) теперь, соединив газообразный (Mg) и анион кислорода O^-, получим кристаллическую решетку периклаза MgO (структура NaCl), при этом *выделится* теплота, равная энергии кристаллической решетки U:

$(Mg^{2+}) + (O^{-2}) = [MgO] + U$ (940,1 ккал/моль) экспериментально полученная величина.

Соединяем первый и второй путь и получаем круговой процесс:

$$\begin{array}{ccc} [Mg] + (O_2) & \dfrac{S(Mg)}{\frac{1}{2}D(O)} & (Mg) + (O) \\ \Big\downarrow Q & & J(Mg^{2+}) \Big\downarrow E(O^{2-}) \\ [Mg^{2+}O^{2-}] & \xleftarrow{\quad U \quad} & (Mg^{2+}) + (O^{-2}) \end{array}$$

Отсюда $$Q = U - S - J - D/2 + F$$

или $$U = Q + S + J + D/2 - F = 933{,}56 \text{ ккал.}$$

Расхождения в величине энергии решетки, полученной экспериментально и путем кругового процесса Борна – Габера, составляют 0,7%.

На смену понятию энергии кристаллической решетки пришло понятие **энергия атомизации** E_a (по В.С. Урусову), т.е. *работа* разрыва химических связей соединения на свободные атомы и анионные группы (как бинарных соединений): альбит Na^+ и $[AlSi_3O_8]^-$, анортит – Ca^{2+} и $[Al_2Si_2O_8]$. Энергия атомизации слагается из суммы стандартной энтальпии соединения – ΔH, кДж/моль (справочные величины) и энергии – энтальпии составляющих минерал *свободных атомов* – ΔH ат., кДж/моль, а также анионных групп.

Кристаллизация минералов из магмы отвечает тенденции понижения энергии атомизации.

Значение энергии кристаллической решетки

Механическая прочность (твердость) и растворимость минералов, как установил А.Е. Ферсман, зависят от энергии кристаллической решетки. Им была дана формула твердости, откуда видно, что твердость у минералов простых ионных структур (типа NaCl) падает с увеличением R_i (радиус иона) и уменьшением ЕК.

В порядке уменьшения твердости, а также и энергии кристаллической решетки идет выпадение соединений из расплавов и растворов.

Если взять два минерала форстерит Mg_2SiO_4 и фаялит Fe_2SiO_4, то первым выделится форстерит, так как $EK_{Mg} > EK_{Fe}$, $U_{Mg_2SiO_4} > U_{Fe_2SiO_4}$ а также температура плавления Mg_2SiO_4 выше температуры плавления Fe_2SiO_4 – 1460 и 1055 °С соответственно.

От энергии решетки (минералов) можно прийти к энергии процессов, которые всегда направлены в сторону уменьшения свободной энергии (приращения энтропии системы) [66].

Как заметил А.И. Перельман, ЭК и ВЭК нашли несравненно меньше применения в геохими, чем ионные радиусы. Однако сама идея А.Е. Ферсмана о важности энергетического подхода к миграции имела большое методологическое значение.

Если рассматривать минералы, породы, месторождения полезных ископаемых, земную кору как системы, то известно, что они развиваются по физическим и химическим законам и, следовательно, к ним можно применить термодинамические функции. Известно, что все тела и процессы стремятся к равновесию, относительному покою и с изменением термодинамических условий изменяется устойчивость системы (минералов, пород и др.). Термодинамические принципы позволяют проанализировать многие геохимические процессы, выявить некоторые закономерности в поведении энергии систем при достижении равновесия и др., т.е. энергия кристаллической решетки может быть связана с термодинамическими законами [8].

Первый закон (принцип) термодинамики гласит, что в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна, при взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь. Так, если придать системе тепло (Q), которое увеличит внутреннюю энергию (она может быть принята за энергию кристаллической решетки), то система произведет работу (A): $\Delta U = Q - A$. Из первого закона вытекает, что *энергия есть функция энтропии (S) и объема (V)*: $U = f(S, V)$. Система находится в состоянии покоя или равновесия, когда она не производит работу, и чтобы вывести систему из состояния равновесия, необходимо затратить энергию. *Во всех природных самопроизвольных процессах энтропия (S) стремится к максимуму (неуклонно растет), а внутренняя (свободная) энергия уменьшается.* В замкнутой системе энтропия возрастает при необратимых процессах и остается постоянной – при обратимых.

И еще одна функция вытекает из первого закона термодинамики – энтальпия (H) или полная энергия системы $H = U + pV$, где U – внутренняя энергия, pV – механическая энергия (p – давление, V – объем):

$H = f(S, P)$. *Энтальпия есть функция энтропии и давления.* При постоянном давлении и энтропии (состояние термодинамического равновесия) энтальпия системы минимальна.

Второй принцип или закон термодинамики указывает на направленность процессов, идущих самопроизвольно и стремящихся к равновесию.

Из второго закона вытекает *принцип Ле-Шателье*: «Если на находящуюся в *равновесии* систему воздействовать извне (изменяя P, T, V), то в системе возникают такие процессы, которые будут направлены на то, чтобы нейтрализовать это воздействие». Так, «при понижении температуры процесса идут реакции, направленные на поднятие температуры, т.е. с выделением тепла».

6.8. Остовно-электронная модель

Основные положения остовно-электронной модели строения (структуры) минералов и вытекающие из нее оценки кристаллохимических параметров и свойств минералов сводятся к следующему [27]. Любое химическое соединение состоит из положительно заряженных остовоатомов и отрицательно заряженных связывающих электронов (электридов) (рис. 27 и 28). Атомы-остовы (металлы и неметаллы) располагаются в узлах кристаллической решетки в тетраэдрических и октаэдрических позициях в виде шаров (или по системе координационных полиэдров Полинга), между которыми распределяются связывающие электроны. Форма электрида по данным разностной электронной плотности (ΔP) приближается к каплеобразной, более широкая часть которой обращена к более электроотрицательному (ЭО) остову (что, вероятно, связано с поляризацией электрида).

В целом же кристалл представляется как трехмерная постройка, где чередуются (+) заряженные остовы и (–) электриды в виде (условно принятых) сфер, определенных размеров и зарядов. Зная размеры остовов, можно определить и размеры электридов, исходя из соотношения радиусов (рис. 27). Из этой схемы следует:

$$r_i^M = r_o^M, \quad r_i^X = r_o^X + 2R;$$

$$r_c^M = r_o^M + R, \quad r_c^X = r_o^X + R;$$

$$d(M-X) = r_o^M + 2R + r_o^X = r_i^M + r_i^X = r_c^M + r_c^X.$$

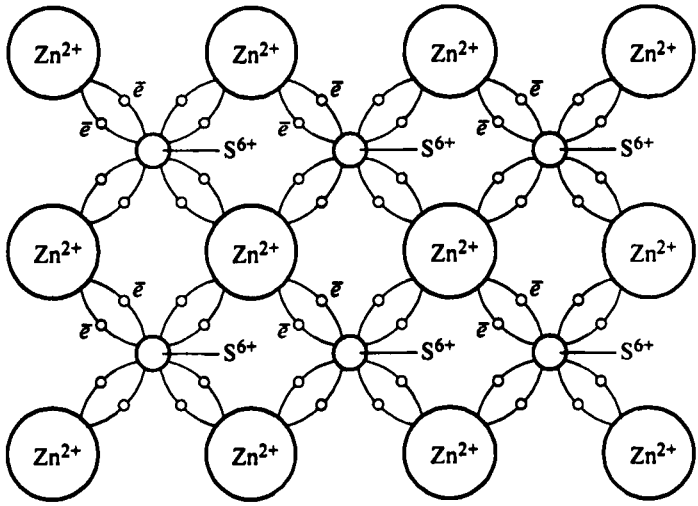


Рис. 27. Схема связей в кристалле сфалерита ZnS
с разверткой на плоскость тетраэдрической координации атомов

Схематически остовно-электронные формулы минералов можно записать так:

Платина –	$[Pt^{6+}]\ 12\bar{e}\ [Pt^{6+}]$	к.ч. = 12
Магний –	$[Mg^{2+}]\ 4\bar{e}\ [Mg^{2+}]$	к.ч. = 12
Графит –	$[C^{4+}]\ 8\bar{e}\ [C^{4+}]$	к.ч. = 3
Кварц –	$[Si^{4+}]\ \underline{12\bar{e}}\ [(O^{6+})\ 2\bar{e}]_2$	к.ч. = 4/2
Корунд –	$[Al^{3+}]_2\ \underline{24\bar{e}}\ [O^{6+}]_3$	к.ч. = 6/4
Рутил –	$[Ti^{4+}]\ \underline{12\bar{e}}\ [(O^{6+})\ 2\bar{e}]_2$	к.ч. = 6/3
Сфалерит –	$[Zn^{2+}]\ \underline{8\bar{e}}\ [S^{6+}]$	к.ч. = 4
Пирит –	$[Fe^{2+}]\ \underline{12\bar{e}}\ [(S^{6+})\ 2\bar{e}\ (S^{6+})]$	к.ч. = 6, LS*
Галенит –	$[2\bar{e}\ (Pb^{4+})]\ \underline{6\bar{e}}\ [(S^{6+})\ 2\bar{e}]$	к.ч. = 6
Флюорит –	$[Ca^{2+}]\ \underline{8\bar{e}}\ [(F^{1+})\ 4\bar{e}]_2$	к.ч. = 8/4
Кальций –	$[Ca^{2+}]\ 8\bar{e}\ [(O^{6+})\ 2\bar{e}]_3\ 10\bar{e}\ [C^{4+}]$	к.ч. = $^6/(2+1)/3$
Шпинель –	$[Mg^{2+}]\ \underline{8\bar{e}}\ [(O^{6+})_4\ \underline{24\bar{e}}\ [Al^{3+}]_2$	к.ч. = $^4/(1+3)/6$ и др.

* LS – состояние низкого спина.

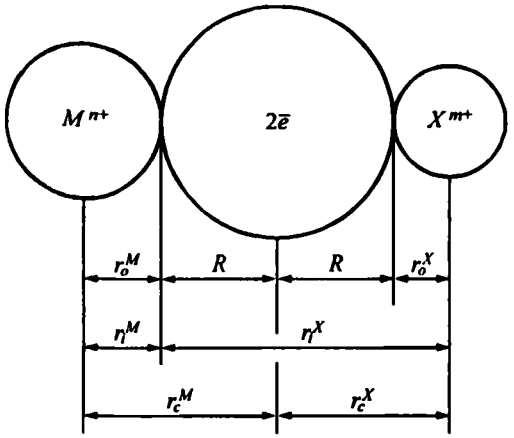


Рис. 28. Схема ординарной связи металл-неметалл по Х. Бенту. Сферы M^{n+} и X^{m+} – атомные остовы, между которыми находится связующее электронное облако ($2\bar{e}$); r_o^M, r_o^X – ионные радиусы остовов металла (M) и неметалла (X); R – радиус связывающего электронного облака или электрида; r_i^M, r_i^X – ионные радиусы металлического (катиона) и неметаллического (аниона) компонентов; r_c^M, r_c^X – их ковалентные радиусы

Стрелки под связывающими электронами означают смещение электронов к более электроотрицательному остову неметалла, а отсутствие стрелок свидетельствует о чисто ковалентных связях. Слева от катионов и справа от анионов показаны неподеленные (не участвующие в связи) электроны. Суммарный отрицательный заряд всех валентных электронов (связывающих и неподеленных) равен сумме положительных зарядов остовов (правило электронейтральности).

Исходя из формул, можно оценить *электронный заряд* – заряд электрида (q) двухцентровой связи в соединении путем деления общего числа заключенных между остовами электронов на координационное число (к.ч.). Так, в металлическом Mg q (Mg – Mg) = $4\bar{e}$: 12 = $0{,}33\bar{e}$; в графите q (C – C) = $8\bar{e}$: 3 = $2{,}6\bar{e}$; в пирите q (Fe – S) = $12\bar{e}$: 6 = $2\bar{e}$ и т.д. Электронный заряд может иметь как целые, так и дробные значения.

Основной проблемой в учении о конституции минералов, как отмечает В.В. Зуев, является проблема химической связи между атомами. Любая химическая связь есть электронный мостик между положительными остовами вне зависимости от типа связи. Определение ионности

связи (λ) или полярность, а также *эффективных*, неноминальных (валентных) *зарядов* атомов (Q) в гетероатомных структурах проводится по формулам с учетом радиусов (к.ч.), валентности, энергетических величин и др.

В гомоатомных соединениях $\lambda = 0$ (симметричное расположение электронов), в гетероатомных (в основном ионно-ковалентных) λ выражается в долях единицы ($\lambda \neq 0$), а в структурах с чисто ионными связями $\lambda = 1$. Так, например, в связи металл-неметалл ($M - X$) M получает $1 - \lambda$ электрона, а остов X – $1+\lambda$ электронов. $1 - \lambda$ – это *электронная плотность*, локализованная у остова M (ковалентность связи), а $1+\lambda$ – у остова X. Таким образом, электронное облако (все важнейшие электроны) поделено в пропорции $(1 - \lambda(/(1 + \lambda)$, которая выводится из отношения: $[q(1 - \lambda)/2] : [q(1 - \lambda)/2 + q\lambda]$. Здесь $q(1 - \lambda)$ – собственно ковалетная часть электронного заряда q, которая делится пополам между атомами M и X. На атоме M локализовано $q(1 - \lambda)/2$, а на атоме $X - q\lambda$ электронов. Такое разделение, как отмечает В.В. Зуев, происходит в соответствии с энергетическими или силовыми характеристиками (F) этих атомов (заряд, к.ч., радиус, электроотрицательность, ионный потенциал и др.).

Количественная оценка смещения электронной плотности от менее к более электроотрицательному атому или определение *эффективного заряда* Q (распределение зарядов) проводится в несколько этапов: находится общее число валентных электронов (по сумме положительных зарядов остовов), затем определяются электронные заряды связей (q), потом оцениваются доли электридов, приходящихся на каждый атомный остов по формулам, учитывающим силовые параметры структуры (F). Атомные радиусы (r), степень ионности связи (λ). Алгебраическим суммированием зарядов остова и долей окружающих его электронов определяется эффективный заряд (Q). Вот несколько примеров формул минералов с эффективными зарядами атомов:

Арсенопирит –	$Fe^{+0,72}\,As^{-0,27}\,S^{-0,45}$	Флюорит –	$Ca^{+1,8}\,F_2^{-0,9}$
Галенит –	$Pb^{+1,08}\,S^{-1,08}$	Пирит –	$Fe^{+0,68}\,S^{-0,34}$
Миллерит –	$Ni^{+0,72}\,S^{-0,72}$	Кварц –	$Si^{+2,18}\,O_2^{-1,09}$
Никелин –	$Ni^{+0,68}\,As^{-0,68}$	Галит –	$Na^{+0,9}\,Cl^{-0,9}$
Сфалерит –	$Zn^{+1,28}\,S^{-0,9}$		

Применительно к минералам зоны гипергенеза эффективные заряды позволяют судить о реальной степени окисленности или восстановленности минералов, о парагенных ассоциациях, условиях минералообразо-

вания и др. Так, процессы окисления не отдельных атомов, а всей структуры можно показать на примере: $Fe^{+0,91}$ $S^{-0,91}$ → $Fe^{+1,78}$ ($S^{+3,16}$ $O_4^{-1,24}$); $Pb^{+1,08}$ $S^{-1,08}$ → $Pb^{+1,90}$ ($S^{+2,39}$ $O_4^{-1,07}$). Другой пример: в железистых «купоросных» минералах Q $Fe^{+1,7}$ и $S^{+1,8}$, а у ярозита Q $Fe^{+2,35}$ и $S^{+3,12}$, следовательно, первые («купоросные» минералы) являются более ранними в процессе окисления сульфидов Fe [72].

С позиции остовно-электронной модели рассматривается проблема взаимного влияния катионов (ВВК) в сложных кристаллах. Показано, что в общем случае кристаллохимические параметры соединений (q, λ, Q, к.ч., ЭО, r и др.) будут отличаться от параметров простых слагающих эти соединения – отдельных катионов или комплексных анионов. ВВК рекомендуется учитывать при классификации и систематике минералов.

Используя те же кристаллохимические параметры (q, Q, λ, r, ЭО и др.) с позиции остовно-электронной модели, разработаны методы оценки энергии атомизации.

Таким образом, остовно-электронный подход к строению (структуре) кристаллов дает возможность количественно оценить кристаллохимические параметры (параметры межатомного взаимодействия), которые можно использовать для решения многих фундаментальных проблем «теоретической минералогии, геохимии, кристаллохимии и технологической минералогии» (флотационные и другие свойства) [27].

Следует еще отметить, что в ОЭМ сохраняются все понятия, которыми оперирует классическая кристаллохимия: атом (ион), радиус, типы химической связи, валентность, энергетические величины и др., хотя и в несколько преобразованном виде.

6.9. Изоморфизм (равноформенность)

Системы различных химических равновесий, образованные различным сочетанием атомов – химических элементов называются в геохимии *формами нахождения*. Наиболее распространенные формы нахождения, или, как их назвал В.И. Вернадский, – «области разного состояния атомных систем»:

1) молекулы и их соединения в минералах, т.е. самостоятельные минеральные виды;

2) биогенные состояния;

3) магматические расплавы;

4) водные растворы и газовые смеси;

5) состояние рассеяния химических элементов, куда входят и *изоморфные смеси.*

Явление изоморфизма впервые установил Э. Митчерлих в 1819 г. Он считал, что минералы с аналогичными формулами и близкими кристаллическими структурами должны быть изоморфны, т.е. могут взаимно замещать друг друга. Однако на примере карбонатов тригонального ряда можно убедиться, что это далеко не так: $ZnCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CdCO_3$ одинаковы структурно, но изоморфизма между ними не наблюдается.

Согласно Д.И. Менделееву, «изоморфизм есть результат сходства форм по причине подобия состава». Но это тоже не определяет изоморфизм. Известно, что NaCl и KCl имеют близкий химический состав и одинаковый тип кристаллической структуры, но они не изоморфны между собой.

Основы качественной теории изоморфизма созданы трудами В.И. Вернадского, В.М. Гольдшмидта и А.Е. Ферсмана. В.И. Вернадский предложил методологически совершенно новое определение этого явления:

- *изоморфными являются не соединения в целом, а химические элементы, атомы, т.е. замещение происходит на атомарном уровне*;
- изоморфизм зависит от термодинамических условий.

В настоящее время под изоморфизмом понимают свойства или способность атомов, ионов, молекул замещать друг друга в кристаллических постройках; это способность элементов закономерно входить в чужие кристаллические решетки в виде примесей, замещая элементы «хозяева».

Возможны следующие формы проявления изоморфизма:

- *Совершенный* изоморфизм: соединения смешиваются в любых пропорциях и все смеси (крайние и промежуточные) самостоятельно существуют, например, полевые шпаты.
- *Несовершенный изоморфизм*: промежуточные соединения отсутствуют или они сомнительны, а конечные соединения ведут себя как разные твердые фазы с ограниченной растворимостью одного компонента в другом в твердом состоянии (смешанные кристаллы). Например, форстерит – фаялит, волластонит – родонит, сульфосоли.
- *Примеси элементов*, которые не образуют своих минералов или образуют очень редко, или в определенной термодинамической обстановке. Это в основном редкие, *рассеянные* элементы, которые замещают

в кристаллической структуре в незначительных количествах распространенные элементы (Ca – Y, Th, U и др.). Такое замещение А.Е. Ферсман назвал *эндокриптией* (эндо – внутри, крипто – скрытый).

Как заметил Л.В. Таусон [64], в настоящее время нет единой терминологии и даже полного определения такого понятия, как «редкий элемент». Есть «малые», «второстепенные», «акцессорные», «рассеянные», «элементы-примеси», «микроэлементы», сюда же можно отнести и выражение «изоморфные элементы», «изоморфные примеси» и др. «Редким» может быть элемент, который не является «одним из ведущих конституентов главных минералов данной минеральной ассоциации». Так, например, в гранитах, кроме породообразующих элементов, будут считаться редкими изоморфные литофильные – Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ga, Ge и др., изоморфные «рассеянные» Tl, V, Ni, Co; редкие – изоморфные в акцессорных минералах Th, U, TR, Zr, Hf, Nb, Ta и др.; рудные элементы – Pb, Zn, Cu, Mo, Cd, Ag, которые кроме изоморфной формы могут присутствовать в микровключениях (тельца распада), атомной и молекулярной форме. Нередко микроэлементы считают обычными, которые отличаются только малым содержанием от макроэлементов (Д.М. Шоу, А.Г. Миронов), тогда как В.И. Вернадский полагал, что рассеяние *редких* элементов – *это их особое состояние, связанное со строением их атомов*. В.И. Вернадским также были разработаны представления о «неминеральной», «рассеянной» форме нахождения всех химических элементов (не только редких). Отсюда он сделал вывод о «всюдности» элементов.

Твердые растворы – сложные гомогенные системы (минералы сложного состава), в которых присутствует одна (или более) минеральная фаза, индифферентная, со структурой, похожей на структуру минерала-«хозяина». При медленном понижении температуры происходит распад этой сложной изоморфной смеси и образуется пара (или несколько) минералов – минерал-«хозяин» и обособившийся в нем минерал (тельца распада). Примером могут служить пертиты (полевые шпаты), пирротин –пентландит, сфалерит – халькопирит, магнетит – ильменит и др.

Известны твердые растворы замещения и внедрения. Последние, как считает В.А. Киркинский, не включаются в термин «изоморфные смеси», так как не происходит замещения атомов или ионов элемента-«хозяина», а примесный атом или ион внедряется в пустоты в кристаллической структуре. Образованию твердых растворов внедрения должно способствовать повышение давления. А.А. Кухаренко для твердых растворов внедрения предлагает термин параизоморфизм.

Факторы, влияющие на изоморфизм

Еще в 1910 г. В.И. Вернадский составил эмпирические ряды изоморфизма, впервые указал на роль *термодинамических условий*, влияющих на изоморфизм. Он выделил 3 области: I – элементы, изоморфные в области коры выветривания (низкие *T* и *P*); II – элементы, изоморфные в условиях метаморфизма (высокие *P* и менее высокие *T*); III – элементы изоморфные в магматических условиях (высокие *T* и *P*). Примеры показаны на рис. 29.

В.И. Вернадский выделил 20 рядов, показывающих, что с повышением давления, а особенно температуры увеличивается число элементов, способных замещать друг друга. *С возрастанием температуры и давления расширяются области изоморфных замещений.*

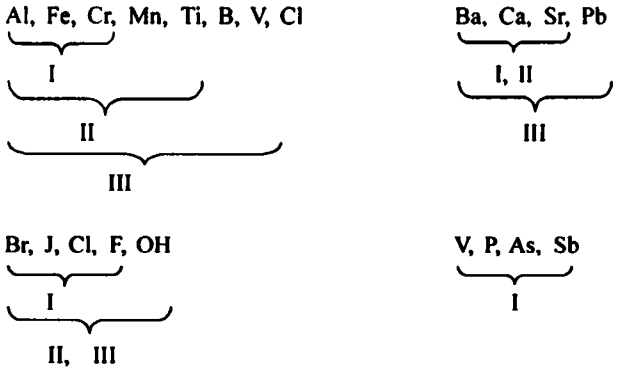


Рис. 29. Изоморфные ряды В.И. Вернадского

Вторая группа факторов – *кристаллохимическая* (радиусы, валентность, к.ч., поляризация, тип связи, тип кристаллической решетки, размеры и симметрия координационных полиэдров и др.). Это направление было разработано В.М. Гольдшмидтом, А.Е. Ферсманом, затем Н.В. Беловым, Л.В. Таусоном, А.А. Кухаренко и др., чьи представления о изоморфизме базируются на первом принципе (или законе) кристаллохимии Гольдшмидта. Это этап в развитии изоморфизма, основанный на методах рентгеноструктурного анализа внутреннего строения кристаллов. По выражению В.В. Щербины, «Это был период расцвета структурно-геометрического изучения изоморфизма».

Оценим действия всех названных кристаллохимических параметров на примерах изовалентного и гетеровалентного изоморфизма для ионных и ионно-ковалентных решеток.

Изовалентный изоморфизм возможен при следующих условиях (с позиции классической кристаллохимии).

1. Знак заряда должен быть одинаковым, т.е. катион замещается катионом одинаковой валентности, а анион – анионом ($Na^+ \leftrightarrow K^+$; $F^- \leftrightarrow Cl^-$, $Li^+ \leftrightarrow Na$; $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ и др.).

2. Радиусы должны быть одинаковыми или близкими, отклонение не должно превышать 10 – 15% от меньшего радиуса. Это правило 15% было установлено В.М. Гольдшмидтом, однако при повышении температуры отклонения в размере радиусов могут достигать 35% и даже 60%, т.е. изоморфная смесимость возрастает. Так, Si^{+4} (R = 0,39 Å) может замещаться Al^{+3} (R = 0,57 Å) при разнице в радиусах (ΔR) в 32%; возможно также замещение Si^{+4} и Ti^{+4} (R = 0,64) при ΔR = = 39%. Такие распространенные элементы Na и K (ΔR составляет 28%) изоморфны только в эндогенных условиях.

3. Поляризация обоих ионов должна быть одинаковой. Так, Na и Cu никогда не замещают друг друга, несмотря на то, что имеют одинаковые размеры радиусов, так как Na – элемент 8-электронного типа, а Cu – 18-электронного. По той же причине не изоморфны K и Au.

4. Отклонения от плотнейшей упаковки кристаллической структуры увеличивают ее изоморфную емкость и вариантность изоморфных замещений. Примером могут служить «ажурные» структуры цеолитов, где возможны даже такие замещения: Ba → 2K, Ca ← 2Na, 2K → Ca; в блеклых рудах медь может замещаться Fe, Zn, Co, Ni, Hg, что не наблюдается в халькопирите с более структурно «экономной» решеткой.

5. Изоморфизм возможен в случае уменьшения координационного числа элемента в решетке другого минерала. Так, железо может замещать Zn в сфалерите с координационным числом 4 (твердый раствор сфалерит-пирротин), тогда как в пирротине, где у Fe координационное число 6, цинк отсутствует.

Интересно отметить, что сфалерит очень изоморфноемкий минерал – он может содержать в решетке до 10 элементов, замещающих Zn.

Гетеровалентный изоморфизм – сложное явление, *это изоморфизм ионов с разными зарядами*, т.е. независимо от валентности ионы способны к взаимозамещению или к ограниченному (направленному) замещению.

Условия изоморфизма:

- Разность валентностей замещающего и замещаемого катиона чаще всего не превышает единицы. Чтобы не нарушался общий, суммарный электростатический баланс, замена одних ионов другими происходит по принципу компенсации зарядов (валентная компенсация).
- Вместо одного катиона с высокой валентностью в кристаллическую решетку входит два или три катиона меньшей валентности: 2Al → 3Mg в слюдах, 2Na → Ca в нефелине, 3Ca →2Y в флюорите, гранате, эпидоте и др.
- Два двухвалентных катиона замещаются катионом большей и меньшей валентности или пара катионов высокой и низкой валентности замещается такой же другой парой: $2Ca^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Na^{+}$ в апатите, $2Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+} + Li^{+}$ в пироксенах, $Si^{4+} + Na^{+} \rightarrow Al^{3+} + Ca^{2+}$ в полевых шпатах.
- При замещении двух катионов одним, но с высокой валентностью, могут произойти замещения параллельно и в анионной части также на анион с большим зарядом: $2Ca^{2+} F^{-} \rightarrow \Sigma TR^{3+} + O^{2-}$ в апатитах.

В целом, при гетеровалентном изоморфизме наблюдается замещение катиона-«хозяина» в кристаллической решетке катионом с более высокой валентностью и с меньшим радиусом.

Известны случаи *направленного* (*полярного*) изоморфизма, который проходит только в одном направлении, нет взаимозаменяемости. Можно привести такой ряд:

K	Fe	Ca	Ca	K	Ti	TR	Ca	Sc	Mg	Ti	
0,36	2,15	1,75	1,75	0,36	8,4	3,6–4,0	1,75	4,65	2,20	8,4	
Ba	Sc	U	Th	Pb	Nb	Th	Y	Zr	Sc	Ta	ЕК
1,35	4,65	7,0	6,8	1,65	13,6	6,8	3,95	7,8	4,65	13,6	

Элементы нижнего ряда способны заместить элементы верхнего ряда, тогда как обратного замещения не происходит. Так, барий способен заместить K в решетке полевого шпата (бариевые полевые шпаты), а вот K не встречается в барите. Точно так же в решетку полевого шпата способен входить Pb на место K, однако калия нет в галените. Как показывают эти примеры, такое направленное вхождение отдельных элементов можно объяснить энергетической выгодой для решетки.

Явление *обратной полярности* происходит вопреки энергетической выгодности, но может быть объяснено повышенной концентрацией замещающего элемента или уменьшением коорди-

национного числа в новой структуре. Так, Al^{3+} (ЭК 4,95) замещает Si^{4+} (ЭК 8,6) в силикатах (пироксены, слюды); Na^{+} (ЭК 0,48) замещает в сподумене Li (ЭК 0,55), Zr (ЭК 7,8) замещает Ti (ЭК 8,4).

В случае, если в расплаве или растворе недостает основного компонента на формульную единицу, на его место может стать другой элемент, т.е. происходит компенсация другим элементом. Такое замещение В.В. Щербина предлагает называть *компенсационным изоморфизмом*. Так, апатиты Хибин богаты редкоземельными элементами, которые компенсируют недостаток Ca, тогда как в апатитах Слюдянки, где много Ca, их почти нет.

Следует еще отметить «цепочечный изоморфизм», когда присутствует промежуточный ион-«посредник», который, обладая бóльшими размерами, чем ион-«хозяин», раздвигает решетку (увеличивает ее параметр) и способствует вхождению еще более крупного иона. Так, вхождение Ca на место Mg в гранатах возможно через Fe^{2+} и Mn^{2+}:

$$\begin{array}{cccc} Mg & Fe^{2+} & Mn^{2+} & Ca \\ 0{,}78 & 0{,}80 & 0{,}91 & 1{,}04\ \text{Å}\ R_i \end{array}$$

Для наглядного изображения изоморфных связей между элементами А.Е. Ферсман предложил *«звезды» изоморфизма*, где показаны ближайшие соседи элемента-«хозяина» в периодической таблице.

Геохимические «звезды» Ферсмана показывают потенциальную способность ионов и атомов к взаимозамещению (как изо-, так и гетеровалентному), возможное нахождение в данном минерале изоморфной примеси. «Звезды» отражают возможный изоморфизм, включая закон диагональных рядов (см. 6.1), в зависимости от свойств элементов, без учета внешней среды. Некоторые примеры показаны на рис. 30.

Однако содержание и распространенность изоморфных элементов в минералах контролируется не только кристаллохимическими и энергетическими, но и физико-химическими факторами (pH, Eh, концентрация, энтропия, энтальпия и др.).

Согласно остовно-электронной модели, при изоморфизме происходит перераспределение электронной плотности между изоморфными элементами. Электроны перемещаются от менее к более электроотрицательному атому. При этом происходит изменение величины эффективных зарядов (Q) и ионности связей, а также снижение общих энергетических затрат на энтальпию соединения. Количественная оценка зарядовых изменений показывает возможности изоморфизма, его емкость и направленность.

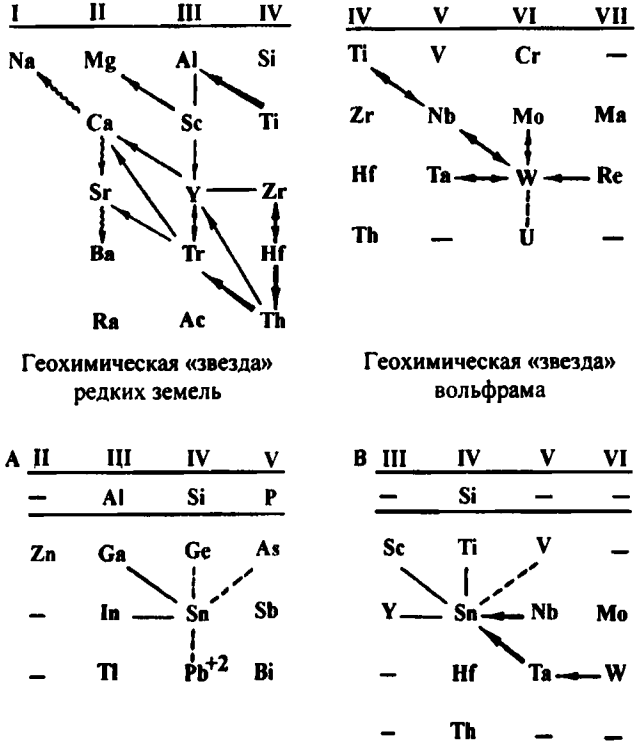


Рис. 30. Геохимические «звезды» А.Е. Ферсмана

Примесные элементы стремятся к *упорядочению*, стремятся занять определенные позиции в решетке. Все минералы, обнаруживающие признаки твердого раствора, негомогенны. В последнее время с помощью электронного микроскопа в силикатах сложного состава, т.е. содержащих изоморфно отдельные ионы и фазы минералов (твердые растворы), установлены все переходы от упорядоченных до почти полностью неупорядоченных разновидностей. Примером соотношения *упорядоченности* и *неупорядоченности* являются калиевые полевые шпаты (санидин, микроклин, ортоклаз, имеющие одинаковый состав). Максимально неупорядоченный санидин – высокотемпературная полиморфная модификация $KAlSi_3O_8$, где беспорядочно распределены ионы Al и

Si в кремнекислородном каркасе с двумя разными тетраэдрическими структурными позициями – T_1 и T_2. Ортоклаз частично упорядочен и является среднетемпературным; в нем более чем одна из каждых четырех позиций T_1 будет содержать ион алюминия. В микроклине две пары позиции T_1 отличаются друг от друга с точки зрения симметрии, как и в четырех сопряженных позициях T_2, превращающихся в две разные пары. В микроклине низкотемпературной модификации проявлена наибольшая степень упорядоченности: Al стремится к концентрации в одной паре тетраэдрических структурных позиций, а в максимальном микроклине Al встречается только в этих двух позициях (в паре T_1). Альбит $NaAlSi_3O_8$ обнаруживает аналогичную степень Al – Si-упорядоченности: *высокотемпературный в наибольшей мере разупорядочен, а низкотемпературный – предельно упорядочен* [2].

Структурные различия порядок – беспорядок приводят к появлению различных полиморфных модификаций. *Полиморфизм* – это способность кристаллических веществ образовывать разные структурные формы в зависимости от условий кристаллизации. В таких модификациях при переходе из одной структурной формы в другую изменяются свойства и энергия. Так, при переходе от неупорядоченного состояния к максимально упорядоченному при любых полиморфных превращениях выделяется энергия. Отсюда ясно, что будет меняться и энергия кристаллических решеток. Ярким примером полиморфных модификаций может явиться пара графит – алмаз, кварц – коэсит, стишовит, тридимит, кристабалит; полевые шпаты (санидин, микроклин, ортоклаз); пироксены; слюды, у которых встречается особый тип полиморфизма – *политипия*, выраженная в способе наложения друг на друга слоев, и др. Разупорядочение структуры можно вызвать постепенным нагреванием, а упорядочение происходит при охлаждении и протекает самопроизвольно, т.е. *каждая полиморфная модификация при данных условиях характеризуется минимальной свободной энергией.*

Значение изоморфизма

1. Изоморфизм – это закономерное явление, усложняющее состав природных соединений, определяющее естественные ассоциации или парагенезис элементов.

2. Минералы переменного состава (силикаты, сульфиды и др.), богатые изоморфными примесями, могут служить важными *геохимическими индикаторами*, указывающими на условия образования пород и руд.

Используя изоморфные элементы-примеси, можно судить об условиях минералообразования. Элементы-примеси выступают как *типоморфные* признаки в вопросах поисков и оценки месторождений, источников оруденения, связи с определенными породами. Известно, что по мере понижения температуры содержание примесей убывает, происходит «очищение» минералов и распад твердого раствора.

3. Содержание примесей влияет на форму, цвет, показатели преломления и отражения и другие свойства минералов. Так, по мере понижения температуры образования у флюорита изменяется форма от октаэдра, через кубо-октаэдр к кубу; цвет от зеленого через фиолетовый к бесцветному; количество примесей от первой генерации к последней резко падает.

Понятие о типоморфизме минералов включает также понятие о геологических термометрах и барометрах.

4. Для решения различных геологических задач используются данные содержания и соотношения элементов как в отдельных минералах, так и в породе в целом (отдельных формациях, комплексах и др.). В качестве индикаторов можно привлекать соотношения стабильных и радиогенных изотопов, содержания редких, рассеянных и редкоземельных элементов, которые сейчас широко используются для изучения взаимоотношений земная кора – мантия.

5. При построении графиков распределения РЗЭ, ввиду их малых концентраций, когда обычные графики оказываются не информативными, пользуются процедурой *нормализации к стандарту*. Дивариантные графики строятся в системе координат атомный номер элемента – отношение концентраций элементов в исследуемом образце к концентрации в каком-нибудь стандарте (например, в хондритах) и обозначаются индексом N (Ce_N). Диаграммы такого типа (атомный номер – нормализованное содержание элемента) строятся в логарифмическом масштабе.

6. Проблема изоморфизма насчитывает 150-летнюю историю, однако интерес к ней растет не только у геохимиков, но и у физикохимиков, у специалистов в области физики твердого тела, в связи с использованием полезных свойств важнейших минералов в современной технике – лазеров, люминофоров, полупроводников, ферритов, сегнето- и пьезоэлектриков и др. и получением чистых и сверхчистых веществ. Это комплексная научно-практическая проблема, интересующая специалистов широкого круга.

ТЕМА 7

МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Перемещения химических элементов на поверхности Земли и в ее недрах, которые приводят к рассеянию или концентрации, называются миграцией. Нашим исследованиям доступна только небольшая часть самой верхней оболочки Земли (верхняя часть литосферы), которая называется земной корой. Она лежит выше границы раздела – Мохо (поверхность Мохоровичича, где происходит резкое возрастание скорости распространения сейсмических волн). Ниже простирается мантия и в центре Земли находится ядро. Все эти зоны, в свою очередь, стратифицированы, постоянно взаимодействуют между собой (включая атмосферу и гидросферу), но отличаются друг от друга физическим состоянием и химическим составом. Так, мощность земной коры от 35 – 45 км под равнинами до 70 км – в горах и 5 – 10 км – под океанами. Земная кора разделяется на слои; осадки и осадочные породы – на поверхности коры; «гранитный» слой – в верхней части континентальной коры; «базальтовый» слой – в нижней части континентальной и океанической коры. В последней «гранитный» слой отсутствует, а осадочный имеет небольшую мощность.

То распределение вещества, которое мы наблюдаем в настоящее время, было иным в прошлом и, несомненно, не останется неизменным в далеком будущем.

По данным А.Б. Ронова, «3,5 млрд лет назад на континентах преобладали основные эффузивы, которых сейчас на поверхности материков очень мало». Закономерно менялся также средний химический состав известняков, глин и песков в ходе геологической истории Земли. При изменении термодинамических условий изменяется ход природных процессов, меняются ассоциации элементов, а следовательно, минералов и пород [51].

Чтобы правильно понять явление миграции, нужно начать с кларков, которые определяют содержание элементов в земной коре и отдельных

геосферах. А.И. Перельман сформулировал принцип подвижных компонентов, согласно которому «типоморфными, т.е. определяющими геохимическое своеобразие природной системы, являются химические элементы, обладающие высокими кларками, энергично мигрирующие и накапливающиеся в данной системе». Остальные элементы подчиняются этим «геохимическим диктаторам».

В.И. Вернадский предложил термин «кларк концентрации» (КК) – это отношение содержания химического элемента в данной природной системе (месторождение, порода, массив и др.) к его кларку в земной коре. Так, КК > 1 означает концентрирование конкретного элемента в данном объекте по сравнению с земной корой, а КК < 1 – говорит о рассеянии данного элемента. Самые большие КК у элементов с малыми кларками земной коры, такие, как Sb, Hg, Au, W, Mo, Sn, U и др., в рудах они концентрируются в сотни тысяч раз. У распространенных (типоморфных) элементов КК низкие. Так, у Fe в богатой руде (70%) КК будет 15, т.е. у элементов с высокими кларками (целые проценты) в земной коре – КК низкие. Исходя из представления о КК, Н.И. Сафронов подсчитал «энергию рудообразования»: чем больше КК, тем выше энергия рудообразования. Понятно, что для концентрирования элемента с низким кларком в земной коре нужно затратить больше энергии, чем для концентрирования элемента с большим кларком в земной коре. Отсюда и число процессов, способных сконцентрировать тот или другой элемент, т.е. процессов рудообразования будет различным. Известно, что железо представлено различными генетическими типами месторождений и с большими запасами (миллиарды тонн), тогда как ртуть или золото представлены месторождениями ограниченных генетических типов и с запасами сотни тонн (максимально!). Зная среднее содержание элементов в породах, можно определить долю «породного» и «рудного» источника. Н.И. Сафроновым было показано, что основное количество металлов рассеяно в горных породах в «кларковых количествах» и только ничтожная часть составляет рудные месторождения [51].

Миграция – одна из основных проблем геохимии. Как считает А.Е. Ферсман, «процессы миграции связаны со стремлением атомов к некоторому энергетическому равновесию и направлены в сторону поисков состояния с наименьшими запасами свободной энергии».

Миграция элементов может происходить в виде водных растворов, расплавов и газов, а также механическим путем (обломки пород) и подчиняется законам движения вещества в этих физических состояниях

(жидком, твердом и газообразном). Миграция приводит к перемещению вещества, к изменению первоначальных концентраций и в итоге – к рассеянию или повторной концентрации, но уже в другой области земной коры.

Факторы, определяющие миграцию

А.Е. Ферсман выделяет две группы факторов:

1) внутренние, обусловленные свойствами самих атомов и их соединений:

- свойства связи (механические, химические, термические),
- гравитационные,
- радиоактивные;

2) внешние, определяющие обстановку, среду:

- температура,
- давление,
- концентрация,
- pH,
- Eh,
- гидратация.

Однако внутренние и внешние факторы действуют обычно совместно и часто трудно выделить действие того или иного из них при характеристике конкретной природной системы (ландшафт, магматический, гидротермальный процесс и др.).

7.1. Внутренние факторы миграции

Механическая миграция или механогенез (эрозия, дефляция, раздробление и др.) часто в сочетании с физико-химическими и биогеохимическими процессами приводит к образованию осадочных пород (глин, песчаников, почв и др.) и россыпей, которые концентрируются на механических барьерах. «Механическое движение нередко определяет специфику миграции в отдельных системах» [8]: механическая миграция в атмосфере (вулканическая пыль, миграция и аккумуляция терригенной пыли в аридных районах); механические барьеры, зоны выноса (элювий, аллювий, делювий, прибрежно-морские зоны и др.), где образуются россыпи; механические ореолы рассеяния и др.

Механические свойства связи, прочность соединений определяются, прежде всего, энергией кристаллической решетки (U). *Наибольшей ме-*

ханической прочностью обладают соединения с высокой энергией решетки, это соединения высоковалентных катионов, имеющих небольшие радиусы: Si^{4+} (0,39 Å), Sn^{4+} (0,67 Å), W^{6+} (0,65 Å) и др., способные накапливаться в россыпях (касситерит, вольфрамит, рутил и др.).

Термическая связь определяется температурами плавления и кипения (летучестью). Миграционная способность элементов, подвижность зависит от летучести: газы с низкими температурами кипения легко мигрируют (He, Ar, N, O и др.); менее подвижны металлоиды (P, Cl, F, S, J), затем щелочные и щелочно-земельные металлы (Li, Rb, Cs, K, Na, Ca, Mg и др.), температура кипения которых ~ 700 °C; Fe, Ni, Co, Cu и др. имеют температуру кипения от 2000 до 3500 °C и летучи только в условиях горячих звезд. Труднолетучие элементы группы Pt, C, W, Ta, Mo, Hf, Nb, B, Zr и др. с высокими температурами кипения – выше 4000 °C.

Но так как перечисленные слабо- и труднолетучие элементы образуют свои минералы (соединения), то именно *температура плавления минералов* и будет определять подвижность элементов, а для магматического процесса – *порядок выделения из магмы*.

Химические свойства связи. Итак, миграция элементов зависит от свойств их соединений (минералов), устойчивых в определенной термодинамической обстановке. Одним из определяющих свойств природных соединений является характер химической связи. Как известно, доминирующая роль в природных соединениях принадлежит кислороду (почти половина известных минералов – это соединения, в состав которых входит кислород), затем идет сера и далее – другие анионы, самородные элементы. Ведущая роль кислорода может быть объяснена его высоким кларком (почти 50%), однако кларк серы гораздо меньше (0,05%), но известны распространенные минералы класса сульфидов и сульфосолей.

В.И. Лебедев [36] так объясняет стремление одних элементов к соединению с O, других с S, некоторых с O и S и т.д. У литофильных элементов (особенно у щелочных и сильных оснований) при переходе атома в ион сильно уменьшается объем (атомный объем = ат. вес/ уд. вес), в связи с чем они проявляют ярко выраженное стремление к ионному состоянию. У халькофильных элементов при переходе атома в ион такого уменьшения атомного объема не наблюдается и не проявляется стремление к ионной связи. Таким образом, *элементы-ионообразователи будут соединяться с кислородом, а элементы с атомными связями – с*

серой. К тому же стремление к ионной связи у щелочных и щелочноземельных элементов будет определяться низкой энергией отрыва валентных (одного или двух) электронов (первый и второй потенциалы ионизации J_1, J_2), тогда как энергия отрыва валентных электронов у халькофильных элементов гораздо выше, чем и объясняется существование некоторых из них в самородном виде.

Далее, В.И. Лебедев рассматривает свойства O, S и Te. Кислород обладает более высокой энергией электроотрицательности в отношении первой валентной пары ($J_1 + F_1 = 13{,}57 + 3{,}09 = 16{,}66$) и меньшей энергией электроотрицательности в отношении второй валентной пары электронов ($J_1 + F_2 = 3{,}27$), что и объясняет его стремление к однозарядному и одновалентному, т.е. к полуионному состоянию ($O^{-\downarrow}$). У серы переход к двухзарядному отрицательному состоянию осуществляется энергетически легче. К тому же у серы гораздо больше ионный радиус ($R_iO = 1{,}32$, $R_iS = 1{,}74$), а особенно атомный ($R_aO = 0{,}66$, $R_aS = 1{,}04$), что указывает на возможность большего сближения с *катионами* у кислорода. Сера же слабее удерживает свою внешнюю электронную оболочку и может выступать в качестве донора (как это было показано на примере с пиритом). Отсюда вывод, что *кислород является элементом более ионообразующим, а сера – более связеобразующим.*

Но при наличии элемента с бóльшим атомным и ионным объемом, способного, как и сера, давать направленные связи, даже самородные элементы (Au, Ag, Pt) будут вступать с ним в соединения. Таким элементом является теллур (Te). Однако в силу своего низкого кларка теллуриды имеют ограниченную распространенность в природе.

По химическому сродству к кислороду и сере возможно разделение элементов на парагенезисы в соответствии с режимом минералообразования (восстановительным, умеренным, окислительным). Используя ионный радиус и электросродство к электрону, можно подразделить элементы на петрогенные и рудогенные. Рудогенные элементы характеризуются минимальными атомными и ионными радиусами и максимумами электросродства, проявляя повышенное химическое сродство к сере, хлору и другим крупным, легко поляризуемым элементам. Петрогенные элементы имеют максимальные ионные радиусы (щелочные и щелочно-земельные металлы, Al^{3+}, Si^{4+}) и высокое химическое сродство к кислороду.

Химическое сродство к элементам (O, S, Cl, F и др.) обусловлено изменением свободной энергии (ΔZ), связанной с тепловыми термодинами-

ческими функциями соотношением $\Delta H = \Delta Z + T\Delta S$ (см. тему 6.7). Если свободная энергия (изобарный потенциал) будет иметь отрицательное значение ($-\Delta Z$), значит, происходит работа химических сил, усиливая химическое сродство. При положительном значении ΔZ между элементами химическое сродство отсутствует. Равновесные условия ($\Delta Z = 0$) также указывает на отсутствие химического сродства [41].

На земной поверхности величины ΔZ и ΔH (энтальпия – суммарная энергия) часто близки, и оправдывается «*принцип Бертло*»: из всех возможных в данной системе реакций самопроизвольно будут протекать только те, при которых выделится наибольшее количество тепла (однако есть и обратные процессы, см. ниже).

Гравитационные свойства вещества связаны с величинами атомных масс или объемов и плотностью (удельным весом).

Эти свойства атомов были использованы для построения различных гипотез, объясняющих многие геологические процессы и явления. В частности, слоистое строение Земли, которое подтверждается и геофизическими данными, связано с разделением на оболочки вещества различной плотности в гравитационном поле Земли. Б. Мейсон [6] считает, что гравитация определяет только относительное положение фаз (металлической, сульфидной, силикатной), а распределение элементов по фазам определяется не гравитационными свойствами, а сродством элементов с основными фазами, которое, в свою очередь, контролируется строением электронных оболочек атомов (литофильные, халькофильные, сидерофильные элементы).

Сторонники гипотезы единой магмы полагают, что разнообразие изверженных пород связано с процессами гравитационного разделения магмы. Считается возможным обогащение SiO_2, Al_2O_3 и щелочами (т.е. дифференциация от основных к кислым и щелочным магмам) верхних частей поднимающейся базальтовой магмы, в нижних частях которой накапливаются Ca, Mg, Fe, Ni и др. элементы или молекулы.

Еще один момент: известно, что такие элементы, как Nb, Ta, Zr, W, Mo, Th, U связаны генетически с кислой магмой (с гранитами), а не с более тяжелой основной. А.Е. Ферсман объясняет это тем, что повышение значения более тяжелых элементов с глубиной захватывает только первые 28 – 30 элементов, а начиная с атомного веса 60 этого не наблюдается. Можно сказать, что гравитация не оказывает существенного влияния на элементы с малыми кларками.

В гипергенных условиях гравитация приобретает существенное значение: образование россыпей, обломочно-осадочных пород, остаточных месторождений и др.

7.2. Внешние факторы миграции

7.2.1. Вода как среда миграции

Вода – самая универсальная и самая важная среда миграции, это – «кровь» земной коры [8]. Все природные воды связаны между собой, находятся в постоянном движении и обновлении, представляют единое целое – гидросферу Земли. Вода резко отличается от других жидкостей своими многочисленными и удивительными аномалиями, которые определяют многие особенности геохимических и геофизических явлений. Все аномалии воды связаны с особенностями ее структуры, которые до сих пор не вполне определены (рис. 31). Хорошо известна только структура льда. Молекулы воды во льду связаны между собой водородной связью и образуют ажурный каркас: каждая молекула H_2O способна соединиться с четырьмя соседними молекулами (структура «ближнего порядка»). Это одна огромная полимерная молекула, где кислород как бы четырехвалентен. Именно эта «ажурная структура», как полагают, обусловливает меньшую плотность льда (он плавает в воде). При таянии снега ажурная структура частично разрушается («дальний порядок»), и талая вода становится плотнее льда. Водородная связь слабее, чем ионная и ковалентная, но в 10 раз прочнее межмолекулярной (ван-дер-ваальсовской), характерной для многих других жидкостей. Эта связь частично присутствует даже в горячей воде, и структура ее напоминает «размытую» структуру льда. Таким образом, особенности воды определяются водородными связями и, как писал В.И. Вернадский, «химический характер воды явно определяется свойствами атомов водорода, а не кислорода».

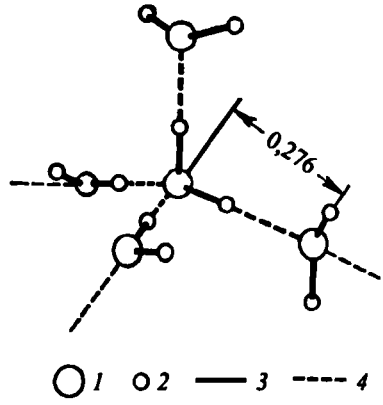


Рис. 31. Схема строения молекулы воды: *1* – кислород, *2* – водород

Некоторые аномалии воды: высокая теплоемкость, скрытая теплота плавления (причина плавных сезонных переходов от зимы к лету и от лета к зиме), очень высокая теплота испарения, высокое поверхностное натяжение (капиллярные воды местами поднимаются на 10 – 12 м выше базиса эрозии, уровня грунтовых вод). Аномально высокая *диэлектрическая постоянная* (Σ) воды оказывает особенно большое влияние на водную миграцию: $\Sigma_{воды} = 81$, $\Sigma_{этил.\ спир} = 25$, $\Sigma_{вин\ спир} = 27$, $\Sigma_{укс\ кисл} = 6$, $\Sigma_{синильн.\ кисл} = 95$. *Коэффициент уменьшения притяжения разноименно заряженных частиц или уменьшение отталкивания одноименно заряженных частиц, характеризующий жидкость или вообще среду, в сравнении с пустотой, называется диэлектрической постоянной.* В результате, в воде сила взаимодействия между ионами в 81 раз меньше, чем в кристаллическом веществе. Так, молекулы NaCl в воде распадаются на ионы, которые окружаются ориентированными молекулами воды и при этом выделяется *энергия гидратации* – H ккал/моль: $H = U + L$, где U – энергия кристаллической решетки, L – энергия растворения («+» или «–»); для NaCl $H = 183 + (-1{,}2) = 181{,}8$ ккал/моль. Решетка разрушается, а ионы гидратируются. С уменьшением ионного радиуса H (энергия гидратации) возрастает [36].

Температурные рубежи воды:

0 °С – частично твердое, частично жидкое состояние;

40 °С – «характерная температура Менделеева», при которой, в частности, изменяется электропроводность воды. Это приблизительная граница зоны гипергенеза;

до 85 – 100 °С – возможна геохимическая деятельность бактерий;

до 374,1 °С – чистая вода может находиться в жидком состоянии;

до 450 °С – сильно минерализованная жидкая вода.

При более высоких температурах существуют *надкритические* растворы, т.е. растворы, насыщенные газом, в составе которых мигрируют почти все элементы. Сильно сжатый водяной пар с ассоциированными молекулами воды ведет себя как жидкая вода и называется *флюидом*. Из таких растворов формируются гидротермальные высокотемпературные месторождения.

Л.Н. Овчинников и В.А. Масалович выделяют 7 особых температурных точек воды, отвечающих ее структурным превращениям полиморфным переходам: 4, 40, 85, 165, 225, 340 и > 400 °С.

Полиморфные переходы воды, вызванные понижением температуры, определяют все многообразие реакций в гидротермальной системе,

регулируют процесс рудообразования. Поэтому температуры кристаллизации минералов, образующихся в разной геологической обстановке, оказываются близкими к температурам особых точек воды [48].

Классификация систем водной миграции по температуре [8]:

А. Гипергенные системы:

$А_1$ – криогенные (ниже 0 °С)

$А_2$ – собственно гипергенные (0 – 40 °С)

Б. Гидротермальные системы:

$Б_1$ – биокосные эпитермальные с деятельностью термофильных и других бактерий (40 – 100 °С)

$Б_2$ – абиогенные эпитермальные (100 – 200 °С)

$Б_3$ – мезотермальные (200 – 300 °С)

$Б_4$ – гипотермальные (300 – 500 °С)

В литосфере, в породах вода может быть *гравитационно подвижной* (воды песчаных и галечных водоносных горизонтов, трещин в породах, карстах и др.) и *связанной*. Последняя может быть *прочносвязанной* (гигроскопическая вода) и *рыхлосвязанной* (пленочная вода), которая удерживается межмолекулярными силами и находится в порах пород, капиллярах, микротрещинах и др. Это застойные воды, которые взаимодействуют с породами, участвуют в геохимических процесса (метасоматозе). При тектонических процессах эти воды отжимаются (или засасываются) и активно участвуют в процессах рудообразования, нефте- и газообразования и др. [8].

В верхней части земной коры, в зоне гипергенеза возможны процессы разложения воды (при фотосинтезе, при выветривании породообразующих минералов, в процессе радиолиза и др.) и синтез, характерный для процессов метаморфизма.

Природные воды содержат растворенные газы (O_2, CO_2, H_2S, а в гидротермах еще и HCl, HF), минеральные вещества, катионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+), анионы (HCO_3^-, SO_4^-, Cl^-), различные комплексные соединения, а также H^+ и OH^-.

7.2.2. Кислотность – щелочность среды (pH)

В зоне гипергенеза миграция химических элементов во многом зависит от кислотности – щелочности воды как растворителя. Вода, как известно, диссоциирует по схеме $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ и при температуре 22 °С, давлении 760 мм рт.ст. в идеально чистой воде в диссоциированном состоянии находится 10^{-7} г молекулы воды. Количество диссоции-

рованных молекул воды очень велико абсолютно, но очень ничтожно относительно, и поэтому концентрацию недиссоциированных молекул можно считать величиной постоянной. По закону действующих масс константа диссоциации воды $K = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O] = 10^{-14}$ (отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей реагирующих веществ постоянно при данных температуре и давлении). В нейтральной воде концентрации $H^+ = OH^- = 10^{-7}$: увеличение концентрации OH^- выше 10^{-7} вызывает *щелочные свойства воды*, а увеличение концентрации H^+ – *кислотные*. Принято соотношение концентрации в воде H^+ и OH^- выражать через концентрацию H^+, но не прямой величиной, а логарифмом этой величины, взятым с обратным знаком, и обозначать символом pH ($pH = -\lg H^+$). Так, если pH = 5, значит, концентрация $H^+ = 10^{-5}$, а это в 100 раз больше, чем 10^{-7}, значит, символ pH = 5 говорит о том, что концентрация ионов H^+ увеличилась в 100 раз, тогда как концентрация ионов OH^- уменьшилась в 100 раз. Следовательно, символ pH = 5 обозначает кислую среду. Если же pH = 9, то произошло увеличение концентрации OH^-, что характеризует щелочную обстановку (см. схему) [36]:

pH = 0 – раствор кислоты.

При повышении температуры на каждые 10° степень диссоциации увеличивается примерно в 2 раза, т.е. нейтральная точка воды сдвигается в сторону повышения концентрации H^+. Для речных вод pH = 5 – 6,5; воды торфяных болот кислые pH = 4; вода кратерных озер имеет pH = = 1 – 3; рудничные воды колчеданных месторождений pH = 1,9; грунтовые воды pH = 6,5 – 8,5; в водах океана pH = 8,1 – 8,3; для бессточных озер пустынь (аридные зоны) pH = 9 – 10.

Величина pH природных вод интенсивно влияет на миграционную способность элементов, выпадение их гидрооксидов. Кислые и слабокислые воды (pH < 6) благоприятны для миграции Ca, Sr, Ba, Ra, Cu, Zn, Cd, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Mn, Ni. В щелочных водах подвижны W^{6+}, Cr^{6+}, Se, Mo, V^{5+}, As.

Отмечу поведение распространенных, ведущих породообразующих элементов в зависимости от pH. Так, железо в природных водах присут-

ствует в виде катионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, а также в форме растворенных недиссоциированных гидрооксидов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. Fe^{3+} подвижно только в очень кислых водах и при pH = 3 – 4 осаждается в виде $Fe(OH)_3$ (при дегидратации переходит в $FeO{\cdot}OH$). Fe^{2+} может находиться в растворе до pH = 5,5, а осаждение $Fe(OH)_2$ возможно в интервале от слабокислых до слабощелочных вод.

В зависимости от pH среды растворимость таких важнейших оксидов, как SiO_2 и Al_2O_3 резко меняется (рис. 32). Al подвижен в сильно кислой (pH < 4) и сильно щелочной (pH > 9) среде, а в интервале pH = = 4,5 – 5 до pH = 8,5 – 9 глинозем практически нерастворим. Кремнезем же в сильно кислой обстановке неподвижен, но в интервале от pH = 5 до pH = 9 и более растворимость его резко возрастает, тогда как глинозем остается на месте. Предполагают, что образование латеритов и бокситов обусловлено резкой сменой кислотности – щелочности обстановки, хотя имеются и другие взгляды.

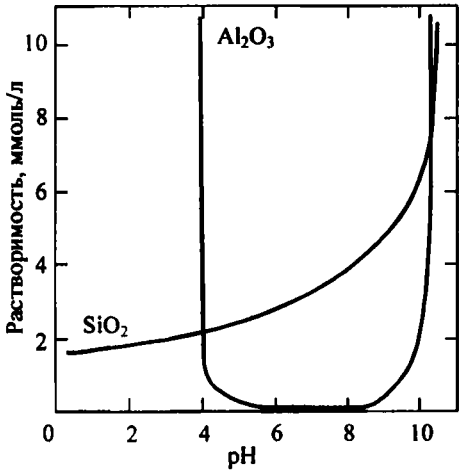


Рис. 32. Зависимость растворимости гидроксила Al и Si от pH

На выпадение гидроксила влияет концентрация металлов в растворе: чем ниже концентрация, тем при более высоких значениях pH (более кислых или более щелочных) начинается его осаждение. Малые концентрации многих элементов связаны с их низкими кларками, и поэтому роль pH в осаждении их гидрооксильных групп несуществен-

на. Сюда относятся редкие элементы, все редкоземельные и др. Выпадение некоторых гидроксилов металлов при разных величинах pH приведены в табл. 9.

Таблица 9

Схема выпадения элементов и гидроокисей главнейших металлов при разных pH

pH	Выпадение гидроокисей	Характер раствора	Область гипергенеза
> 12	Sr^{2+} Ba^{2+} Na^{+} K^{+}	Щелочной	Пустыня
> 11	Mg^{2+} Ca^{2+}		
10	Cd^{2+}		
9	Hg^{2} Mn^{2+} $Ag(OH)$ $Al(OH)_3$		
8	V^{4+} TR^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} $Mn(OH)_2$	Нейтральный	дождевая, речная
7	Fe^{2+} Zn^{2+} $Ni(OH)_2$		морская океаническая вода
6	Y^{3+} Cu^{2+} $Pb(OH)_2$ $Co(OH)_2$		
5	Th^{4+} Ce^{4+} Ga^{3+} Al^{3+} Mn^{3+} Be^{2+} Fe^{2+}	Слабокислый	Субтропики
4	$Fe(OH)_3$ Zr^{4+} $Ti(OH)_3$ $Al(OH)_3$ $UO_2(OH)_2$ $Ga(OH)_3$		
3	Ti^{4+} W^{4+} Mo^{4+} $Fe(OH)_3$ $Sn(OH)_2$		торфяные воды
2	Nb^{5+} Ta^{5+} Si^{4+} Ge^{4+} Mn^{4+}	Кислый	Арктика
1	$Ti(OH)_4$ $Sb(OH)_3$	Ультракислый	Пустыня

Примечание. Стрелками показаны возможные интервалы для некоторых элементов).

Кислотные или щелочные свойства могут проявлять и сами химические элементы, усиливая или ослабляя кислотно-щелочные свойства раствора. Кислотные или щелочные свойства элемента можно определить величиной, названной Г. Картледжем в 1928 г. *ионным потенциалом* (не путать с потенциалом ионизации!!), который выражается отношением $\Psi = W/R_i$ (W – валентность и R_i – радиус иона) и носит энерге-

тический характер (Ψ = 2VEK). Малые значения ионного потенциала имеют щелочи, а большие – типичные неметаллы, промежуточные величины характеризуют амфотерные оксиды (рис. 33).

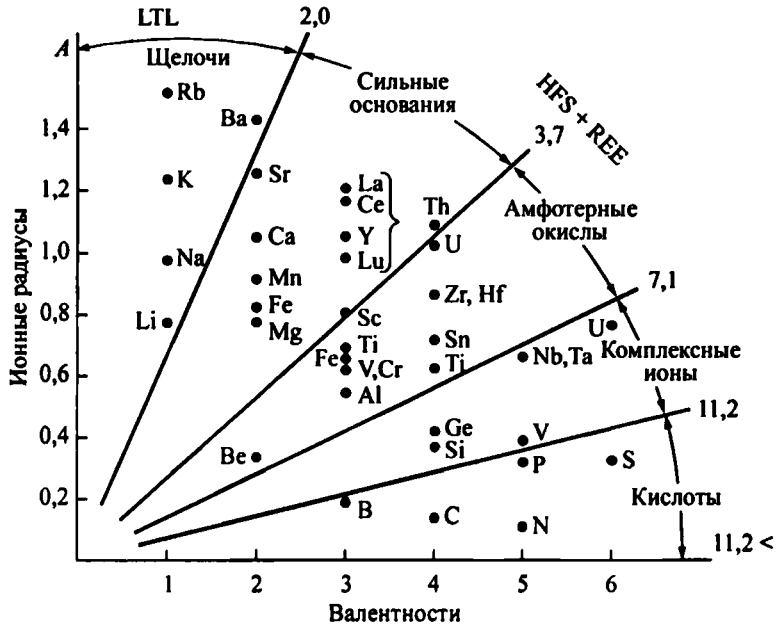


Рис. 33. Положение элементов на диаграмме ионных потенциалов

Кислотные или щелочные свойства элемента зависят от прочности его связи с кислородом растворителя. Так, 1) при Ψ < 2 элементы-ионы слабо связаны и с гидроксильной группой (OH), и с кислородом; это сильные основания (сильные металлы) – *щелочи*; 2) элементы, имеющие Ψ > 7, способны отрывать кислород от гидроксила и существуют в виде комплексных анионов, обусловливая кислотные свойства раствора: $(BO_3)^{3-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, (SiO_4). *Это слабые металлы* (Nb, Ta, W, Si, C, S, Ti); 3) элементы с промежуточными величинами ионного потенциала 7 > Ψ > 2 – *гидроамфотеры*, способны соединяться и с кислородом, и с группой (OH). Например: $Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$; $Al(OH)_3 \leftrightarrow AlO_3^{3-} + 3H^+$. В кислых растворах гидроамфотеры выступают как слабые основания, а в щелочных – как очень слабые кислоты (Zn, Al, Be, Ti и др.). Значения ионных потенциалов показаны на рис. 33.

«*Сила*» *оснований* определяется величиной pH, при которой начинается выпадение гидроокиси элементов, а также величиной ионного потенциала (Ψ). Сила оснований для первого ряда периодической таблицы увеличивается сверху (от Li) вниз. Самым сильным основанием (сильной щелочью) является Cs, однако при своем низком кларке он не может определять обстановку или ход процесса в природе. Рубидий при довольно высоком кларке является полным аналогом калия, не дает своих минералов и также не может оказывать влияния на геохимические процессы. Геохимическими индикаторами обстановки, таким образом, являются Na и K, причем более сильным основанием (щелочью) является калий. «Сила» *кислот* определяется константой диссоциации, которая зависит от *W* и *R*, т.е. от ионного потенциала, от полярности связей соединений типа $R\underset{I}{\rightleftharpoons}O\underset{II}{\rightleftharpoons}H$. Если диссоциация проходит по первому (I) типу – получаем основание, если по второму (II) – кислоту. Величина ионного потенциала влияет на степень полимеризации силикатного аниона: SiO_4 – Si_2O_7 – Si_2O_6 – Si_4O_{11} – Si_4O_{10} и т.д., в этом ряду слева – направо кислотность растет.

С помощью этой таблицы (рис. 33) также можно выделить *группы* элементов, объединяющие наиболее распространенные главные элементы и элементы-примеси со сходным поведением в геологических процессах. Это *крупноионные литофилы* (LIL – английская аббревиатура) с ионным потенциалом до 2-х: Cs, Rb, K, Ba, а также Sr, Eu^{2+}, Pb^{2+}; *высокозарядные элементы* (HFS) и *редкоземельные* (РЗЭ или REE) с ионным потенциалом в пределах 2 – 7. В основном все РЗЭ выступают в 3-валентной форме, однако геологическую важность представляют также Ce^{4+} и Eu^{2+}. Третья группа элементов-примесей – *транзитные* элементы с Ψ 4 – 7 и, наконец, группа *платиноидов* (ЭПГ или PAE).

В условиях кислой среды побеждает более сильная кислота, вытесняя более слабую и, наоборот, в условиях щелочной среды побеждает более сильная щелочь. Так, наблюдаемые процессы: альбитизация калиевых полевых шпатов, топазизация и затем окварцевание проходят в обстановке понижения щелочности (замещение калия натрием) – повышения кислотности (замещение алюминия кремнием). Обратная картина наблюдается при микроклинизации и замещении кварца полевыми шпатами или слюдами: увеличение щелочности, т.е. вытеснение слабых оснований более сильными и, следовательно, понижение кислотности. Таким образом, анализируя парагенетические ассоциации

минералов, можно судить об изменениях характера гидротермального раствора (табл. 10).

Таблица 10

Ряды кислотности при гидротермальных процессах

Возрастание кислотности ⟶
Для кислот
$HAlO_2$, H_4SiO_4, $H_6Si_2O_7$, H_2SiO_3, $H_{15}Al_2O_{22}(OH)_2$, $H_{14}Si_8O_{22}(OH)_2$, $_7AlSi_3O_{10}(OH)_2$, $H_6Si_4O_{10}(OH)_2$, H_3BO_3, H_2S, H_2CO_3, HF
Для оснований
KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$
Для элементов
K, Na, Li, Mg, Ca, Al, Fe^{2+}, Zn, Fe^{3+}, Cu^+, Pb, B, W, Mo, Sn, Si, S, Cl, O, F
Для соединений
Mg_2SiO_4, $CaSiO_3$, $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, $FeFe_2O_4$, FeS, $CuFeS_2$, ZnS, $CaCO_3$, PbS, $Rm[(SiAl)_4O_{10-11}]$, $(Ca, Fe)WO_4$, MoS_2, SnO_2, SiO_2

7.2.3. Окисление и восстановление (Eh)

Миграция химических элементов зависит еще от способности воды окислять или восстанавливать элементы, что связано и со способностью элементов восстанавливать из воды H^+ или разлагать воду с выделением кислорода. *Элементы и ионы, принимающие электроны, называются окислителями (сами они при этом восстанавливаются), а элементы и ионы, отдающие электроны, называются восстановителями (сами они при этом окисляются). Элементы, которые отдают свои электроны,– окисляются, а те, которые принимают, – восстанавливаются.* Причем в растворе эти процессы идут одновременно, и такие реакции называют окислительно-восстановительными. Например, $Ti^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$ – титан окислился, а железо восстановилось.

Самым сильным окислителем является F, а важным *окислителем* (с высоким кларком) – кислород, затем сера (в форме SO_4^{2-}), углерод (CO_2), азот (NO_3^-, NO_2 и др.), Fe^{3+}, Mn^{4+}, Mn^{3+}, менее активные окислители: Ti^{4+}, V^{5+}, Cu^{2+}, Cr^{6+}, а также U^{6+}, Mo^{6+}, Se^0, Se^{6+}. *Восстановители*: H_2, H_2S, CH_4, CO, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, V^{4+}, Cu.

Так как отдача или присоединение электронов происходит с выделением или затратой энергии, то и реакции окисления – восстановления можно охарактеризовать энергетическими величинами *J*, *F*, æ (ионный

потенциал, сродство к электрону и электроотрицательность), которые носят периодический характер (изменяются закономерно по периодам и рядам): чем выше æ (электроотрицательность), тем сильнее окислительные свойства элемента (галоиды, O, S и др.), и чем меньше æ, тем легче атом или ион отдает свой валентный электрон, тем сильнее его восстановительные способности.

Например:

$$H_2 + F_2 \xrightarrow[2\bar{e}]{} = 2HF \qquad Na + H_2 \xrightarrow{} = 2NaH \qquad 2Al + 3S \xrightarrow{} = Al_2S_3$$

æ 2,1	4,0	æ 0,9	2,1	æ 1,5	2,5
Окислился	Восстановился	Окислился	Восстановился	Окислился	Восстановился

Легко окисляются щелочи и щелочно-земельные элементы: Na, K, Ca, Mg и др.

Количественная оценка окислительно-восстановительных реакций проводится с помощью электродного потенциала (E – разность потенциалов между электродом и раствором). Электродный потенциал определяется относительно стандартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой приравнивается к 0. Это реакция равновесия между молекулами водорода, его атомами и ионами в кислоте H_2SO_4, т.е. pH = 0 (P_{H_2} = 1 атм): $H_2 \leftrightarrow 2H \leftrightarrow 2H^+ + 2\bar{e}$, $E = 0$ при $t^o = 25$ °C. Разность потенциалов между испытуемым элементом и H (водород) – электродом определяет нормальный потенциал металла Eo (стандартный потенциал), замеренный при стандартных условиях.

Для характеристики водных растворов при нестандартных условиях используется количественный показатель – Eh – окислительно-восстановительный потенциал (в вольтах). Для характеристики окислительно-восстановительной обстановки магматического расплава – раствора используют *парциальное давление кислорода* и его летучесть.

Ионы водорода (H^+), присутствующие в воде, могут восстанавливаться другими элементами до атомарного состояния – до ½ H_2, т.е. вода для этих элементов будет являться окислителем. Чем выше концентрация H^+, т.е. чем кислее раствор, а стало быть, меньше величина pH, тем более интенсивно будут проходить реакции окисления.

Как уже было отмечено, Eh H^+/H = 0 при 25 °C и pH = 0, но с увеличением pH раствора на единицу величина Eh уменьшается на 0,06 В.

Так, при pH = 7 (нейтральный раствор) Eh H^+/H будет –0,06 × 7 = –0,41. Для всех элементов, имеющих Eh меньше, чем –0,41 В, вода будет *окислителем*. Например, электродный потенциал (Eh) и в кислой, и нейтральной воде Mn/Mn^{2+} = –1,05 В, т.е. меньше –0,41 В, и вода будет окислять Mn до Mn^{2+}. То же самое будет происходить со всеми щелочными и щелочно-земельными и другими металлами (Al, Ga, Sc, Y, La, Ti, Fe и др.), у которых электродный потенциал меньше, чем –0,41 В.

Но вода может быть и восстановителем для элементов, имеющих значение электродного потенциала абсолютно большее, чем –0,41 В. Такие элементы способны разлагать воду с выделением кислорода: $H_2O \rightarrow 2H^+ + ½O_2 + 2\bar{e}$. Если эта реакция проходит в стандартных условиях, т.е. pH = 0, $t°$ =25 °C, то Eh такой реакции будет +1,23 В, а в нейтральной воде +1,23 + (–0,41) = +0,82 В. Пример: Eh Mn^{3+}/Mn^{2+} = +1,51 В (при pH = 0) – вода восстанавливает Mn^{3+} до Mn^{2+} ($Mn^{3+} + \bar{e} = Mn^{2+}$); Eh Au^+/Au = +1,51 В, поэтому в природных водах Au находится в самородном виде. Восстанавливаться в воде или вытеснять кислород из кислой воды (pH = 0) будут такие элементы, как Ag^{2+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Au^+ с высокими положительными значениями Eh:

$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + \bar{e}$ = +1,98 В $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + \bar{e}$ = +2,99 В
$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + \bar{e}$ = +1,84 В $Au \rightarrow Au^+ + \bar{e}$ = +1,50 В

В нейтральной воде будет восстанавливаться Hg^{2+} ($Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2\bar{e}$ = = +0,86 В). Большой энергией разложения воды с выделением кислорода обладает F_2: $F_2 \rightarrow 2F^- + 2\bar{e}$ = +2,65 В.

Таким образом, в природе реакции окисления – восстановления регулируются потенциалами двух реакций [36]:

1) $H_2O = ½ O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$: Eh = +1,23 В при pH = 0 и
Eh = +0,82 В при pH = 7.

2) $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$: Eh = 0 при pH = 0 и
Eh = –0,41 В при pH = 7.

В табл. 11 приведены окислительно-восстановительные потенциалы некоторых элементов.

Каждый из вышестоящих элементов (металлов) может вытеснить (восстановить) из растворов солей нижестоящие элементы; все металлы, расположенные выше H^+, способны вытеснить его из раствора, т.е. они более активны, чем водород.

Например, в зоне вторичного сульфидного обогащения медь вытесняет серебро из его солей в виде самородного Ag: $Cu + Ag_2SO_4 \rightarrow 2Ag + CuSO_4$

Таблица 11

Окислительно-восстановительные потенциалы

	Элемент	Eo	Элемент	Eo	Элемент	Eo	Элемент	Eo	
Восстановители	Cs^+	–2,91	Mg^{2+}	–1,55	In^{3+}	–0,35	Bi^{3+}	+0,23	Окислители
	Rb^+	–2,74	Al^{3+}	–1,30	Tl^+	–0,34	As^{2+}	+0,30	
	K^+	–2,61	Zn^{2+}	–1,18	Co^{2+}	–0,25	Cu^{2+}	+0,34	
	Na^+	–2,45	Mn^{2+}	–1,10	Ni^{2+}	–0,25	Co^{3+}	+0,40	
	Ba^{2+}	–2,15	Cr^{2+}	–0,56	Sn^{2+}	–0,14	U^{4+}	+0,41	
	Li^+	–2,09	Cr^{3+}	–0,51	Pb^{2+}	–0,13	Cu^+	+0,52	
	Sr^{2+}	–2,07	Ga^{3+}	–0,55	Fe^{3+}	–0,04	Pb^{4+}	+0,80	
	Ca^{2+}	–1,90	Fe^{2+}	–0,44	$2H^+$	±0,00	Hg^{2+}	+0,86	
	Be^{2+}	–1,70	Cd^{2+}	–0,40	Sn^{4+}	+0,05	$H_2O = ½O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,23	
					Sb^{3+}	+0,02	Ag^{3+}	+1,38	
							Au^+	+1,55	
							F	+2,65	

Наиболее существенные окислительно-восстановительные реакции (и Eh), протекающие в водных растворах [11]:

$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e} = -0{,}44$ В
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e} = +0{,}77$ В
$Au \rightarrow Au^+ + \bar{e} = +1{,}7$ В
$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2\bar{e} = -1{,}05$ В
$Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} + \bar{e} = +0{,}53$ В
$H_2S \rightarrow S + 2H^+ + 2\bar{e} = +0{,}14$ В
$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = +1{,}28$ В
$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + 2\bar{e} = +1{,}51$ В
$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + \bar{e} = +1{,}84$ В

Таким образом, окисление может осуществляться не только кислородом, но и другим анионообразователем, а также ионом с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом: $NiAs + As \rightarrow NiAs_2$; $As_2S_3 + S_2 \rightarrow As_2S_5$; $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag^0$.

В геохимии принято различать окислительную или восстановительную обстановку по железу, которое имеет высокий кларк (4%) и находится в природе в разной степени окисления. Так, присутствие закисных соединений железа Fe^{2+} (мелантерит, сидерит, вивианит, анкерит, шамозит, пирит, марказит), а также минералов с Mn^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, Cr^{3+}, U^{4+}

и сульфидов указывает на *восстановительную среду* на момент своего образования. Окисные соединения железа Fe^{3+} (лимонит, ярозит, гематит, гётит, нонтронит, глауконит), а также минералы с Mn^{4+}, W^{6+}, ванадаты, арсенаты, молибдаты, вольфраматы, хроматы, минералы U^{6+}, карбонаты, сульфаты указывают на *окислительную среду*. Показателями окислительно-восстановительной обстановки могут быть минералы, содержащие железо, а также другие катионы переменной валентности.

Так как процессы окисления – восстановления проходят с выделением или поглощением энергии, они, как и многие другие геохимические процессы (растворение, выпадения в осадок, изоморфизм, образование минералов и др), могут быть охарактеризованы термодинамическими параметрами – величиной изобарного потенциала ΔZ (при постоянном давлении) или изохорного потенциала (при постоянном объеме): $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$, т.е. наиболее устойчивое состояние определяется уменьшением свободной энергии. Таким образом, окислительно-восстановительные реакции будут протекать только в том случае, *если при переходе электронов от одного атома к другому получается выигрыш энергии.*

7.2.4. Температура и давление

Температура и давление – факторы, влияющие на ход (изменение) химических реакций и, следовательно, на миграцию химических элементов. При изменении температуры и давления изменяются парагенетические ассоциации минералов (и элементов). Если геохимические процессы происходят при постепенном понижении температуры – идут реакции с поглощением воды, образованием карбонатов, происходит распад изоморфных смесей (твердых растворов) и др. Температуры, при которых происходили геохимические процессы, можно определить по минералам, так называемым *геологическим термометрам* (полиморфные превращения, распад твердых растворов, газово-жидкие включения).

Влияние давления особенно ощутимо сказывается на ходе геохимических процессов при его резких изменениях: отщепление газовой фазы, расплавление, фазовые переходы и др.

Однако в природе эти два фактора действуют совместно, являются главными во многих уравнениях химической термодинамики и определяют направление химических реакций. Кроме того, следует еще учи-

тывать объем, концентрацию, химический потенциал, между которыми существует определенная функциональная связь (рис. 34). Как уже отмечалось, в открытой (не изолированной) системе в природе все атомы и ионы (и их сочетания) стремятся к устойчивому состоянию, к равновесию, которое с термодинамических позиций определяется *уменьшением* свободной (внутренней) энергии (ΔZ) и выражается формулой $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$. Отсюда ясно, что устойчивым будет то состояние, у которого энтальпия (H), т.е. полная энергия, будет больше. При необратимых процессах энтропия (S) – связанная тепловая энергия – растет, а при обратимых – остается постоянной.

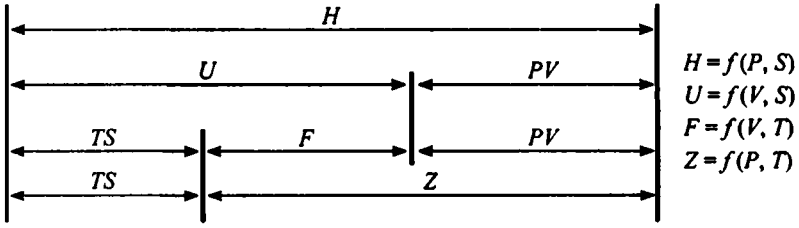


Рис. 34. Соотношение величин различных термодинамических функций между собой [18]: H – энтальпия – общая энергия, энергия связи; U – внутренняя энергия (иногда только энергия кристаллической решетки); F – свободная энергия Гельмгольца (или работа, способная вывести систему из состояния равновесия), изохорно-изотермический потенциал; Z – свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал); TS – кинетическая энергия (тепловая: температура × энтропию); PV – механическая энергия (давление × объем)

Принцип Ле-Шателье вытекает из второго закона термодинамики о направленности процессов: изменения в равновесных системах происходят в направлении, противодействующем внешнему воздействию. Так, при остывании магмы кристаллизуются минералы с выделением тепла (экзотермические реакции); при повышении давления образуются минералы большей плотности и др.

Фильтрационный эффект наблюдается в изменении подвижности химических элементов при прохождении растворов через полунепроницаемые перегородки, которыми в природе оказываются горные породы. Растворенное вещество (элементы, соединения) могут отставать от растворителя. Этот эффект может быть тем значительнее, чем меньше пористость горной породы и чем больше размеры растворенных элементов.

Фильтрационный эффект можно выразить уравнением:

$$\varphi_i = \frac{W_i}{W_o},$$

где φ_i – коэффициент фильтрации; W_i – скорость фильтрации компонента; W_o – скорость фильтрации растворителя.

Д.С. Коржинский [31] предложил гипотезу о кислотно-основном фильтрационном эффекте, которая получила широкий резонанс и дальнейшее развитие в трудах В.А. Жарикова, А.А. Маракушева, Л.И. Шабынина и др. Суть гипотезы в следующем: потоки восходящих из магмы «сквозьмагматических растворов» обогащены подвижными кислотными компонентами, которые просачиваются быстрее оснований, что приводит к появлению «опережающей волны» кислотных компонентов и более щелочной (основной) тыловой зоны в потоке.

ТЕМА 8

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ

Процессы, протекающие на глубине в условиях повышенных температур (магматический, пегматитовый, гидротермальный, метаморфический) называются *гипогенными* или эндогенными. Процессы, идущие в поверхностных условиях земной коры (выветривание, осадкообразование, галогенез, биогенез и др.), называются *гипергенными* или экзогенными. Во всех процессах участвуют различные химические элементы, и историю их можно представить в виде круговой схемы или геохимического цикла (рис. 35).

В целом геохимический цикл не замкнут, он обменивается веществом и энергией как с отдельными системами (атмосферой – гидросферой и др.), так и с космосом. Одни элементы могут переходить из одного этапа цикла в другой, некоторые элементы концентрируются на определенных этапах цикла, образуя месторождения, часть элементов находится в рассеянном состоянии и т.д. Поведение элементов на том или другом этапе (или стадии) цикла является проблемой геохимии. «Детально геохимический цикл исследован только для небольшого числа элементов, а для большинства наши знания фрагментарны» [6].

Повторяющиеся процессы превращения, перемещения и перераспределения вещества привели к химической дифференциации Земли в целом, к разделению ее на оболочки. В каждой стадии геохимического цикла идет образование одних и разрушение других минералов, распад или образование изоморфных смесей, растворение и выпадение в осадок, т.е. образование твердых, жидких и газообразных фаз, которые контролируются термодинамическими законами. Стремление химической системы к равновесию и направленность процессов определяются *первым и вторым законами термодинамики*.

Все возобновляющиеся циклы или стадии цикла геохимической миграции элементов возможны только в случае периодически или непрерывно действующего источника энергии. Известны следующие первич-

ные источники тепла: 1) лучистая энергия Солнца, 2) энергия радиоактивного распада, 3) энергия гравитации. Процессы перемещения вещества тесно связаны с процессами перемещения тепла.

Геохимия процессов, следовательно, рассматривает поведение химических элементов, их миграцию в различной обстановке (в различных термодинамических условиях) при прохождении ими различных стадий геохимического цикла.

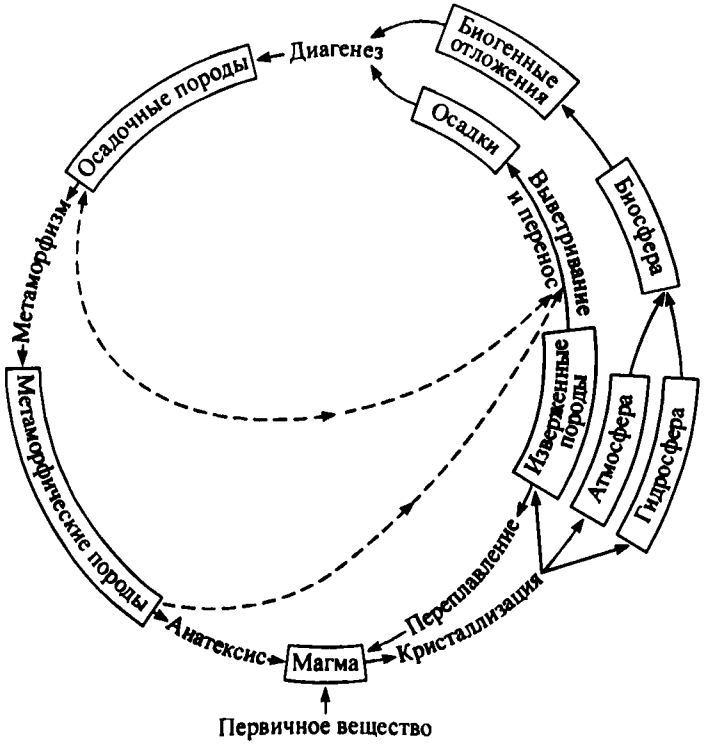


Рис. 35. Геохимический цикл (Б. Мейсон)

При характеристике процессов будут отражены следующие моменты: существующие представления о ходе процесса; основные проблемы; методы исследования; параметры (факторы) миграции элементов – *T*, *P*, pH, Eh и др.; типоморфные элементы; изоморфизм; концентрация рудных элементов и др.

8.1. Геохимия магматического процесса

Традиционно рассмотрение данной темы начинается с эндогенных (гипогенных) процессов, а среди последних – с магматического процесса. Однако является ли он начальным в геохимическом цикле? Однозначного ответа на этот вопрос пока нет.

Процессы, протекающие на глубине, недоступны для непосредственного наблюдения, изучения. Имеющиеся модели строения Земли и возможные состояния вещества построены на логических соображениях, в основе которых лежат чаще всего косвенные данные. Источники информации о глубинах Земли: исследования метеоритов, сейсмические и другие геофизические данные, экспериментальные методы и методы моделирования, новые объекты (породы Луны, данные космических аппаратов о других планетах, глубинное бурение), изотопная геохимия, исследования современного вулканизма, данные петрургии (каменное литье) и др.

Трудно дать точную и полную картину глубинного, в частности, магматического процесса, так как встает множество проблем и в том числе – проблемы происхождения Земли и космоса.

Одна из проблем – *происхождение родоначальной материнской магмы*. Принимая точку зрения о холодном начальном состоянии вещества Земли, А.П. Виноградов [21] высказал предположение, что Земля изначально не была однородной, гомогенной. Пылевидные частицы в процессе роста Земли дифференцировались и формировали первые слои Земли (ядро – мантия – кора). Материалом мантии Земли было вещество, близкое по составу ультраосновным породам или каменным метеоритам. В результате последующего локального разогрева происходил односторонний, направленный процесс дифференциации, который привел к разделению силикатного вещества планеты на две главные фазы: *легкоплавкую*, по составу подобную базальтическому стеклу, т.е. базальтам земной коры, и *тугоплавкую*, по составу отвечающую дунитам или перидотитам – породам мантии Земли. Образование легкоплавкой фазы сопровождалось *дегазацией* веществ, образовавших позже океан и атмосферу. Таким образом, базальтовая магма является *вторичным* продуктом в истории Земли. Воспроизвести этот процесс можно при помощи так называемого *зонного плавлении* (А.А. Ярошевский).

По А.П. Виноградову, Земля никогда не была полностью расплавлена, однако процесс выплавления и дегазации не носил катастрофиче-

ский характер, но захватывал всю поверхность Земли, покрывая ее бесчисленным количеством вулканов.

Гипотеза *зонной плавки* мантии под действием радиогенного тепла, предложенная А.П. Виноградовым, подтверждается экспериментальными исследованиями. Зонная плавка могла количественно обеспечить одновременное *формирование остаточного вещества мантии, земной коры, гидросферы и атмосферы* (А.Б. Ронов).

Одним из механизмов перемещения вещества из внутренних частей Земли принято считать *конвекцию*, которая зарождается на границе нижняя мантия – ядро. В результате конвекции из мантии выносятся элементы несовместимые (некогерентные) с главными элементами породообразующих минералов мантии, такие, как K, U, Th, TR, Zr, Nb, Yb, H, P и др., а также газы, радиогенные изотопы и пр. Таким образом происходит разделение мантии на *деплетированную – обедненную* этими элементами и *недеплетированную* – не затронутую конвекционно-магматическим фракционированием и дегазацией. Перемещение вещества приводит также к появлению мантийных плюмажей (горячих точек) и геодинамическим процессам (рис. 36).

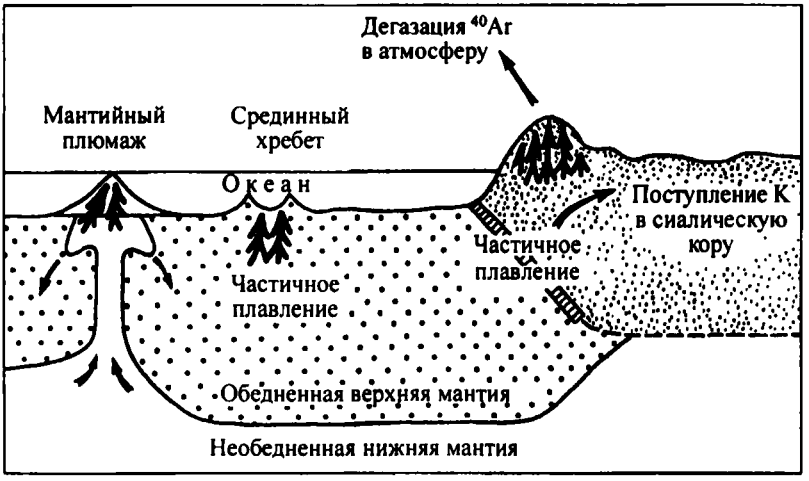


Рис. 36. Схема взаимодействия мантии и земной коры (по Р. Харту)

Предполагается, что пластичное, горячее вещество глубоких горизонтов мантии поднимается в виде узких субвертикальных колонн или

плюмов. Колонны вещества, которые поднимаются с границы нижняя мантия – ядро, названы суперплюмами. С гипотезой мантийных плюмов связывают внутриплитный магматизм и образование континентальных рифтов [26].

Изучение состава главных петрохимических типов изверженных пород дает информацию об источнике силикатных расплавов, о их происхождении. Магмообразование может быть связано с двумя независимыми источниками – *ювенильным подкоровым (мантийным) и палингенным коровым*.

В результате геохимических исследований современных базальтовых пород было установлено, что важной генетической характеристикой любых магм (основных, кислых, щелочных) является поведение изотопов (Ar, He, Rb – Sr, Sm – Nd, U – Th – Pb и др.). Известно, что соотношения изотопов одного и того же элемента не изменяются при процессах плавления, дифференциации и др., т.е. они соответствуют таковым в *источнике плавления*.

На диаграмме в координатах ε Nd – $^{87}Sr/^{86}Sr$ (которые стали эталонными) наметился общий линейный тренд (точки на вариационной диаграмме, расположенные на одной прямой) так называемой *мантийной последовательности*, охарактеризованной глобальными конечными мантийными компонентами (табл. 12). Так, современный валовой состав Земли или *однородный мантийный резервуар* (PREMA) характеризуется значениями: ε Nd = 0, а отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ принимается равным 0,7045.

Таблица 12

Используемые сокращения (магм) компонентов

Аббревиатура	Расшифровка
PREMA	*PREvalent MAntle* – преобладающая мантия
	Depleted MORB Mantle – компонент обедненной (деплетированной мантии)
MORB	*Middle Oceanic Ridge Basalts* – базальты срединно-океанических хребтов (СОХ)
BSE	*Bulk Silikate Earth* – валовый состав Земли
PHJR	*Primordial Helium Jsotope Reservair* – первичный гелиевый изотопный резервуар
FOZO	*FOcus ZOne* – фокусная зона (гипотетический компонент мантийных плюмов)
EM	*Enriched Mantle* – обогащенная магния
C	*Common* – общий изотопный компонент для базальтов СОХ

В узких интервалах ε Nd – ε Sr находятся другие конечные компоненты: DM или DMM, MORB – компоненты *обедненной* (*деплетированной*) мантии (обедненной изотопными элементами); EM1 и 2 – компонент *обогащенной* мантии: EM1 – с умеренными изотопными отношениями $^{87}Sr/^{86}Sr$, низкими значениями ε Nd и нерадиогенным свинцом; EM2 – высокими отношениями $^{87}Sr/^{86}Sr$, низкими значениями ε Nd и относительным обогащением радиогенным свинцом, что связывают с субдуцированием в мантию терригенных осадков; BSE и PHJR (а также PREMA, FOZO, C) – универсальные сильные компоненты *мантийных плюмов* или *нижней мантии*; HJMU – *плюмовый компонент* мантии, обогащенный ураном. Все наблюдаемые изотопные вариации в магмах объясняются смешением четырех конечных мантийных компонентов (т.е. магм) – BSE, DMM, HIMU, EM1,2, к которым может примешиваться коровый материал (коровая контаминация) [5].

Зная изотопные данные, которые определяются по породообразующим и акцессорным минералам, можно предположить характер смешения магм – мантийных выплавок разных уровней и участие корового материала.

Таким образом, существующее разнообразие магм и горных пород и их геохимические особенности определяются глубиной селективного плавления родоначального мантийного материала и дальнейшей его эволюцией в различных геотектонических обстановках. Сделана попытка связать химический состав горных пород с динамикой плит. Для объяснения образования различных изверженных комплексов и пород различного состава привлекаются модели кристаллизационной дифференциации (фракционирование) и незаслуженно забытые процессы контаминации и гибридизма магм.

Далее рассмотрим механизм процесса кристаллизационной дифференциации (фракционирования) магмы, как одну из более ранних и признанных моделей образования магматических комплексов и пород.

8.1.1. Кристаллизационная дифференциация

Что такое магма? По современным представлениям, магма – это глубинная поликомпонентная (микрогетерогенная) ионно-электронная (молекулярная) жидкость или раствор – расплав силикатного состава, содержащий как тугоплавкие, так и легколетучие компоненты.

В какой форме находятся химические элементы в магме?

На основании всесторонних исследований было показано [70, 28], что в магме присутствуют как элементарные ионы Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} и др., жестко скрепленные кремнекислородные и им подобные анионные комплексы $[SiO_4]^{2-}$, $[SiO_3]^{2-}$, $[Si_2O_5]^{2-}$, $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$, $[TiO_4]^{2-}$ и др., так и различные по сложности агрегаты атомов – *сиботаксические* группы, внутреннее строение которых определяется понятием «ближнего порядка» (в отличие от дальнего порядка кристаллических структур). Такие сложные комплексы и группы атомов или ионов представляют собой зародыши минералов – *«кванты кристаллизации»*, которые формируются еще до начала кристаллизации магмы [36]. Зародыши предкристаллизационного периода магмы отличаются от минералов и по структуре, и по составу. Состав зародышей непрерывно меняется в результате обмена с расплавом, т.е. стехиометрические соотношения компонентов в них не остаются постоянными. В магме могут присутствовать анионы: O^{2-}, OH^-, F^-, Cl^- и др.

Таким образом, существование магмы (или расплава), как одной из *форм нахождения* элементов, возможно благодаря подвижному равновесию между отмеченными комплексами, группами, минералами и отдельными ионами. Это равновесие поддерживается и внешними факторами – параметрами магматического процесса.

Параметры (факторы) процесса

1. *Температура* (*T*) – магматический процесс идет на фоне понижения температуры (мантийных и других выплавок) и находится в пределах: 1800 – 1500 °С для ультрабазитовых магм; 1300 – 1100 °С – для основных расплавов; гранитная магма (кислые магмы) кристаллизуется в пределах 1100 – 700 °С.

2. *Давление* (*P*) – в зависимости от глубины становления магмы колеблется от 550 до 5500 атм соответственно для корового (глубина 5 – 2 км) и мантийного (гл. 100 – 500 км) магматизма, что наряду с температурой влияет и на *степень плавления*, и, следовательно, на состав выплавляющихся магм.

3. *Гравитация* – постоянно действующий фактор.

4. *Концентрация* веществ в расплаве меняется по закону действующих масс.

Основные типы массопереноса – *конвекция*, в меньшей мере – *диффузия*, а также *флотация* пузырьков, особенно характерная для гипабиссальных условий (эманационная дифференциация).

Индикатором щелочности расплава являются O^{2-} – анионы, а основность (щелочность) катиона может быть охарактеризована ионным потенциалом ψ.

Повышение кислотности расплава определяется степенью полимеризации кремневой кислоты (изополикремневых кислот): H_4SiO_4 < < H_2SiO_3 < $H_4Si_8O_{22}(OH)_2$ < $H_6Si_4O_{10}(OH)_2$. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит с переходом от силикатов к алюмосиликатам. Таким образом, процессы выплавления, эволюция и условия кристаллизации расплава, контролируемые *PT*-условиями, определяют геохимические особенности магматических пород.

Как и почему происходит кристаллизация минералов из магмы?

Основным методом изучения образования пород является исследование кристаллизации искусственных расплавов в лаборатории.

Начало кристаллизации минералов связано с охлаждением расплава, понижением температуры. В зависимости от *PT*-условий состав расплава может существенно, в широких пределах изменяться. Так как типы пород повторяются, следовательно, существует *единая схема кристаллизации*, т.е. при кристаллизации магмы осуществляются вполне определенные закономерности, исключающие произвольно-случайный характер процесса в целом.

Н. Боуэн (1887 – 1956) дал классическую картину общей эволюции расплава в процессе его кристаллизации от ультраосновного до гранитного, основываясь на экспериментальных исследованиях. Последовательность образования минералов из родоначальной базальтовой магмы подчиняется определенным законам, и в частности, установленному Боуэном «*реакционному принципу*».

Процесс кристаллизации разделяется на два ряда (или ветви): левый – прерывный реакционный меланократовый и правый – непрерывный лейкократовый (рис. 37).

Правый непрерывный ряд представляет собой полевые шпаты, которые *постепенно* меняют свой состав, но не меняют структуру. Происходят изменения твердого раствора – единого изоморфного ряда анортит – альбит.

В левом ряду происходят скачкообразные изменения. При этом меняется и химический состав, и структура от изолированного тетраэдра SiO_4 (оливин) к простым цепочкам (пироксены), затем сдвоенным цепочкам (амфиболы), слоям (слюды) и каркасным решеткам (калиевый полевой шпат, кварц). Однако, как замечает Боуэн, каждый минерал левой ветви также является членом непрерывного изоморфного ряда.

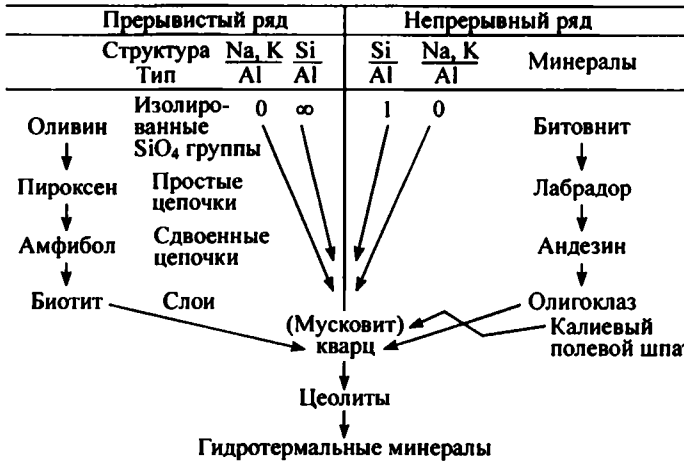


Рис. 37. Реакционные ряды Боуэна [1]

Вышестоящий минерал выделяется раньше нижестоящего, который может получиться только в результате реакции ранее выделившегося минерала с оставшимся расплавом, в чем и заключается *реакционный принцип Боуэна*. Итак, при понижении температуры расплава первыми появляются форстерит (Mg_2SiO_4) и кальциевый полевой шпат и, если не происходит их частичное (или полное) удаление, формируется габбро или базальт. Процесс пойдет дальше только в том случае, если произойдет отделение или *фракционирование* ранее выделившихся минералов. Чем интенсивнее происходит *фракционирование*, тем дальше заходит реакционный процесс. По Н. Боуэну, все разнообразие изверженных пород обусловлено *фракционной кристаллизацией* базальтовой магмы. «Фракционная кристаллизация является важным видом магматической дифференциации, когда из одной однородной исходной магмы образуется несколько различных горных пород» [2].

Установленная Н. Боуэном последовательность кристаллизации наблюдается и в фазовых диаграммах, а также отражает общие известные химические, кристаллохимические, энергетические тенденции элементов силикатных расплавов. Рассмотрим главные из них.

1. Н.В. Белов [15] предлагает *кристаллохимическое* обоснование отмеченного порядка выделения минералов. Основу стеклообразной массы расплава составляют тетраэдрические группы $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$, которые по мере понижения температуры подключаются к октаэдрическим

группам $[MgO_6]$, создавая основу для кристаллов оливина. Такому объединению групп способствуют близкие размеры ребер этих октаэдрических и тетраэдрических групп (соответственно 2,7 – 2,9 Å и 2,55 – 2,75 Å). За магнием в будущие кристаллические структуры будут следовать его аналоги – Ni, Zn, V, Cu, Ti, Cr и др.

Октаэдры типа $[CaO_6]$ имеют бóльший размер ребер – 3,7 – 3,8 Å, не соизмеримый с размерами одиночного кремниевого тетраэдра, поэтому они подключаются к диортогруппам типа $[Si_2O_7]$, $[SiO_3]$ и каркасам типа $[(Si,Al)O_2]\infty$. Группы $[AlO_4]$ и $[SiO_2]\infty$ образуют алюмокремнекислородный каркас $[Al_2Si_2O_8]$ – основа первого минерала правой ветви реакционного ряда – анортита. За кальцием следуют его аналоги – Na, Sr, K, Rb, TR и др. Алюмо-кремнекислородный каркас может раздвигаться и в образовавшиеся большие полости могут входить Cl, S, $[CO_3]$, $[SO_4]$, что мы видим в содалите $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$; канкрините $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}]\cdot[CO_3,SO_4]_6Cl_2$; гаюине $(Na,Ca)_{4\text{-}8}[AlSiO_4]_6\,(SO_4)_{1\text{-}2}$; нозеане $Na_8[AlSiO_4]_6(SO_4)$ и др.

Таким образом, по мнению Н.В. Белова, процесс кристаллизации магмы представляет собой замену существующего в ней «ближнего порядка» (не твердо фиксированные группы) на «дальний порядок» (минералы).

2. Усложнение структурных построек связывается с процессом полимеризации кремнекислородного тетраэдра:

$$SiO_4 \rightarrow Si_2O_6 \rightarrow (Si_4O_{11})_2(OH)_2 \rightarrow (Si_4O_{10}).$$

3. Полимеризация приводит к усилению вязкости расплава. Как известно, ультраосновные и основные магмы более подвижны, тогда как кислые магмы очень вязкие. По выражению Н.В. Белова, изометрические группы более подвижны, им легче «повернуться», труднее это сделать более вытянутым группам и особенно сложно – пластам и каркасам. Кристаллизация таких «неудобных» расплавов становится возможной только при наличии минерализаторов (F, Cl, OH и др.), которые способны стать на место кислорода в бесконечной цепочке

$$\ldots O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O\ldots$$

и замкнуть ее. Однако, как отмечает В.Ф. Барабанов, катионы Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+} и др. еще более энергично разрушают связь, препятствуют полимеризации и, следовательно, повышению вязкости расплава.

4. О щелочности или кислотности расплава можно судить по содержанию сильных катионов (Na^+, K^+, Ca и др.) и сильных анионов (Cl^-, F^-,

O_2^{2-} и др.). Обилие кислотных летучих компонентов – H_2O, CO_2, HCl и HF определяет меньшую щелочность по сравнению с основной магмой. [Кислотность – щелочность элементов определяется значением ионного потенциала (ψ)]. В порядке убывания основности (щелочности) катионы располагаются в такой ряд: Cs > Rb > K > Na > Li > Ba > Sr > Ca > > Mg > Fe^{2+}. В порядке повышения кислотности: $O^{2-} < H^1 < CO_3 < F^- < Cl^-$. Так, от форстерита Mg_2SiO_4 к диопсиду $CaMgSi_2O_6$ идет усиление кислотности, понижение щелочности. Замена кислорода на группу (OH) указывает на повышение кислотности.

5. Индикаторами окислительно-восстановительных условий расплава являются некоторые элементы, соотношение Fe^{3+} и Fe^{2+} в горных породах, а также состав газово-жидких включений. Так, с флюидами из мантии поступают восстановители H_2, CH_4, CO. Восстановителями также являются Fe^{2+}, H_2S и др. А вот вода и CO_2 могут быть окислителями.

Показателем окислительно-восстановительных условий расплава может быть фугитивность кислорода (f_{O_2}), или парциальное давление, которые можно рассчитать, используя термодинамические параметры для равновесных реакций. В магме фугитивность кислорода зависит от соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+}, H_2O и H_2 и других так называемых буферных равновесий. Как отмечает А.И. Перельман [8], для магм «не характерны столь восстановительные условия, как в земном ядре, гидротермальных системах или болотах земной поверхности, и столь окислительные, как в реках, морях, океанах, озерах, многих почвах с их высоким содержанием свободного кислорода». Прямой зависимости петрографических типов пород от окислительно-восстановительных условий нет.

6. В ходе дифференциации магмы увеличивается количество SiO_2, K_2O и Na_2O, но падает содержание MgO, FeO, CaO, Al_2O_3. В левой ветви схемы Боуэна наблюдается такая последовательность – смена главных петрогенных элементов или их групп: MgO – FeO – MnO – CaO, а Al растет к мусковиту. В правой ветви: Ca – Na – K; Al сменяется кремнием.

При недостатке в расплаве Al образуется мелилит $(Ca, Na)_2$ (Mg, Al), $[(Si, Al)_2O_7]$, при недостатке же кремния кристаллизуется лейцит и нефелин [9].

Нужно помнить, что полного выделения элемента из расплава на любом этапе кристаллизации не происходит, предполагается только *преимущественное* выделение.

7. Согласно Б. Мейсону [6], «с помощью изложенных принципов, управляющих магматической кристаллизацией, можно лишь описать, а

не объяснить, как основные элементы распределяются по различным минералам и почему это происходит», объяснение же должно основываться на термодинамических соображениях.

8. Как известно, любая природная система стремится к равновесию, к устойчивости с минимальным запасом свободной энергии. Стремление к равновесию выражается термодинамическим изобарно-изотермическим потенциалом $Z = U - TS + PV$ или $\Delta Z = \Delta H - TS$ (см. тему 6). Изменения P, T, C (концентрация) нарушает равновесие и вызывает превращения в системе, которое контролируется принципом Ле-Шателье. Так, при понижении температуры идут экзотермические реакции; возрастание давления приводит к образованию минералов с меньшим объемом, т.е. с большей плотностью. При повышении концентрации какого-либо элемента реакции направлены на понижение его концентрации, т.е. образуются минералы, обогащенные этим элементом. Изменение равновесия при этом контролируется законом действующих масс.

9. Одним из основных положений термодинамики является правило фаз, сформулированное В. Гиббсом для закрытых систем: С = К + 2 – Ф. Это правило устанавливает связь между числом термодинамических степеней свободы системы – С (температуры, давления, концентрации), числом участвующих компонентов К и числом образующихся фаз (минералов) Ф. Так как кристаллизация магмы проходит в интервале определенных температуры и давления, т.е. эти факторы переменны, то число степеней свободы будет равно двум (С = 2) и правило можно записать так: Ф = К – число фаз (минералов) равно числу компонентов. Как уже было отмечено, основными типоморфными элементами магмы, как физико-химической системы, являются O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na и K, а основными породообразующими минералами – кварц, полевые шпаты, оливин, пироксены, амфиболы, слюды, фельдшпатоиды, т.е. *те же 6 – 8 минералов, по числу наиболее распространенных элементов.*

Правило фаз помогает судить об устойчивых (равновесных) или неустойчивых (неравновесных) минеральных ассоциациях [36].

10. Последовательность выделения минералов из расплава согласуется с изменением энергетических коэффициентов, предложенных А.Е. Ферсманом, с его геоэнергетическим принципом. Для основных катионов реакционного ряда выстраивается такой ряд:

	Mg	Fe	Ca	Na	K
EK	2,15	2,12	1,75	0,45	0,36
R_i	0,78	0,83	1,06	0,98	1,33

Последовательность выпадения катионов, таким образом, идет в направлении понижения эков, что связано с увеличением радиуса, и должна отвечать понижению энергии кристаллической решетки минералов, рассчитанной на единицу скелета. Однако данные энергии кристаллических решеток часто оказываются противоречивыми. Неудовлетворительность таких расчетов можно объяснить тем, что минералы не чисто ионные соединения, часто присутствуют ковалентные связи (например, кислород!). И самое главное – образование комплексов – скелетов будущих минералов начинается *задолго* до начала кристаллизации расплава. Следовательно, энергия их образования выделяется еще в жидкой фазе и *не* оказывает влияния на последующий порядок появления минералов, и не может входить в суммарное количество энергии, выделяемой в момент кристаллизации. Силы, связывающие атомы или ионы в молекулы, в понятие энергии решетки не входят [70].

Так как оценить пай энергии, выделяемый в момент кристаллизации соединением, невозможно, В.И. Лебедев предлагает оценить относительные его величины, используя степень поляризации кислорода. Применительно к ряду Боуэля: количество поляризованного кислорода в соединениях в правой и левой ветви (сверху вниз) закономерно уменьшается и в кварце весь кислород деполяризован. Следовательно, чем выше поляризация ионов, тем раньше произойдет кристаллизация решетки.

Кроме поляризации кислорода, пай энергии соединения зависит от координационного числа Al, на которые, в свою очередь, влияют внешние условия [36].

Для объяснения последовательности кристаллизации минералов из расплава привлекается энергия атомизации, электроотрицательность, теплота плавления, теплота образования и пр.

8.1.2. Изоморфизм и рудообразование в породах протокристаллизации

По классификации В. Гольдшмидта и А.Н. Заварицкого для ранней стадии магматического процесса (протокристаллизации), *типоморфными* элементами являются следующие: *литофильные* – Si, Al, Mg, Ca, Na, K; *сидерофильные* – Fe, Ti, Mn, Cr, Ni, Co, V; *халькофильные* – Cu, Ag, Au; *элементы группы платины* – Os, Jr, Pt, Ru, Rh, Pd; *элементы магматических эманаций* – C, H, F, O, P, S, Cl, B.

Для минералов ранней кристаллизации ультраосновных и основных магм – оливина и пироксенов – характерны элементы-примеси, способ-

ные замещать Fe^{2+} и Mg^{2+}: Ni, Co, кроме того, отмечаются Mn, Zn; Cr является рудообразующим элементом, наряду с Ti и Fe (магнетит, титаномагнетит, хромит).

Концентрация Cr в продуктах ранней кристаллизации (в наиболее магнезиальных ультрамафитах) объясняется его повышенным кларком в ультраосновных породах, его сидерофильностью, высокой энергией кристаллической решетки оксида Cr и его высокой температурой плавления (2265 °С), а также высоким значением электроотрицательности (æ = 1,6), близким к Si (æ = 1,9). В соединении с кислородом Cr проявляет свои сильные свойства поляризатора, что выражается в высокой доле прочной ковалентной связи. Хром не входит как изоморфная примесь ни в оливин, ни в пироксен, так как для компенсации заряда (Cr^{3+}) в этой магме отсутствует Al (или его очень мало) и хром образует свой минерал хромит ($FeCr_2O_4$).

Как отмечает А.А. Маракушев [40], магнезиальные расплавы максимально способствуют повышению доли 6-валентного хрома, понижению его координационного числа до 4 и увеличению энергии связи с кислородом (Cr – O) от 40 ккал (Cr^3 с координацией 6) до 110 ккал. Повышение щелочности расплава неблагоприятно для развития хромитового оруденения, которое затем вытесняется магнетитовым.

Элементы группы платины тоже имеют высокие значения электроотрицательности и потенциала ионизации и могут ассоциировать как с хромитом, так и с сульфидами. Они способны проявлять литофильные, сидерофильные и халькофильные свойства, и их отделение от магмы зависит от содержания серы. При высоком содержании серы, до момента выделения хромита, произойдет ликвация расплава на две несмешивающиеся жидкости. Тогда элементы группы платины проявят свои халькофильные свойства и «уйдут» в сульфидный расплав, где и выделятся в самородном виде. При наличии мышьяка образуется сперрилит $PtAs_2$. Если серы мало и расслоения не произойдет, тогда эти элементы проявят свои сидерофильные свойства и «пойдут» за и Cr и Fe, образуя скопления в дуните в ассоциации с хромитом.

Было отмечено, что родий, иридий, рутений и осмий накапливаются в пирротиновых, а палладий и платина – в халькопиритовых рудах [8].

Обогащение расплава серой, как уже отмечалось, приводит к его разделению, к *ликвации* на две несмешивающиеся жидкости – сульфидную и силикатную. Этот процесс происходит в расплавах, богатых Mg и бедных Fe. Высокие содержания железа способствуют растворимости сульфидов

и препятствуют ликвации. В силикатных расплавах может раствориться 6 – 7% сульфидов, но по мере охлаждения растворимость их падает и начинается расслоение. Образовавшиеся капельки жидких сульфидов под действием гравитации могут погружаться на дно магматической камеры и, имея более низкую температуру плавления, кристаллизуются позже силикатов. В пользу такого порядка кристаллизации говорит *сидеронитовая* структура. При наличии в расплаве газовой фазы капельки сульфидов могут подниматься вверх и, так же как и на дне камеры, образовывать скопления. Однако отделение сульфидов может закончиться на разных стадиях, и тогда наряду с концентрацией и формированием месторождений образуется рассеянное, вкрапленное оруденение.

Содержание серы в расплаве будет влиять и на поведение никеля. Так, при высоком содержании серы образуется расплав пирротина с растворенными в нем сульфидами Cu, Ni и других рудных элементов. Формируются Cu – Ni сульфидные руды, где первым выделяется никельсодержащий пирротин, затем пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$ и в конце – халькопирит. При низком содержании серы образуется только расплав сульфида меди – халькопирит в виде вкрапленного оруденения. Никель же в этом случае в виде изоморфной примеси войдет в силикаты Mg и Fe (оливин и пироксены) и акцессорные минералы.

Обогащение серой и образование промышленных сульфидных руд (пирротин, пентландит, халькопирит), которые в свою очередь обогащены Se и Te, характерно для плагиоклазсодержащих перидотитов, ассоциирующих с габбронноритами. В этих породах, богатых Al, Ca и Ti, может еще концентрироваться Cr (Печенга, Бушвельд и др.).

Железо в породах ультраосновного состава присутствует в силикатах в виде изоморфной примеси и только при наличии Al входит в состав шпинели. Концентрация Fe в виде магнетита зависит от парциального давления кислорода (точнее его фугитивности): высокое парциальное давление кислорода приводит к образованию магнетита на ранних стадиях кристаллизации до пироксена и плагиоклаза. При низком парциальном давлении кислорода концентрация магнетита связана с породами кислого состава и последовательность выделения будет иная: пироксен – плагиоклаз – магнетит. Средние значения парциального давления O_2 приводят к тому, что магнетит выделяется на всех стадиях кристаллизации магмы.

Таким образом, с породами ультраосновного-основного ряда связаны месторождения хромита, платины, титаномагнетита, магнетита, алмазов, ильменита и месторождения медно-никелевых сульфидных руд.

Специфическими элементами основных пород являются Sc, Ca, V, Cu, Ti, Sb, F, P, Zn, Cd.

В продуктах (породах и минералах) ранней кристаллизации обнаружен свободный H, C, Ti^{3+} (недоокисленная форма), преобладает Fe^{2+}, что указывает на восстановительные условия.

Вот некоторые характерные изоморфные замещения для минералов ранней стадии кристаллизации:

В оливине	$Fe^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+}$	Изовалентный изоморфизм
(в периклазе)	$Mg^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ $Mg^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$	
	$Mg^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$ $Mg^{2+} \rightarrow Sc^{3+}$	Гетеровалентный
В титано-магнетитах	$Ti^{3+} \rightarrow V^{3+}$ $Ti^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ $Ti^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ $Fe^{3+} \rightarrow 5C^{3+}$ $Fe^{3+} \rightarrow V^{3+}$	Изовалентный
	$Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$ $Mg^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$	Гетеровалентный
В магнетите	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ $Fe^{3+} \rightarrow V^{3+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ $Fe^{3+} \rightarrow Ti^{3+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$	Изовалентный
В пироксенах и амфиболах	$Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ $Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ $Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ $Fe^{3+} \rightarrow V^{3+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$	Изовалентный

	$Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ $Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ $Fe^{2+} \rightarrow Sc^{3+}$ $Mg^{2+} \rightarrow Sc^{3+}$	Гетеровалентный
В плагиоклазах	$Ca^{2+} \rightarrow Na^{+}$ $(Na^{+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Al^{3+})$	Гетеровалентный
В самородной платине	$Pd^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	Гетеровалентный
В осмириде	Os – Pt Os – Ru	Изовалентный

Следует отметить, что более ранние оливины гипербазитов богаче форстеритовой (магнезиальной) составляющей. По мере понижения температуры кристаллизации возрастает железистость оливинов. Co и Ni – типоморфные примеси: содержание их убывает к железистым разностям.

Большая группа пироксенов в породах ультраосновного – основного состава представлена главным образом ромбическим рядом – маложелезистыми минералами. Более магнезиальные ромбические пироксены являются и более высокотемпературными.

Носителями значительных количеств примесей в породах ультраосновного – основного состава являются магнетит и титаномагнетит как наиболее изоморфноемкие минералы.

Главными элементами – примесями в магнетите являются Mg (до 9% MgO), титан (3 – 5% TiO_2), Al (3 – 5% Al_2O_3), никель, хром, кобальт, ванадий, которые присутствуют как в матричном магнетите, так и в составе включений (ильметите, шпинели, ульвошпинели) – продуктах распада твердого раствора. Отношения MgO/Al_2O_3 и Ni/Co являются типоморфными и уменьшаются (как и содержания Cr и V) от ранних фаз пород к более поздним. Очень характерен рисунок продуктов распада (решетчатый, пластинчатый, лестничный и др.).

Дальнейшее фракционирование расплава идет в сторону образования более кислых магм и возможно только при высоком парциальном давлении кислорода. Оставшаяся магма обогащается Si, Na, K, P, летучими (вода, F, Cl, B), редкими землями, рассеянными и другими элементами. Таким образом, *типоморфными* элементами конечных стадий

кристаллизации являются: литофильные элементы (Si, Na, K, Ca, Li, Cs и др.), элементы магматических эманаций (F, Cl, B, P и др.), редкие элементы (Sc, Nb, Ta, TR и др.).

На отдельных стадиях эволюции магмы может происходить отделение летучей фазы, что приводит к образованию пневматолитовых и гидротермальных пород и руд.

Предполагается, что приуроченность отдельных групп химических элементов к определенным типам пород (повышенные кларки) определилась еще в предрудную первичную дифференциацию вещества Земли, которая продолжилась при последующих процессах его перераспределения (магматизм, метаморфизм и метасоматоз, действие гидротерм). Дифференциация приводит к сепарации, концентрации из рассеянного состояния металлов к образованию месторождения. Следствием дифференциации является зональность месторождений, руд, элементов [48].

Исключительно важным является еще один вопрос: *сколько в магме воды*? Основные сведения о содержании воды и других летучих можно получить по выбросам (эксгаляциям) вулканов, а также по данным экспериментов. Отмеченные закономерности сводятся к следующему: при наивысшей температуре газы содержали кроме перегретого пара большие количества H_2, CO, NH_3, F, Cl, Mn, при более низкой – водяной пар, HCl, сернистые кислоты, фториды Fe и Cu, в более холодных условиях – водяной пар, H_2S, S и в самых низкотемпературных – водяной пар и CO_2. Было также отмечено, что газовая фаза из кратера вулкана обогащена сернистыми газами, которые из-за меньшей растворимости в магме выделяются из нее раньше, а остывающая лава обогащена галоидными газами, которые хорошо растворяются в магме и перемещаются вместе с ней вплоть до лавовых потоков [1].

Экспериментальными работами было показано, что в гранитном расплаве под давлением может быть растворено более 9% воды. По мере понижения давления растворимость воды падает. При давлении 1000 атм кислые расплавы могут растворить 3,3% H_2O, основные – 3%, ультраосновные – 2%. При возрастании давления, по данным А.А. Кадика [32], гранитная магма способна растворить 22% H_2O, базальтовая – 14%. «Наибольшая растворимость воды характерна, по-видимому, для щелочных магм». Часть воды присутствует в диссоциированном состоянии, часть связана в группы $Si(OH)_{4-6}$, ROH и др., а часть находится в молекулярной форме [8]. Однако Ф.К. Шипулин считает, что более

высокая растворимость воды – в основной магме. По принципу «подобное растворяется в подобном» растворимость воды должна быть выше в менее упорядоченном, менее полимеризованном расплаве и уменьшаться по мере роста его полимеризации с понижением температуры или изменением состава.

Магма может не только выделять флюиды, которые захватывают рудообразующие элементы, но и ассимилировать в свою очередь огромные массы флюидной воды из окружающих пород земной коры с растворенными в ней элементами...; «магма все время что-то поглощает, ассимилирует, принимает и все время что-то теряет, выделяет, расходует», т.е. магма – это динамическая, самоорганизующаяся активная природная система [1].

8.1.3. Классификация магматических пород

Используя геохимический подход, т.е. изучение минерального и химического состава, можно провести систематику любых *типов* пород (магматических, метаморфических, осадочных и др.) на группы, ряды, семейства и др. При классификации магматических пород широко используются диаграммы, построенные в координатах породообразующих элементов: (Na_2O + K_2O) – SiO_2, мас.%, треугольные диаграммы AFM, где A – сумма щелочей (Na_2O + K_2O), F – суммарное железо (Fe_2O_3 + + FeO) и M – MgO; редких и редкоземельных элементов (Nb – Y – Ce) и в сочетании их с породообразующими. Используется и метод нормативных пересчетов. Все магматические группы пород (ультраосновные, основные, кислые) подразделяются на ряд серий (или рядов): нормальную (толеитовую), известково-щелочную, субщелочную (умеренно-щелочную), щелочную.

Так, например, ультраосновные плутонические породы *нормального ряда* подразделяются на оливиниты – дуниты, перидотиты; *щелочного ряда* – мелилитолиты, фоидолиты ультраосновные (якупирангит, мельтейгит, йиолит, уртит), миссурит. Ультраосновные вулканические породы *нормального ряда* – пикриты; *щелочного ряда* – пикриты щелочные, мелилититы, фоидиты ультраосновные и так далее [см. Петрографический кодекс, 1995].

Для гранитоидов в настоящее время принята такая классификация. Граниты *S-типа* (осадочные – sedimentary) – образуются в результате переплавления осадочного материала; *I-типа* (изверженные – igneous)

– источником являются магматические породы; *М-типа* (мантийные – mantle) – образуются при плавлении субдуцируемой океанической коры; *А-типа* (анорогенный – anorogenis, безводный – anhyrous, щелочной – alkaline) – неоднозначный, наиболее дискуссионный генетический тип. Источником гранитов *А*-типа могут быть производные коры (мафические тоналиты нижней коры, тоналиты или гранодиориты, гранулиты), или они образуются в результате смешения мафических и салических магм. И еще одна точка зрения: граниты *А*-типа образовались в результате фракционирования непосредственно базальтовой магмы.

Л.В. Таусоном дана такая классификация гранитов: гранитоиды *толеитового* ряда (кислые производные толеитовой магмы); гранитоиды *андезитового* ряда (производные андезитовых магм, формирующиеся в островодужных обстановках) представлены диоритами; гранитоиды *известково-щелочного* ряда формируются в геодинамических обстановках активных континентальных окраин Невадийского типа и в центральных частях структурно-магматической зональности Калифорнийского типа; гранитоиды *латитового* ряда – производные трахиандезитовой (латитовой) магмы. Большую роль в их формировании играли мантийные плюмы (колонны разогретого вещества). Граниты *плюмазитового редкоземельного* ряда проявлены в геодинамических обстановках Калифорнийского и Андийского типов в континентальных рифтовых зонах и в областях внутриплитового магматизма; *ультраметаморфические* гранитоиды – глубоко метаморфизованные участки земной коры, образовавшиеся в результате мигматизации и последующего палингенного выплавления гранитоидных расплавов.

Итак, основная масса гранитоидов образована в результате выплавления вещества земной коры, что в сочетании с тектоникой определяет их геохимические особенности.

Что для них общее? В гранитах преобладают нечетные элементы, с большими радиусами, низкими ЭК и, следовательно, низкой энергией кристаллических решеток. Увеличивается по сравнению с породами протокристаллизации валовое содержание редких земель, легколетучих компонентов (H_2O, OH^-, F, B и др.), рудных редкометалльных (Sn, W, Mo, Zr, Nb, Ta и др.) и других элементов – примесей, которые следуют за породообразующими элементами в породообразующих (полевые шпаты, слюды, кварц) и акцессорных (сфен, апатит, магнетит, циркон, монацит, ортит и др.) минералах. Все минералы несут печать времени,

места и условий образования, являются типоморфными и могут быть использованы как *геохимические индикаторы* при решении петрологических проблем и вопросов рудообразования.

8.1.4. Некоторые геохимические особенности гранитоидов

По данным Л.Н. Овчинникова и В.В. Ляховича, граниты, образованные в результате палингенеза (типично интрузивные), характеризуются высокими содержаниями Nb, Ta, Li, Rb, Cs, Be, Sn, W, Zn, TR, Mn, U. В гранитоидах – производных основных магм – отмечаются повышенные концентрации минералов Fe, Ti, Ca (магнетит, ильменит, апатит и др.), содержащие V, Cr, Ni, Co.

Индикаторным для гранитов разного генезиса является отношение K/Rb, которое минимально в палингенных гранитах. Колебания этого отношения в гранитах различного типа не перекрываются. Как отмечает Л.Н. Овчинников [49], в ряду пород от ультрабазитов через долериты, габбро и гранитоиды к нефелиновым сиенитам закономерно возрастает «как концентрация наиболее основного La, так и общее содержание всей цериевой группы». На рис. 38 показано поведение лантаноидов в процессе дифференциации единой магмы. При переходе от океанических к континентальным толеитам и щелочным оливиновым базальтам возрастает фракционирование легких лантаноидов цериевой группы.

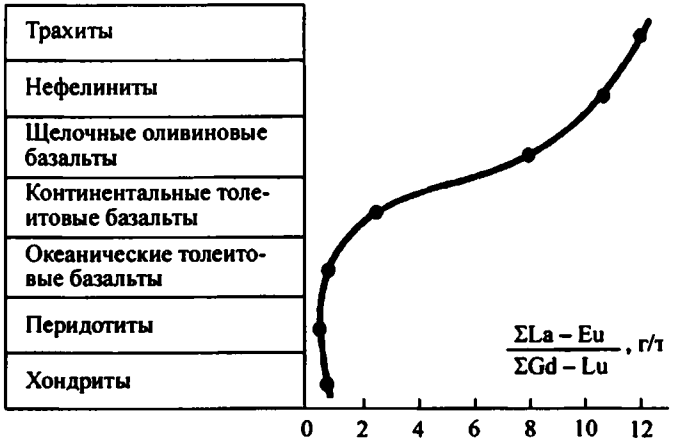


Рис. 38. Фракционирование цериевых редких земель в процессе эволюции состава первичных магм (Л.Н. Овчинников)

Кроме того, при переходе от толеитов (океанических и континентальных) к щелочным оливиновым базальтам (как океаническим, так и континентальным) резко снижается концентрация Cr и Ni и также резко возрастает содержание Ba, Rb, Nb, Zr.

Наиболее высокие содержания литофильных редких элементов характерны для магматических серий повышенной щелочности.

При рассмотрении генезиса кислых магм показательны отношения радиогенных изотопов, в частности, Sr и Nd. Кислые магмы, образованные в результате фракционирования родоначальной базальтовой магмы, будут иметь одинаковые отношения радиогенных изотопов. Если в процессе образования кислых магм участвовали коровые породы, тогда отношения стронция будут высокими, а неодима – пониженными.

Гранитоиды различных типов характеризуются своими химическими и минералогическими особенностями, но некоторые граниты имеют черты, относящиеся к двум каким-либо типам. Так, граниты S-типа всегда перглиноземистые и индекс ASI, т.е. отношение Al_2O_3/(Na20 + K_2O + Ca) изменяется в пределах от 1,01 до 1,99. Они всегда содержат богатый алюминием биотит, а также мусковит, кордиерит, гранат. Граниты же I-типа могут быть, как метаглиноземистыми, так и перглиноземистыми; их индекс ASI лежит в пределах от 0,69 до 1,10, реже до 1,20. Из темноокрашенных минералов для гранитов I-типа характерна роговая обманка.

Граниты M-типа (кварцевые диориты и тоналиты) относительно гранитоидов других типов обеднены SiO_2, K_2O, Rb, Nd и обогащены Mg, Ca. В их составе много Fe – Mg минералов.

Граниты A-типа характеризуются высокими содержаниями суммы щелочей (Na_2O +K_2O), высокими значениями отношения $FeO_{сумм}$ /Mg, низкими содержаниями Al_2O_3, CaO, MgO; обогащены Ga, Zr, Nd, Y, Zn, РЗЭ (за исключением Eu), галогенными (особенно F) и обеднены Sr, Sc, V, Eu. Темноокрашенные минералы представлены биотитом (аннитом), щелочными амфиболами и изредко натровым пироксеном. Используя диаграммы в координатах Zr + Nb + Ce + Y и $FeO_{сумм}$ /MgO или (K_2O + Na_2O)/ CaO, возможно отличить граниты A-типа от других типов гранитов. Для петрогенетической характеристики гранитов A-типа, как наиболее дискуссионного, можно воспользоваться треугольной диаграммой в координатах Nb – Y – Ce (рис. 39). Было показано (Г. Эби), что граниты с отношением V/Nb < 1,2 могут появиться при дифференциации базальтовой магмы (базальты океанических островов), а отношение Y/Nb > 1,2 указывает на более сложный источник [5].

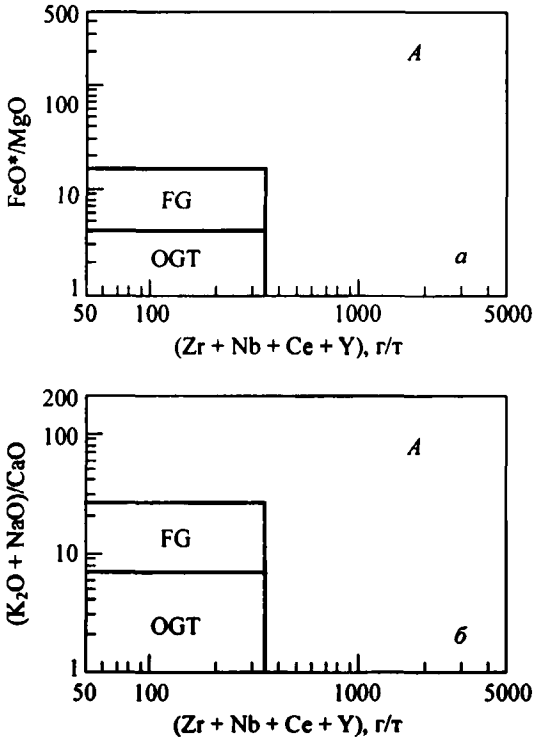


Рис. 39. Классификационные диаграммы FeO*/MgO – (Zr + Nb + Ce + Y) (*а*) и (K_2O + Na_2O) – (Zr + Nb + Ce + + Y) (*б*) для гранитов *A*-типа Дж. Вейлина: поля на диаграммах: *A* – граниты *A*-типа; FG – фракционированные граниты; OGT – нефракционированные граниты *M*-, *I*- и *S*-типов

Тенденцию к накоплению рудных элементов в поздние этапы становления гранитных массивов можно проследить по акцессорным минералам, которые в большинстве своем являются поздними по времени выделения. К числу важных рудогенерирующих способностей магмы он относит *повышенное содержание* рудных акцессорных минералов. В качестве индикаторов различного оруденения следует использовать только определенные минералы. Так, хорошим индикатором (минералом – концентратором) *на вольфрам и молибден* является *рутил*, а также сфен, магнетит и ильменит; *на вольфрам* – циркон, гранат; *на мо-*

либден – ортит, пирит; *на скандий* – ортит, гранат, ильменит и особенно – циркон; *на олово* – сфен, а также породообразующий минерал, очень изоморфноемкий – биотит.

Однако содержание олова в биотите и сфене является отрицательным показателем рудогенерирующей способности гранитной магмы на Sn [38].

Кстати, В.Ф. Барабанов дает такую картину изоморфизма в слюдах типа биотита:

	K	Mg_3	$[AlSi_3O_{10}]$	$(OH)_2$ – формула биотита
	↓	↓	↓	↓
Изоморфные элементы	Na			
	Ca	Fe^{2+}	Ti	F
	Rb	Fe^{3+}	Zr	Cl
	Ba	Ti	B	
	Cr			
	Sr	Mn	S	
	Li			
	Cs	V		
	Pb	Ni		
	Co			
	Ag	Zn		
	Nb			
	Ta			
	Sn			
	Ga			
	Cu			
	Zr			

Резкое обогащение материнской интрузии тем или иным компонентом связывается с представлением о *металлогенической специализации* магмы. Такое первоначальное обогащение гранитного расплава, по Т. Барту, может быть связано только с осадочным процессом, так как «осадочная дифференциация дает гораздо более контрастные результаты, а «плавильный котел» ведет скорее к гомогенизации вещества, чем к его дифференциации». Эту идею поддерживают А.И. Тугаринов и В.Л. Барсуков. Однако Л.В. Таусон [63] считает, что существенной первичной обогащенности магм рудными и редкими элементами *нет*, а

возникновение магматических очагов, способных генерировать руды, определяется *особенностями их формирования*, становления, кристаллизации и дифференциации. Следовательно, речь должна идти о *потенциальной рудоносности* интрузий, и решающим фактором ее проявления является *эманационное концентрирование*. Таким образом, рудогенерирующая роль магмы зависит от многих причин и, прежде всего, от состава летучих компонентов (известно, что с хлором мигрируют Fe, Au, Mo, Cu, с фтором – Sn, W, Nb, Ta, Be, с тем и другим – Pb, Zn, AS, Hg); времени отщепления их от магматического очага: каждый летучий компонент отделяется от тех интрузий или их частей, где достигается предел его растворимости. Так, отделение Cl начинается на ранних этапах дифференциации магмы – от интрузий повышенной основности; F отделяется, на более поздних стадиях, от кислых интрузий.

Данные по содержанию Ti и Sn и отношений Rb/Sr из гранитов оловоносных и неоловоносных провинций также не подтверждают теорию изначальной оловоносности расплава. Определяющим фактором концентрации Sn является коэффициент распределения олова ($D = K_{кр}/K_{ж}$), который зависит от летучести кислорода в расплаве. Многократное плавление мощных толщ вмещающих пород создает условия низкой f_{O_2}, необходимой для эффективной концентрации Sn в процессе магматической дифференциации [49].

На процессы миграции летучих влияют также размеры и глубина становления интрузий: более 10 км – абиссальные гранитные батолиты, 6 – 8 км – мезоабиссальные гранитные батолиты и менее 5 км – гипабиссальные гранитные интрузии. С точки зрения потенциальной рудоносности наибольший интерес представляют гипабиссальные интрузии, в апикальные части которых происходит подток летучих и редких элементов, т.е. эманационное концентрирование. Резкое повышение содержания летучих в апикальной части приводит к понижению вязкости и температуры кристаллизации расплава, что приведет к возникновению солевой и флюидной фазы, дающей начало гидротермальным растворам [63].

Таким образом, в результате фракционной кристаллизации в условиях повышенных значений парциального давления O_2 из единой базальтовой магмы возможно появление пород от ультраосновного до кислого состава. Для подтверждения модели кристаллизационного фракционирования можно использовать вариационные диаграммы: вариационные тренды (прямая линия, на которой расположены точки) фенокристаллов

и породные тренды должны совпадать. В случае несовпадения трендов следует искать другую модель эволюции магмы.

Тренды распределения РЗЭ позволяют установить роль отдельных минералов в процессе эволюции породы. Так, европиевая аномалия (Eu^{2+}) контролируется главным образом полевыми шпатами: в случае кристаллизационного фракционирования отмечается отрицательная аномалия в расплаве. Роговая обманка, сфен, пироксены и гранат дают положительную европиевую аномалию.

Деплетирование промежуточных РЗЭ относительно легких и тяжелых контролируется главным образом роговой обманкой. Деплетирование тяжелых РЗЭ относительно легких, вероятно, связано с гранатом в источнике.

При моделировании геохимических процессов, которое проводится на основе математических уравнений, используются элементы-примеси. Рассчитанные значения содержаний элементов-примесей наносятся на дивариантные, мультивариантные диаграммы и сравниваются с истинными значениями содержаний элементов-примесей в породе. Так, при частичном или порционном плавлении сильно изменяются содержания несовместимых элементов, увеличиваясь в расплаве относительно источника [5].

8.1.5. Щелочные горные породы

В схему кристаллизации пород из единой базальтовой магмы (по Н. Боуэну) не укладывается появление таких пород, как анортозиты и, особенно, нефелиновые сиениты. Для щелочной магмы характерно высокое содержание щелочей Na и K до 15%, тогда как в гранитоидах 5 – 7%, а в базальтах 3 – 4%. По содержанию кремния нефелинит, мельтейгит и ийолит близки к ультраосновным породам; тералиты, уртиты, эссекситы – к основным и миаскиты, фонолиты, луявриты, фойяиты и др. – к средним. Для некоторых групп щелочных пород характерны редкие щелочи, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U, Ga, Tl, а также высокая концентрация летучих F, Cl, S, CO_2, P и др. Щелочные породы содержат большое число минералов. С ними связаны месторождения апатита, нефелина, флогопита, а также редких элементов группы платины и др. Такие породы, как уртит, хибинит, луяврит формировались в окислительной обстановке, а нефелинит, ийолит, эссексит – в более восстановительной или восстановительной.

В щелочной обстановке амфотерные высокозарядные элементы (со средним значением ионного потенциала ψ) образуют комплексные анионы с большим радиусом (Ti, Zr и др.), входят в состав цирконосиликатов, титаносиликатов, эгирина и других минералов с более низкими значениями энергий кристаллической решетки по сравнению с акцессорными минералами.

Породообразующие минералы щелочных пород: нефелин, полевые шпаты, пироксены, амфиболы, иногда эвдиалит, апатит, мелилит, корунд.

В зависимости от отношения суммы молекулярных количеств щелочей $Na_2O + K_2O$ к молекулярному количеству Al, названного *коэффициентом агпаитности* (Na + K/Al), щелочные породы разделены на *плюмазитовые*, в которых количество глинозема преобладает над количеством щелочей (коэффициент агпаитности < 0,85), и *агпаитовые*, в которых щелочей больше, чем глинозема (коэффициент агпаитности > 0,85).

Ниже приведены возможные случаи изоморфизма в минералах щелочных пород:

$Ca^{2+} - Sr^{2+}$		$Na^{+} - La^{3+}$ и другие TR		
$Ca^{2+} - La^{2+}$ и другие TR, а также Y^{3+}		$Ta^{5+} - Nb^{4+}$	$Ti^{4+} - Fe^{2+}$	$Zr^{4+} - Ta^{5+}$
$Ca^{2+} - U^{4+}$	$Nb^{5+} - Ta^{5+}$	$Ta^{5+} - Ti^{3+}$	$Ti^{4+} - Fe^{3+}$	$Zr^{4+} - Ca^{2+}$
$Fe^{3+} - Nb^{4+}$	$Nb^{4+} - Ti^{3+}$	$Ta^{5+} - Ti^{4+}$	$Ti^{4+} - Th^{4+}$	
$Fe^{3+} - Ta^{5+}$	$Nb^{5+} - U^{4+}$	$Nb^{5+} - Ti^{4+}$	$Zr^{4+} - Ti^{4+}$	
$Zr^{4+} - Hf^{4+}$	$Sc^{3+} - La^{3+}$ и другие TR	$Ti^{3+} - Fe^{2+}$	$Zr^{4+} - Ti^{4+}$	
$Zr^{4+} - Nb^{4+}$	$Nb^{5+} - Fe^{3+}$	$Ti^{3+} - Fe^{3+}$	$Zr^{4+} - U^{4+}$	
$Na^{+} - Li^{+}$	$Sc^{3+} - U^{4+}$			
$Na^{+} - U^{4+}$	$Sc^{3+} - Th^{4+}$			

О происхождении щелочных пород нет единого мнения. Одни исследователи, как уже было отмечено, считают возможным появление щелочных магм в результате дифференциации кислой, основной или ультраосновной магмы как производных единой родоначальной базальтовой магмы. При нормальном ходе кристаллизации любой магмы в последние стадии происходит обогащение щелочами и летучими компонентами (F, H_2O, углекислота и др.), т.е. образование остаточного магматического щелочного расплава. Появление щелочных пород разных формаций (гранитной, габбровой и ультраосновной – щелочной) связывается с дифференциацией магмы на глубине. Путями подъема дифференциатов служили неоднократно подновляющиеся разломы. Так, к

разломам, которые не проникали глубже сиалической оболочки, приурочены щелочные породы, генетически связанные с гранитной магмой; к более глубинным разломам приурочены интрузии щелочно-габброидной формации и к разломам глубокого заложения – интрузии ультраосновной – щелочной формации.

Другая точка зрения на преобразование ультраосновной или кислой магмы в щелочную связывается с процессом гранитизации. Под воздействием инфильтрационного потока «сквозьмагматических» глубинных растворов, богатых водой и щелочами, происходит выплавление гранитной магмы, т.е. магматическое замещение вмещающих пород. При взаимодействии с вмещающими породами, отличными по составу от гранитов, в сквозьмагматических растворах и замещающих породах произойдет повышение химических потенциалов (или активности) щелочей, что приведет к вытеснению более слабых оснований (Ca, Mg, Fe) более сильными (Na, K) и образованию щелочной магмы. Наиболее высокое повышение активности щелочей наблюдается при замещении карбонатов (особенно доломитов) и основных пород. При благоприятной тектонической обстановке щелочная магма может отделиться от периферических частей магматического очага.

Щелочные породы, пространственно и генетически связанные с породами ультраосновного состав, ряд исследователей считает магматическими, образованными в процессе дифференциации на глубине единой базальтовой или перидотитовой магмы. При неоднократном внедрении по коническим разломам различного по составу расплава образуются породы от ультраосновных до щелочных (от центра к периферии). Такие массивы характеризуются концентрически-зональным строением (интрузии центрального типа).

Другая группа исследователей придерживается точки зрения реакционно-метасоматической зональности интрузий. Так, ийолиты рассматриваются как контактовые образования, возникающие в результате нефелинизации, т.е. реакции щелочных растворов с ранее выделившимися пироксенитами.

С породами ультраосновного – щелочного и основного – щелочного ряда пространственно и генетически связаны своеобразные породы – *карбонатиты*, появление которых также объясняется с разных позиций: магматической, метасоматической и гидротермальной. Имеющиеся в настоящее время геологические и геохимические данные (изотопы, минералы-индикаторы, микроэлементные отношения и др.) по щелоч-

ным породам и связанным с ними карбонатитам указывают на гетерогентность их источника – смешение вещества мантийного расплава при участии мантийных плюмов и коровой контаминации. Это материал типа HJMU, PREMA или MORB с примесью EM1. Кроме того, формирование щелочных пород и карбонатитов тесно связано с геодинамическими процессами. Так, при сопоставлении особенностей распределения Zr, Nb, TR, Th и других элементов-индикаторов в дифференцированных щелочно-базальтовых сериях континентальных и океанических областей наметились существенные различия. В дифференциатах из рифтовых континентальных провинций *резко* повышена концентрация редких элементов. Этот факт показывает, что магматическая дифференциация и глубина выплавления базальтовых магм имеют важное значение, а также масштабы их ювенильного ощелачивания. Последнее могло осуществляться в результате многократного концентрирования (подобно зонной плавке) щелочных, редких и малых элементов. Благоприятными участками могли быть зоны глубинного разлома или купола кристаллизующейся магмы [49].

Установленная почти постоянная связь карбонатитов со щелочными породами дает возможность предположить, что чисто карбонатитовый расплав может возникнуть в результате *ликвации* исходной магмы, которая могла происходить уже на раннем высокотемпературном этапе эволюции щелочной магмы. При этом допускается, что родоначальная щелочно-базитовая магма претерпела процессы кристаллизационного фракционирования и ассимиляции. Не исключается также и появление первичной карбонатитовой магмы (В.В. Врублевский).

По минеральному составу выделены апатито-магнетитовые карбонатиты, содержащие титановые и ниобиевые минералы (меланит, ильменит, рутил, брукит, перовскит, пирохлор, колумбит и др.), и редкоземельные карбонатиты, содержащие карбонаты редких земель (бастнезит – паризит) и другие минералы – редкометалльно-редкоземельные руды. С карбонатитами известны промышленные скопления флогопита.

При изучении и описании любых магматических процессов важную информацию могут дать так называемые *коэффициенты разделения* Кд (или распределения) элементов-примесей между фазами. Кд – это отношение элемента в расплаве или в паре минерал – флюид, минерал – минерал. Кд = 1 указывает на равномерное распределение элемента в расплаве и минерале; при Кд > 1 – элемент предпочтительнее концентрируется в минерале и в данной системе расплав – минерал является совмес-

тимым. Если Кд < 1 – значит, элемент предпочтительно концентрируется в расплаве и является несовместимым с решеткой этого минерала.

8.1.6. Магматические породы и геодинамическая обстановка

Особенно широко геохимические данные используются в настоящее время в связи с разработкой плейттектонической гипотезы. Детально изучены соотношения элементов-примесей в породах базальтового и андезитового состава: в базальтах срединно-океанических хребтов (MORB), океанического дна (OFB), островных дуг (IAB), вулканических дуг (VAB), задуговых бассейнов, андезитов океанических островов (OIB) и др. При этом использованы различные дискриминационные диаграммы (типа Ti-Zr; Ti-Zr-Y, Ti-Zr-Sr и др.) с учетом ряда необходимых ограничительных условий [5].

Полученные данные сторонники плитной гипотезы считают возможным напрямую переносить на объекты геологического прошлого и тем самым определять «палеодинамические обстановки», придерживаясь крайне униформистского понимания принципа актуализма. Не вдаваясь в эту методологическую проблему, давно и однозначно решенную не в пользу униформизма, отметим, что сами по себе геохимические данные по магматическим породам имеют неоспоримую ценность, характеризуя ныне наблюдаемые типы пород, помогая устанавливать серийную принадлежность базальтовых магм и решать многие другие петрологические проблемы.

В контексте новой глобальной тектоники можно отметить следующее:

- Базальты океанических островов (ОО) и срединно-океанических хребтов (СОХ) различны, так как различны их источники. В пользу этого говорят следующие данные. Так, для базальтов СОХ, источником которых является верхняя обедненная мантия, характерны высокие значения отношения He^3/Ar^{36}, однако по сравнению с базальтами плюмажей содержания в них He^3 и Ar^{36} значительно ниже. Для базальтов СОХ характерны также наиболее высокие значения ε Nd и наиболее низкие ε Sr. (Это компонент MORB или DMM обедненной мантии, рассчитанный в координатах изотопных отношений Sr, Nd и Pb.) В континентальных базальтах величина ε Nd наименьшая, а ε Sr – наибольшая, тогда как в базальтах ОО эти показатели промежуточные.

- О принадлежности базальтов ряда ОО, базальтов горячих точек (мантийных плюмажей), а также многих континентальных ультрамафи-

тов к продуктам необедненной глубокой (нижней) мантии свидетельствуют определенные отношения изотопов $^{40}Ar/^{36}Ar$, $^{4}He/^{40}Ar$, а также изотопов Nd, Sr, Pb, Hf и аномально высокие количества He^{3}, Ne^{21}, Xe^{129}.

- Генезис магм, вероятно, тесно связан с движением плит: скоростью конвергенции – дивергенции (или спрединга) плит и зависит от температуры и привноса воды в мантию, погружающейся плитой. Установлено, чем выше скорость субдукции, тем большее количество воды привносится в мантию, тем больше будет андезита и выше температурный градиент. Отмечается также зависимость содержания K_2O от дифференциального движения плит: щелочные породы характерны для областей с более низкими скоростями. Следовательно, магмы, образовавшиеся вдоль границ с более высокими скоростями закрытия, будут менее щелочными (толеитовыми) [49].

- Установлено, что базальты ОО, СОХ, зон субдукции (зон Беньофа) и континентальные различаются по спектрам содержания 15 некогерентных элементов (рис. 40).

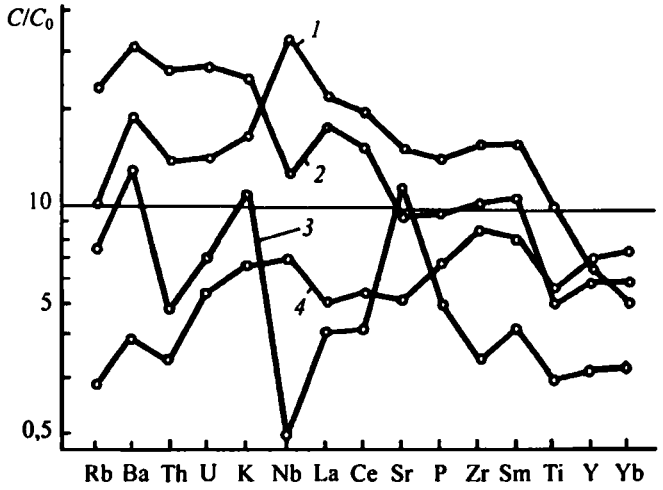


Рис. 40. Усредненные значения содержания некогерентных элементов в толеитах и андезитобазальтах различных тектонических обстановок. Нормировано по содержанию в неизменной мантии C_0: кр. *1* – ОО; кр. *2* – континент; кр. *3* – зона Беньофа; кр. *4* – СОХ [49]

При реконструкции геологического прошлого можно использовать *геологические комплексы–индикаторы* границ литосферных плит. Так, например, для зон спрединга комплексом-индикатором могут быть офиолиты, а индикаторами ископаемых континентальных рифтов – щелочные лавы, а также щелочно-ультраосновные комплексы с карбонатитами и агпаитовые редкометалльные граниты [26].

Итак, некоторые выводы:

- Разделение Земли на слои ядро – мантия – кора произошло еще на ранней стадии развития планеты. В результате конвективного подъема огромных масс из мантии, а следовательно, и тепла происходят крупные движения в земной коре.
- Появление различных магматических пород и их геохимические особенности определяются глубиной образования исходной магмы и процессами как внутри магматического очага, так и при движении расплава в более высокие слои земной коры.
- Кристаллизационная дифференциация, как одна из основных моделей образования магматических пород, происходит на фоне понижения *T* и *P*. Классическая картина общей эволюции силикатного расплава представлена схемой Н. Боуэна. Появление минералов, а следовательно, и пород происходит закономерно, по общим известным химическим, кристаллохимическим и энергетическим тенденциям поведения химических элементов.
- В целях изучения эволюции магмы используются вариационные (дивариантные) диаграммы. Тренды распределения РЗЭ позволяют установить роль отдельных минералов в процессе эволюции расплава.
- Изоморфизм в магматических породах проявлен очень широко. Элементы-примеси концентрируются как в породообразующих, так и в рудных и акцессорных минералах. С породами ультраосновного состава связаны месторождения Cr, Pt, Ti, алмазов, P, Cu-Ni сульфидных руд. В гранитоидах и щелочных породах наблюдаются повышенные концентрации TR, Nb, Ta, Mo, Sn и др.
- Геохимические данные (элементы-примеси, радиоактивные и радиогенные элементы, изотопы легких элементов и газов, редкоземельные элементы) в настоящее время эффективно используются не только при разработке классификаций пород, при изучении особенностей состава минералов, строении и эволюции магматических серий, комплексов и пр., но и при определении геодинамических обстановок формиро-

вания магматических комплексов, а также при осмысливании взаимоотношений земной коры и мантии и при решении других геологических задач (петрологических, металлогенических и пр.).

- На основании геохимических данных (особенно изотопной геохимии) в интересах плитной тектоники проводится реконструкция геодинамических обстановок формирования пород различного генезиса. В качестве эталона используются базальты СОХ и ОО, как очень устойчивые по составу, «непосредственно связанные со спрединтом океанического дна». Для определения тектонических обстановок формирования базальтов применяются дискриминационные диаграммы в координатах соотношений или содержаний как породообразующих элементов, так и элементов-примесей.

- Делаются попытки связать химический состав горных пород с динамикой плит.

8.2. Геохимия пегматитового процесса

Пегматиты – горные породы, обычно светлоокрашенные, крупно- или гигантозернистой структуры, многообразные по минеральному составу (насчитывается до 200 – 300 минералов), богатые редкими и летучими компонентами. Главными *породообразующими* минералами являются кварц, полевой шпат, слюды, иногда сподумен. Это жильные (или миароловые) тела неправильной формы, с раздувами и пережимами в виде линз, четок и других форм, мощностью от нескольких сантиметров до десятков метров, по простиранию от нескольких метров до первых километров. Известны пегматитовые поля и пояса, которые иногда прослеживаются на тысячи километров.

Для пегматитовых жил характерно *зональное* строение; часто встречается *письменная* структура («еврейский камень», «письменный гранит»), как результат взаимного прорастания кварца и полевого шпата (эвтектика). Отсюда, видимо, и название (греч. пегматос – крепкая связь). Такие закономерные срастания постепенно переходят в другие структуры, а часто и в раздельные *блоки* кварца и полевого шпата.

Пегматиты образуют промышленные месторождения слюды, керамического сырья, пьезокварца, сподумена, редких и редкоземельных минералов. Чаще связаны с гранитами. Их образование наблюдается от глубокого докембрия до кайнозоя.

Параметры процесса

1) температура – 700 – 400 °С;

2) давление ~ 3200 – 300 атм; глубина 3 – 1,5 км гипабиссальные, 20 – 12 км – абиссальные;

3) концентрация как породообразующих, так и других элементов.

Типоморфные элементы

Литофильные: Si, Al, K, Na, Ca, Be, Li, Rb, Cs

Элементы магматических эманаций: O, H, F, Cl, B, P

Редкие и *радиоактивные*: Sc, TR, Ta, Nb, Y, Zr, Th, U

Халькофильные: Sn

Сидерофильные: Fe, Mn.

Таким образом, для пегматитов не характерны халькофильные и сидерофильные (за исключением Fe и Mn) элементы; преобладают нечетные элементы, с нечетными валентностями, большими и малыми (крайними) радиусами. Увеличивается число атомов $4q+3$ (от 2 до 9%).

Крупно- и гигантозернистость минералов обусловлена, вероятно, низкой вязкостью расплава, благодаря обилию летучих и кристаллизации в спокойной обстановке (закрытая система).

О происхождении пегматитов нет единого мнения. Существующие представления сводятся к основным моделям: магматической (А.Е. Ферсман, К.А. Власов, А.И. Гинзбург, А.А. Беус, Н.П. Ермаков и др.), гидротермально-метасоматической (В.Д. Никитин, А.Н. Заварицкий), метаморфогенной (Н.Г. Судовиков, Ю.М. Соколов, Д.А. Великославинский, В.А. Глебовицкий и др.) и метаморфогенно-магматической (В.М. Макагон, Б.М. Шмакин, В.А. Макрыгина, Л.С. Таусон и др.).

Магматическая модель

Магматический путь формирования пегматитов был впервые детально рассмотрен и обоснован А.Е. Ферсманом, который исходил из следующих положений:

- наличие гранитного остатка – раствора-расплава, обогащенного летучими компонентами;
- формирование пегматитов в замкнутой системе;
- неограниченная растворимость воды (и других летучих) в остаточном силикатном растворе-расплаве.

Образование пегматитов – это длительный процесс, и он не является непрерывным, совершенно однородным, хотя и проходит на фоне понижения температуры. В нем отмечаются резкие изменения, перерывы, и поэтому весь ход процесса подразделяется А.Е. Ферсманом [65] на *этапы* (их пять) и более мелкие *геофазы* (их 11), обозначенные буквами от A до L (табл. 13).

Геофаза A (900 – 800°) – магматическая, непосредственно связана с ходом застывания самого гранитного массива в последних его фазах; содержит турмалиновые солнца, моноцитовые и магнетитовые шлиры, апатит. Монацит золотисто-желтого цвета, апатит – бесцветные длинные кристаллы.

Таблица 13

Схема обозначения пегматитовых процессов (А.Е. Ферсман, «Пегматиты», с. 37)

				*Q**				*P***					
Этапы	Магматический	Эпимагматический		Пневматолитический				Гидротермальный				Гипергенный	
Геофазы	Прото и мезокрист.	Эпимагматич.	Пегматитовая	Пегматоиды		Надкритическая		Термы высок.	низк.	среди.		Гипергенная	
	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*		*L*	
Границы				α		β		γ		δ			
Типы			I II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X		
			Пегматитовый процесс					XI					
		Допегматитовый процесс						Послепегматитовый процесс					

Самостоятельные сопряженные погоны летучих компонентов в виде:

сложных хлористых или комплексных соединений Fe, Cu, Zn, Pb	фтористых эманаций Sn, W, Mo, U, Fe, L

Примечание.
* *Q* – верхняя критическая точка;
** *P* – нижняя критическая точка.

Геофаза B (800 – 700°) – собственно эпимагматическая, представлена аплитовой или сахаровидной зоной, отделяющей пегматит от самой породы (и геофазы *A*). Содержит зерна граната (альмандина) и магнетита или превращается в магнетитовую оторочку. На границе со следующей геофазой *C* происходит обогащение редкими элементами и образуется пегматит *I типа* монацит-ортитовый. Зерна монацита и удлиненные кристаллы ортита находятся в срастании с биотитом или магнетитом. Часто присутствует уранинит, редкоземельные тантало-ниобаты, иногда роговая обманка, сфен бурого цвета, выделение его продолжается и в геофазу *C*.

Геофаза C (700 – 600° и ниже) – собственно пегматитовая или графическая зона (магматически-флюидная по Ниггли), представленная типичным письменным гранитом, содержащим пластинки биотита. Происходит переход α-кварца в кристаллы β-кварца и выделение «черных» минералов-соединений Th, U, Nb, Ta, TR, Y, отчасти P и Zr, связывающих с собой Fe, Mn, а также Ca (эвксенит, ксенотим, самарскит, уранинит, берилл, гадолинит, монацит буро-красного цвета, бреггерит, ортит пластинчатый, шерл, гессонит, апатит призматический голубого и зеленого цвета, олигоклаз и др). Это *II тип* пегматитов – *микроклин-биотитовый* с редкими элементами. Одновременно или несколько позже черных минералов иногда появляются большие скопления турмалина – шерла. В этой геофазе в основном отсутствуют миароловые пустоты.

Геофазы D – E (600 – 500°) – пегматоидные (флюидно-газообразные, по Ниггли). В геофазу *D* продолжается образование главных выделений калиевого полевого шпата и шерла; появляется мусковит (гидролиз калиевого полевого шпата приводит к образованию мусковита и кварца; разложение биотита – к образованию шерла и мусковита, а отнятие части Ca у олигоклаза – к образованию апатита) в виде крупных листов, а также берилл, топаз синего цвета с сильно развитыми гранями (001), уранинит (удлиненный по *Z*). Это *III тип* пегматитов – *шерлово-мусковиковый*, подобный минерализованным жилам типа Мурзинки и Адунчолона с большими кристаллами дымчатого кварца, полевых шпатов и др.

В геофазе *E* в свободных полостях, благодаря обилию летучих, образуются те же минералы – друзы кристаллов берилла, топаза (желтый гексагонального облика), черно-синего турмалина, амазонита – красивые музейные образцы. Кроме того, отмечен дымчатый кварц, микроклин, альбит, мусковит, лепидолит, ильменорутил (стрюверит), брукит, фенакит (ромбоэдрический) и др. Берилл проходит через геофазы *D – E* –

F – G как типоморфный минерал, меняя цвет, форму и состав (желтый, золотистый – зеленовато-синий (аквамарин) – белый – розовый). В геофазу *E* (и частично *F*) образуются сплошные скопления кварца. К фазе *E* отнесен *IV тип* пегматитов – *топазо-бериллиевые*.

Геофазы F – G (500 – 400° и немного ниже) – надкритические (флюидно-гидротермальные). В геофазе *F* наблюдается некоторое повторение минералов геофазы *C*: монацит непрозрачный, бурого цвета; малакон; шерл; Mn-содержащий апатит темно-зеленый; уранинит, но чаще не в виде кубов и октаэдров, как в ранних геофазах, а в виде скелетов или дендритов; тантало-ниобаты (Mn-колумбит, микролит, гатчетолит), в основном желтовато-оранжевые, в отличие от ранних генераций; полихромный турмалин; топаз бесцветный или голубой без базопинакоида и др. Однако магнетит превращается в гематит, ильменит распадается на TiO_2 и Fe_2O_3; калиевые полевые шпаты сменяются натровыми, а потом появляются литиевые соединения: вначале литиофилит, трифилин, затем сподумен, который замещается литиевыми слюдками – лепидолитом. Новообразования: петалит (начало геофазы *D*), поллуцит (конец геофазы *D*), касситерит, который появляется в конце геофазы *E* и затем накапливается в течение всей геофазы *F*, черного цвета, дипирамидального облика, в котором изоморфно присутствует Nb; гессонит, сахаровидный альбит, зеленый мусковит, сподумен, клевеландит, зеленый флюорит. Топаз здесь винно-желтого или фиолетового цвета с острыми кристаллическими формами, амблигонит наблюдается в больших количествах и появляется в начале геофазы *E*. Этот первый этап пегматитов (*тип V*) не всегда присутствует. Чаще вместо него или после него отлагается пластинчатый альбит (клевеландит) и кварц. Альбитовая зона сменяется лепидолитовой.

Минералы геофаз *F* и *G* отличаются розовыми и красноватыми тонами окраски: воробьевит, розовый лепидолит, который затем сменяется фиолетовым, розовый и вишневый турмалин (рубеллит), бурокрасный гранат (спессартин), фиолетовый и чисто белый апатит. В геофазе *F* появляются прекрасные розовые кварцы.

V тип натролитиевых пегматитов этих фаз тесно связан со следующим *VI типом* – марганцево-фосфатным, которым заканчивается нормальный пегматитовый процесс.

Геофазы H – I – K (400 – 50°) – гидротермальные, которые начинаются флюорито-криолитовым *VII типом*, за ним следует фторо-карбонатный *VIII тип*, где основной минерал паризит и с ним в ассоциации:

берилл, кварц, кальцит, альбит, апатит, флюорит; затем *IX тип* – сульфидный (сульфиды Cu, Fe, Zn, Pb) и заканчивается процесс образованием цеолитов (*X тип* цеолитный) в последовательности: пренит (ранее относился к цеолитам) – шабазит – десмин – гейландит – леонгардит – ломонтит. Флюорит, который появился уже в геофазу *G* к геофазе *L* изменяет цвет: зеленый – розовый – бесцветный – фиолетовый. В геофазы *H* и *L* появляется розовый и синий апатит.

Особое место отведено А.Е. Ферсманом *XI типу* – заполнение *миароловых* пустот. Эти образования он рассматривает как «продукт выделения пегматитового расплава + некоторая часть пневматолита – высокотемпературный пневматолиз геофаз *B* и *C* (с. 200). Это пегматиты, но с явным развитием гидротермальных явлений «несколько напоминающих по своему комплексу и по последовательности альпийские жилы». Особенно резко кристаллизация проявляется в геофазах *H* и *L*, но равномерно охватывает почти все геофазы от *B* до *K*. Миароловые пустоты известны в граните, кварцевом сиените (нордмарките). Основные минералы: микроклин, биотит, кварц, роговая обманка, магнетит, сфен, ортит, альбит, эпидот, шерл, хлорит, торит, пирит, молибденит, адуляр, кварц, сфен (вторичный), тремолит, пренит, сфалерит, флюорит, апатит, ксенотим, цеолиты, карбонаты, касситерит, арсенопирит, сподумен и др. Многие миароловые пустоты возникают в связи с обилием посторонних включений в застывающей магме, особенно известковых, что может вызывать в ходе процесса усиление роли Ca и CO_2. Значение миарол важно для понимания хода пегматитового процесса, геохимического анализа. Это замкнутое пространство, в котором более или менее сохраняется внешнее давление, а привнос новых элементов, т.е. омоложение и внедрение не могут иметь большого значения.

Геофаза L (50 – 0°) – гипергенная: глинистые материалы, кальцит, халцедон, кварц, оксиды Fe, Mn.

На схеме (табл. 13) α – граница окончания роста письменного гранита, со скачкообразными переходами в крупнозернистую пегматоидную структуру и с заменой β-кварца удлиненными кристаллами α-кварца (точка *Q* диаграммы Фоггта).

β – граница между пегматоидной и надкритической геофазами, обычно резкая, связана с новообразованием альбита (за счет микроклина и кварца), с выносом кремнезема, отложением синего турмалина, мусковита и литиевых слюд. Происходит цепочка вытеснений: альбит – мусковит – лепидолит.

γ – третья резкая граница. Это переход через кристаллическую точку водного раствора (точка *P* диаграммы Фоггта). Новообразования: зеленые слюдки типа жильбертита, кукеит или лепидолит, растворение топаза, образование гидротермального кварца.

δ – четвертая граница – начало гипергенного разрушения.

Геофаза, в понимании А.Е. Ферсмана, «скорее является суммарной *парагенетической* и *геохимической* характеристикой системы, объединяющей и отражающей факторы: температуру, глубину (давление), время и физико-химические условия среды... По существу, отвечая определенным комплексам минеральных тел в их равновесии, геофаза есть понятие *геоэнергетическое*: она отвечает формально определенным энергетическим уровням в сложном длительном эволюционном процессе остывания пегматитового расплава». Геофаза по А.Е. Ферсману – это не только температурный интервал и глубина (давление), но и *определенная замкнутая равновесная геохимическая система* [65].

Таким образом, геофазы и этапы, объединяющие группы однородных геофаз, характеризуются определенными температурными и физико-химическими интервалами (табл. 14).

Таблица 14

Схема геофаз и этапов (по А.Е. Ферсману)

Этапы	Геофазы	Физико-химическая характеристика
Магматический	*A* магматическая	Огненно-жидкий расплав = = магма + газ
Эпимагматический	*B* эпимагматическая *C* пегматитовая	– " – – " – Огненно-жидкий расплав = = магма + газ, кончается точкой *Q*
Пневматолитический (флюидный)	*D*, *E* пегматоидные	Надкритическое состояние из двух фаз – флюидной и твердого кристаллического вплоть до точки *P*
	F, *G* надкритические	
Гидротермальный	*H* высокая терма *I* средняя терма *K* низкая терма	Водные растворы (трехфазная система)
Гипергенный	*L* гипергенная	Колебания температуры и химических растворов

Если образование пегматита происходит в самом материнском граните или гнейсах (близких по составу к гранитам), образуются пегмати-

ты *чистой линии*, которые характеризуются всеми, отмеченными выше, особенностями, т.е. каждой геофазе будет соответствовать определенная, свойственная ей ассоциация минералов. Если пегматитовый остаточный расплав испытывает влияние боковых пород, отличающихся по составу, образуются пегматиты *линии скрещения*. Как пишет А.Е. Ферсман (с. 204), «Пегматиты чистой линии в чистом виде есть, конечно, абстракция»... и в ходе процесса происходят *потери* или *приобретения*. Если потери носят ограниченный характер, т.е. влияния боковых пород невелики, тогда посторонние избыточные компоненты легко и быстро поглощаются, а затем и теряются, выделяются из системы, образуя минералы-оторочки. Уже к геофазе *D* происходит самоочищение и расплав «возвращается» к чистой линии. Это *контактный* тип взаимодействия, который приводит к образованию реакционных кайм. Так, при взаимодействии с кислыми порфиритами в контакте образуются корунд, дистен, силлиманит, андалузит; в контакте с глинистыми сланцами – микроклин, мусковит; с карбонатами – благородная шпинель, дравит, скаполит; с дунитами и пироксенитами – альбититы, корунд, маргарит, шпинель, хлоритоид, биотит, актинолит, тальк, эпидот и др.

При значительном поступлении посторонних избыточных компонентов (ассимиляция) ломается ход эволюции пегматитового процесса. В этом случае сбрасываться, уходить в боковые породы будут компоненты первичного расплава. Образуются новые равновесные системы, и такой тип взаимодействия назван *мигматическим*. Совокупность действия этих типов А.Е. Ферсман назвал *первичным метаморфизмом*.

Таким образом, в ходе пегматитового процесса одновременно с пегматитами возникают пневматолиты – продукты кристаллизации охлаждающихся летучих компонентов, богатые SiO_2 и H_2O. Пегматиты и пневматолиты являются *сопряженными* процессами и обычно сопровождают друг друга. Кристаллизация пневматолитов идет по тем же (как и магма) геохимическим законам, и пневматолиты непосредственно переходят в рудные жилы – гидротермалиты (с. 460).

В целом, дифференциация пегматитового расплава (как и самой гранитной магмы) происходит в последовательной смене одних главных элементов другими: Fe → Mg → Ca → K → Na → Li → F → H.

Как известно, пегматиты могут образоваться и за счет других магм, ход процесса которых также подчиняется физико-химическим, геохимическим и кристаллохимическим законам. Хорошо изучены пегматиты щелочных пород.

Идеи А. Е. Ферсмана получили признание и развитие в работах К.А. Власова, А.И. Гинзбурга и др. Так, не отрицая наличие остаточного пегматитового расплава, А.И. Гинзбург (1957), наряду с процессами кристаллизации, подчеркивает особую роль *метасоматоза* (что также отчетливо просматривается в работе «Пегматиты», с. 436 А.Е. Ферсмана), а именно *автометасоматоза*, возможного только в закрытой системе. Ход эволюции пегматитового остатка (раствора-расплава) сводится к закономерной смене определенных щелочей и соответствующих им акцессорных минералов. Весь пегматитовый процесс по А.И. Гинзбургу может быть разбит на шесть геохимических этапов, объединенных в 4 стадии: 1 – *стадия первичной кристаллизации* (и частично перекристаллизации), 2 – *стадия метасоматоза*, 3 – *метаморфогенно-гидротермальная* (типа «альпийских жил») и 4 – *гипергенная*. Стадии 1 и 2 оторваны друг от друга: перерыв в отложении щелочей связан с формированием блокового кварца. Эволюция пегматитового расплава, по А.И. Гинзбургу, на примере Na – Li пегматитов представляется следующим образом.

I. ***Кальциево-натровый этап***. Главный породообразующий минерал – *плагиоклаз типа олигоклаза*. Слагает периферические зоны, которые могут обогащаться Mg, Fe, Ti, Al за счет боковых пород; может происходить частичный вынос кремния. Здесь возможны следующие акцессорные минералы: биотит, гранат (альмандин), иногда магнетит, ильменит, апатит, ортит, гелландит, монацит, ксенотим, пирохлор, самарскит, фергусонит, эвксенит, иттротанталит, уранинит. При значительном содержании в расплаве Nb и Ta уран не будет давать собственных минералов, а будет поглощаться минералами Nb и Ta. По А.Е. Ферсману – это II тип – пегматиты с редкими элементами.

II. ***Калиевый этап***. Главный породообразующий минерал – *калиевый полевой шпат* (ортоклаз). Акцессорных мало: шерл, который приходит на смену биотиту, мусковит, толстотаблитчатый колумбит или ильменорутил, уранинит. К концу этапа появляется берилл; калиевый полевой шпат разлагается на кварц и мусковит. Соответствует III типу по А.Е. Ферсману – шерл – мусковитовому. В Na – Li типе пегматитов этот этап обязательно присутствует.

III. ***Литиевый этап*** возможен только при высокой концентрации Li в исходном остаточном расплаве и тогда породообразующим минералом будет *сподумен*. Наиболее ранним минералом является трифилин – $Li(Fe'', Mn'')PO_4$. Здесь могут быть амблигонит – $LiAl(PO_4)F$ и, к концу этапа, – петалит $(Li, Na)AlSi_4O_{10}$.

На этом этапе заканчивается магматическая стадия.

IV. ***Натриевый этап*** характеризует натровый метасоматоз – идет замещение *микроклина альбитом*, который является здесь породообразующим минералом. Сподумен замещается альбитом и эвкриптитом – $Li(AlSiO_4)$. Опять, как и в I этапе, появляются минералы: апатит, гранат (спессартин), зеленый турмалин, колумбит – танталлит, уранинит и др., однако на смену железу приходит Mn″, и все акцессорные минералы становятся более светлыми (бурыми, желтыми, красными).

V. ***Поздний калиевый этап.*** Главный породообразующий минерал – *зеленый мусковит и калиевый полевой шпат*, содержащий Rb и Cs; IV и V этапы соответствуют V типу пегматитов по А.Е. Ферсману.

VI. ***Поздний литиевый этап.*** Породообразующий минерал – *лепидолит* метасоматический, который, как и берилл, содержит изоморфную примесь Rb и Cs. Здесь уже полностью отсутствует Fe, но присутствует Mn″, который частично окисляется до Mn‴, что придает минералам розовые и фиолетовые тона окраски. Акцессорные минералы: розовый турмалин (рубеллит), воробьевит, фиолетовый апатит, розовый сподумен, розовый кварц, манганотанталит, микролит, литиофиллит, может быть поллуцит. Для этого этапа характерен фиолетовый лепидолит. По А.Е. Ферсману – это V и VI тип.

Таким образом, пегматитовый процесс можно представить в виде схемы (табл. 15).

Таблица 15

Схема эволюции пегматитового расплава

Типы по А.Е. Ферсману	Этапы по А.И. Гинзбургу	Генетические стадии	
II III IV	I Ca-Na II K III Li	Стадия первичной кристаллизации (и частично перекристаллизации)	1
V	IV Na V K – (Rb)	Стадия метасоматоза	2
V – VI	VI Li-K-Rb-Cs		
VII – X		Растворение, выщелачивание, переотложение (образование жил «альпийского» типа)	3
		Гипергенная	4

Последние три этапа в стадию метасоматоза повторяют ранние этапы 1-й стадии – магматической. Процесс метасоматоза приводит к *растворению* ранее образованных минералов и *отложению* на их месте

других или тех же самых минералов, т.е. в пегматитах наблюдается частичная *унаследованность* минералов, появление нескольких *генераций* одного и того же минерала; накопление одних элементов и вынос других. Минералы замещающих комплексов приобретают свои характерные типоморфные особенности и становятся индикаторами определенных этапов.

Таким образом, строго закономерная смена одних комплексов минералов другими, постоянство ассоциаций минералов, рассматривается А.И. Гинзбургом как аргумент в пользу относительной замкнутости процесса и трактуется как автометасоматоз. Это может быть только в том случае, когда растворы (флюиды) поступают из одного источника – оставшихся после кристаллизации или привнесенных из более глубоких частей пегматитового очага. Следующая за метасоматозом генетическая стадия связана с растворением, выщелачиванием поздними растворами всех ранее выделившихся минералов и переотложение их в открытых полостях типа «альпийских жил» (кварц, адуляр, альбит, карбонаты, цеолиты, водные алюмофосфаты, таблитчатый апатит, ростерит, гердерит, лептохлориты, кукеит и др.). Последняя генетическая стадия – гипергенная (глинистые минералы, гидрослюды, гидратированные фосфаты, оксиды Mn и Fe, карбонаты, сульфаты и др.).

Геохимический анализ пегматитового процесса

Рассматривая закономерности поведения элементов в ходе пегматитового процесса, можно выделить следующие их группы:

- *Сквозные элементы* – Si, Al, B, Be, P, Ga входят в состав минералов, которые прослеживаются во всех этапах и стадиях гранитных пегматитов. Это – турмалин, берилл, апатит, полевые шпаты, кварц.

- *Элементы, содержание которых убывает* в ходе эволюции процесса: Fe″, Mg, Ti, Sc, Zn. Еще А.Е. Ферсманом было подмечено, что при кристаллизации происходит смена темноокрашенных (черных) минералов светлоокрашенными, что связано с освобождением расплава-раствора от сильно поляризующих и чуждых гранитному расплаву элементов. Так, на смену железу на более поздних этапах процесса приходит марганец, и отношение Fe″/Mn″ можно использовать как относительный *термометр* при определении последовательности образования минералов. Mg, Ti, Sc появляются только на ранних этапах процесса (биотит, кордиерит, магнетит, ильменит и др.). Цинк входит в состав

биотита, который может содержать Ti, Nb, Sn, Mo, Tl, Hf, Be и др., шерла, альмандина только на ранних этапах, так же как и Y, TR, U, Th (ксенотим, ортит, фергусонит, эвксенит и др.). Кальций тоже реализуется на ранних этапах, однако его геохимическая эволюция более сложная.

- *Элементы, накапливающиеся по мере развития процесса*: Rb и Cs (а также Tl, Sr, Ba) изоморфно входят в состав калиевого полевого шпата (амазонит, V этап) и слюды; Nb закономерно сменяет Ti, а сам уступает место Ta (по А.Е. Ферсману, Ta появляется на ранних этапах и сменяется Nb).

- *Элементы, концентрирующиеся только на определенных этапах процесса*. К ним относятся щелочи (Na, K, Li), а также Mn, максимальное количество которого приходится на натровый (метасоматический) этап; Sn появляется тоже только на стадии замещения.

Как считает А.Е. Ферсман, последовательность выделения минералов находится в зависимости от энергии кристаллической решетки. Достаточно определить ЕК главных элементов акцессорных минералов и можно установить порядок их появления. Так, монацит Ce, La...(PO_4) и ксенотим Y(PO_4) выделятся раньше апатита, так как $ЕК_{Ce}$ – 3,6, $ЕК_{Y}$ – 3,95, а $ЕК_{Ca}$ – 1,75; пирохлор, самарскит, фергуссонит и другие минералы редких земель, имеющие ЕК – 3,6, появятся раньше колумбита – танталита, так как $ЕК_{Fe''}$ – 2,12, а Mn'' – 1,95. А.Е. Ферсман считает, что гранитные пегматиты по сравнению с протокристаллизацией (магматический процесс) представляют более низкий энергетический уровень.

Отмеченную последовательность минералов пегматитов можно обосновать еще и кристаллохимически: сначала выделяются алюмосиликаты и ортосиликаты (полевой шпат, циркон, топаз, сфен, ортит и др.), затем метасиликаты (сподумен, слюды) и минералы, содержащие гидроксильную группа (OH). Проявляется та же закономерность, которая была отмечена при кристаллизации базальтовой магмы (реакционные ряды Боуэна).

Исходя из правила фаз Гиббса ($C = K + 2 - Ф$), приложимого к равновесным закрытым системам, в условиях определенных T и P число степеней свободы $C = 2$, тогда число фаз будет равно числу компонентов. Так, в случае магматического процесса (см. тему 8.1) число компонентов – основных типоморфных элементов магмы всего 6 – 8 и основных породообразующих минералов тоже 6 – 8 (по числу элементов). В пегматитовом процессе число главных элементов, а следовательно, и фаз находится в пределах 18 – 20. Таким образом, распределение главных

элементов контролируется последовательностью выделения основных минералов по мере понижения *T* и изменения состава расплава после выделения определенных элементов в виде твердой фазы (минерала).

Кроме охарактеризованных выше гранитных пегматитов, достаточно хорошо изучены нефелин-сиенитовые пегматиты и пегматиты основных магм (габброидные и др.).

Сторонники ***гидротермальной*** гипотезы образования пегматитов (А.Н. Заварицкий, В.Д. Никитин и др.) считают, что сквозьмагматические гидротермальные растворы, богатые рудными элементами, вызывают перекристаллизацию и замещение (метасоматоз) гранитов и их даек (аплитов). Предполагается, что пегматиты, таким образом, формируются как открытая система.

Метаморфогенная точка зрения применима только к глубинным пегматитам докембрия (керамические и слюдяные типы), которые могли образоваться в процессе ультраметаморфизма.

Метаморфогенно-магматическая модель

Началом современной *метаморфогенно-магматической* модели образования пегматитов надо считать обобщающую работу А.И. Гинзбурга и Г.Г. Родионова [22] и их первую классификацию пегматитовых формаций с учетом глубины формирования. Таким образом, принимая за классификационный критерий *фактор глубинности* пегматитообразования, они выделили 4 формации пегматитов: 1) *хрусталеносные* (малые глубины 2 – 3,5 км) с месторождениями горного хрусталя, иногда топаза, берилла и оптического флюорита (камерные пегматиты); 2) *редкометалльные* с рудами Sn, Ta, Cs, Li, Be, Rb – средних глубин от 3 до 6 км; 3) *слюдоносные* пегматиты больших глубин 6 – 8 км; 4) *керамические* (часто содержат Th и U) – очень больших глубин, более 8 км. Подчеркивалось, что для пегматитов разной глубины формирования характерно размещение в пределах зон различных фаций метаморфизма вмещающих пород.

Так как глубинность не однозначно оценивается различными авторами, более надежным признаком является *давление*. На основе давления, как главного классификационного фактора, предполагается еще одна классификация пегматитов на формации [47]:

1) ***высоких давлений*** с начальным давлением минералообразования 5 – 8 кбар. Это *уран-редкоземельные* пегматиты (главные минералы – калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц; типоморфные – ортит, бе-

тафит, эвксенит, сфен, магнетит, циркон, апатит, иногда присутствует монацит, ксенотим, самарскит, гадолинит, флюорит) и *слюдоносные* с подформациями мусковитовых и редкометалльно-мусковитовых пегматитов (главные минералы микроклин и ортоклаз, кварц, слюды и акцессорные – турмалин, апатит, гранат, ортит, монацит, уранинит, колумбит, берилл, касситерит, сульфиды, топаз, сфен, циркон, рутил, самарскит). Считается, что мусковитовые пегматиты во всех районах мира обычно приурочены к породам амфиболитовой фации метаморфизма (дистен-силлиманитовый тип), где возможно образование ультраметаморфических гранитов.

При высокой концентрации углекислоты и высоком давлении возможен гидролиз полевых шпатов с образованием мусковита и в пегматитах и в гранитах, и в метаморфических породах. В Мамской пегматитовой провинции выделяются метаморфические и магматические (палингенные) пегматоидные граниты. Для формировани крупных тел гранитов метаморфического происхождения предполагается привнос K, а также Sr, Ba, Pb, Rb, Cs из более глубоких горизонтов. А такие элементы, как Li, Zn, Nb, (Ta), F, (Cl), U, Th, Zr, Hf заимствованы из вмещающих метаморфических пород на послемагматическом этапе. Для уран-редкоземельных пегматитов характерно резкое преобладание CO_2 над H_2O в пегматитообразующих расплавах, значительную роль может играть F, а для слюдоносных пегматитов – повышенное содержание H_2O при высоком давлении CO_2;

2) *умеренных давлений* 2 – 5 кбар – *редкометалльные пегматиты* с подформациями *сподуменовых* (4,5 – 5 кбар) и *петалитовых* (около 2 кбар) пегматитов. Главными минералами сподуменовых пегматитов являются сподумен, кварц, микроклин, альбит зернистый и пластинчатый (клевеландит); второстепенные – мусковит, лепидолит, монтебразит $LiAl(PO_4)OH$, берилл, турмалин, апатит, танталит, микролит, касситерит, поллуцит. Главным летучим компонентом во флюидной фазе была CO_2 (при низком содержании F и воды). В петалитовых пегматитах главными минералами будут ортоклаз и микроклин, альбит, кварц, слюды (мусковит – лепидолит), иногда петалит. Широко представлены фосфаты лития, апатит, иногда турмалин (шерл – эльбаит), топаз, берилл, танталит, иксиолит, воджинит, микролит, касситерит. Отмечается, что сподуменовые и петалитовые пегматиты не являются непосредственными дифференциатами гранитоидов определенных массивов. Так, сподуменовые пегматиты, вероятно, являются продуктами сложного процесса

глубинной дифференциации кислой магмы с привносом лития и ряда других металлов по зонам глубинных разломов из зоны верхней мантии. Возможно также, что некоторые сподуменовые пегматиты являются самостоятельным видом гранитоидов [47].

Аномально высокие первичные отношения изотопов стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$ в редкометалльных пегматитах достигают значений 0,810, что указывает на собственно *коровый* магматизм, на связь с гранитными сериями. Для мантийных продуктов изотопные отношения стронция близки к 0,700 [48].

Петалитовые пегматиты также не могут рассматриваться как дифференциаты палингенных известково-щелочных гранитов. При кристаллизации петалитовых пегматитов отмечаются широко проявленные процессы ликвации гетерогенного раствора-расплава. Намечается связь петалитовых пегматитов и миароловых пегматитов Волыни (Коростенский плутон) с рапакивиподобными гранитами. Те и другие имеют глубинную природу и, возможно, являются двумя ветвями дифференциации глубинного магматического очага, содержащего значительные количества воды и фтора;

3) ***низких давлений*** 1 – 2 кбар с двумя минералогическими формациями: *миароловых пегматитов и ниобий-иттриевых пегматитов.* Миаролы (пустоты) выполнены кварцем, турмалином, бериллом, топазом, флюоритом и др. Камерные пегматиты с миаролами имеют симметрично- и асимметрично-зональное строение и для них материнскими являются *гипабиссальные граниты*. Часто это граниты – рапакиви, с которыми связаны хрусталеносные пегматиты.

Ниобий-иттриевые пегматиты локализуются в *экзоконтактах щелочных гранитов* или в зонах приразломного *щелочного метасоматоза.* Слабо зональны, распространены сегрегационные и блоковые структуры. Основные минералы – микроклин, амазонит, кислый плагиоклаз и кварц; второстепенные – эгирин, гастингсит, биотит, иногда магнетит и флюорит; акцессорные – минералы Th, Y и Nb, Be, а также циркон, касситерит, ильменит, гентгельвин, гранат, титанит (сфен). В амазонитовых пегматитах акцессорные представлены гадолинитом, пирохлором, фергюсонитом, кейльгауитом; встречаются флюорит, ильменорутил, рутил, анатаз, магнетит, пирит, циркон, малакон, гентгельвин, амфибол, ставролит, силлиманит, гранат.

Таким образом, глубинные тепловые потоки приводят к метаморфизму и расплавлению вмещающих пород (ультраметаморфизм, грани-

тизация). В процессе кристаллизации палингенных гранитных расплавов происходит их дифференциация, которая приводит к образованию остаточных пегматитовых расплавов-растворов. Специфику пегматитовых гранитных расплавов, а затем и пегматитов определяют особенности осадкообразования (состав вмещающих пород), метаморфизм пород (фации метаморфизма) и различные термодинамические условия (*T*, *P*, флюидный режим). Каждой группе пегматитовых формаций соответствуют формации материнских гранитов и соответствующие фации метаморфизма со своим набором элементов (породообразующих, редких, летучих) и *P* – *T*-условий кристаллизации (геохимические условия). Допускается привнос породообразующих элементов из верхней мантии по глубинным разломам (K, Na, Li, Si и др.) и, конечно, широкое проявление метасоматических (послемагматических) и гидротермальных замещений. Пегматиты *никогда* не переходят в гидротермальные рудные жилы!

Пегматиты завершают интрузивный, тектоно-магматический процесс, а следовательно, и крупные тектонические циклы. Начата попытка использования пегматитовых минералов для создания единой геохронологической шкалы с применением U – Th – Pb-, Rb – Sr-, K – Ar-методов.

Итак, отмечены следующие *модели* пегматитообразования:

- *Магматическая*, разработанная и детально изученная А.Е. Ферсманом, которая предполагает наличие остаточного пегматитового расплава-раствора, богатого летучими и другими элементами, замкнутость системы и неограниченную растворимость воды в силикатном расплаве. [Надо отметить, что в настоящее время экспериментально показано, что при наличии F растворимость воды в силикатном расплаве увеличивается, а повышенные содержания F и щелочей приводят к ликвации расплава.]

В ходе кристаллизации, которая проходит на фоне понижения температуры (и давления), идет дифференциация расплава, что выражается в смене одних элементов (и минералов) другими по законам физико-химическим, кристаллохимическим и геохимическим (главным образом – энергетическим).

- Разделяя точку зрения А.Е. Ферсмана, А.И. Гинзбург подчеркивает особую роль в ходе пегматитового процесса метасоматоза, а именно – *автометасоматоза*.

- *Метаморфогенно-магматическая* модель пытается как бы объединить все известные модели. Основные положения: ведущим фактором образования пегматитов является давление (часто – глубина становления) в период кристаллизации остаточного пегматитового расплава;

замкнутая система. Разнообразие формаций пегматитов определяется резко различными геологическими условиями. Они *никогда* не переходят ни по падению, ни по простиранию друг в друга, они пространственно всегда разобщены. И, наконец, еще важно, что пегматиты разной глубины размещаются в пределах зон различных фаций метаморфизма вмещающих пород.

8.3. Геохимия гидротермального процесса

Гидротермальные руды (и породы), образующиеся из минерализованных, в основном, горячих водных растворов, представлены пестрой, разнообразной группой месторождений. Они выполняют *трещины* (*жилы*), слагают *околожильные ореолы*, *штокверки* (системы трещин). По вертикали жилы могут иметь протяженность до 2 – 10 км, в горизонтальном сечении им соответствуют рудные поля (или рудные районы).

Параметры процесса (факторы миграции)

По глубине формирования выделяются *плутоногенно-гидротермальные* (~ 5 км), малоглубинные (их большинство) *вулканогенно-гидротермальные* (3 – 1 км), близповерхностные *телетермальные* (менее 1 км) месторождения. *Внутреннее давление* определяется не только глубинностью гидротермальной системы: обычно оно больше гидростатического (100 атм/км) и литостатического (250 – 270 атм/км), что и способствует восходящему движению гидротерм. Как правило, более глубинные высокотемпературные гидротермальные ассоциации образуются при более высоком давлении. Перепады давления приводят к существенному изменению pH среды и формированию руд.

Температура. Образование гидротермальных пород происходит, как и магматических, на фоне понижения температуры: от 600 – 500 °С (среднее 400 °С) высокотемпературные, до 50 – 40 °С – низкотемпературные.

Типоморфные элементы:

- *Литофильные* – Si, Al, Ca, Mg, Ba, Be, Na, K
- *Халькофильные* – Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Au, Ag, Sn, Hg, Jn, Ga, Ge, Se, Te
- *Сидерофильные* – Fe, Mn, Co, Ni

- *Редкие и радиоактивные* – TR, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Mo, Re, Th, U
- *Магматические эманации* – O, H, F, Cl, P, S

Судя по типоморфным элементам, *специфику* гидротермального процесса определяют несколько групп элементов или минеральных ассоциаций. *Первая группа* элементов слагает породообразующие минералы – или фон, имеет высокие кларки и низкие кларки концентрации (КК); для них не стоит проблема механизма концентрации.

Вторая группа элементов (халькофильные) представляет сульфидную минерализацию, которая широко проявлена именно в этом процессе.

Третья группа (редкие элементы) генетически тесно связана с гранитоидами (коровый магматизм) и представлена высокотемпературными породами и рудами (грейзены, кварц-касситеритовые или кварц-вольфрамитовые рудные жилы, а также минералы Nb, Ta, Be, Li, Bi и др.). Характерными спутниками являются F и B.

Четвертая группа характеризуется редкометалльной минерализацией (с редкоземельными и радиоактивными элементами) и проявляется в результате гидротермального и метасоматических процессов, связанных с альбитизацией, фенитизацией, нефелинизацией, карбонатитами и др. Для нее характерны: TR, Th, U, Nb, Ta, Li, Zr, Hf и др.

Сложно дать полное представление о всех проблемах по столь пестрым и разнообразным группам пород; трудно представить закономерности процесса в целом, однако они есть и их можно показать даже на простых моделях. В основе понимания гидротермального процесса лежат следующие моменты: 1) источник воды; 2) источник вещества; 3) форма переноса химических элементов; 4) условия осаждения элементов и минералов.

1) Относительно ***источника воды*** нет единого мнения. Естественно предположить, учитывая высокую растворимость воды в магме, особенно при высоком давлении, что источником ее является магматическая камера, где образование и отделение растворов проходит в последние стадии остывания магматического расплава. Отщепление газово-жидких флюидов происходит от магматического расплава любого состава в процессе подъема к поверхности и кристаллизации. Это магматическая, *ювенильная* вода.

Несомненная связь воды с магматизмом наблюдается в районах развития вулканизма, однако данные изотопного состава H и O воды показывают, что в вулканической воде ювенильных вод, богатых тяжелым изотопом ^{18}O (см. рис. 14), менее 5%. Так как вода очень активна и под-

вижна, изотопы могли потерять «память» о своем происхождении, смешиваясь с водами вмещающих пород. Если магма на глубине недосыщена водой, она усваивает воду из вмещающих пород и отдает ее на верхних горизонтах земной коры.

Другая точка зрения на источник гидротерм – вадозные воды метеорного происхождения. Это *инфильтрационные* воды глубокой циркуляции, а также воды артезианских горизонтов, которые играют большую роль в создании современных гидротерм в вулканических областях. Просачиваясь с поверхности земли в нижележащие горизонты (до 8 км), они нагреваются и при движении обогащаются рудными и другими элементами. Температура таких вод может достигать сотни градусов, придавая им агрессивность (вспомнить температурные рубежи воды!).

Еще один возможный источник воды – *метаморфическая* вода, которая образуется из поровой и химически связанной воды осадочных и других пород при метаморфизме. Так, осадочные породы могут содержать до 30% воды поровой, пленочной, капиллярной, конституционной, тогда как в метаморфизованных породах воды не более 1 – 2%. Как пишет В.И. Синяков, «выделяющиеся при прогрессивном и контактовом метаморфизме термальные воды продвигаются впереди фронта метаморфизма, смешиваются с ювенильными (магматогенными) водами и образуют вместе с ними восходящий поток гидротерм».

В настоящее время все больше данных свидетельствует в пользу поступления растворов из мантии. Это *интрателлурические* растворы-флюиды, которые играют определяющую роль в рудообразовании. Как отмечает Л.Н. Овчинников [48], «интрателлурические флюиды являются агентами в равной мере как магмообразования, так и метаморфизма с попутным рудообразованием».

Кроме того, в последнее время четко установлена гидротермальная деятельность в пределах океанического дна – образование крупных рудных концентраций (Mn, Fe, сульфидов). Это активные центры спрединга, где в процессе рудообразования участвует *морская вода*. Аналогичное рудообразование происходит и в континентальных рифтовых зонах.

«Все геодинамические процессы в той или иной степени сопровождаются появлением движущихся вод самого разного происхождения, включая, в первую очередь, океанические воды спрединга и дегидратационные воды субдукции» [49].

Таким образом, гидротермальные растворы могут формироваться различными путями, и мы не можем отрицать ни один из них.

При определении источника рудообразующих растворов следует использовать геохимические индикаторы (изотопы, редкие земли и пр.).

Так, наряду с кислородно-изотопными исследованиями, другие изотопные данные (D/H, He, H, $\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$, Nd, Sr), а также соотношения элементов (Co/Ni, K/Rb, Rb/K), распределение редких земель и др. показывают, что в образовании гидротермальных руд одновременно участвует вода различного происхождения. Смешение таких вод приводит к осаждению рудных минералов. Воды, циркулирующие в земной коре, не связаны с конкретным эндогенным источником, а имеют разное происхождение. Так, независимые друг от друга отношения изотопов H и Sr в газово-жидких включениях и в самих Sr-содержащих минералах вольфрам-полиметаллических кварцевых жил (в Перу) указывают на смешение магматических и метеорных вод. Тот же вывод о смещении вод различного происхождения сделан по отношениям $^{87}Sr/^{86}Sr$ в барите из свинцово-баритовых месторождений (США). Исследования редких земель в сульфидных залежах вулканитов дают основания предполагать о связи состава сульфидных руд и вмещающих пород [49].

2) ***Источники вещества***, как и в случае воды, те же самые:

- *мантийный* источник:

предполагается, что интрателлурические эманации, отделяющиеся от мантийного вещества, в процессе его дегазации, поступают по глубинным разломам, содержат летучие и легкоподвижные компоненты (H_2O, CO_2, HCl, H_2S, K_2O, Na_2O, CaO и др.); они способны растворять и выносить из магмы рудные (халькофильные, сидерофильные) и другие элементы;

- *коровый*, ассимиляционный, связанный с гранитоидами, из которых могут поступать Sn, W, Mo, Ta, Nb, а также и др. металлы;

- *инфильтрационный* источник – заимствование вещества из окружающих пород любого состава (латераль-секреционная модель), по которым циркулировали растворы при движении к крупным трещинам или нагретые от интрудирующей магмы метеорные воды, которые становятся восходящими.

Факт заимствования петрогенных и рудных элементов из боковых пород при жильном минералообразовании в настоящее время не вызывает сомнений и «масштабы заимствования вещества из околорудных (околожильных) зон вполне достаточны для образования рудных жил» [1].

Химический состав растворов. Одним из важнейших компонентов гидротермальных растворов является, конечно, вода и солевая состав-

ляющая, о составе которой можно судить по современным термальным источникам, по составу газово-жидких включений в минералах (термобарометрия) и околорудным изменениям. Солевая компонента состоит из катионной и анионной групп элементов. Катионы: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Si^{4+}, Al^{3+}, иногда Li^+, Cs^+, анионы: Cl^-, F^-, CO_2, SO_4^{2-}, HCO_3^-, иногда BO_3^{3-}; газовая фаза: H, O, N, CO, CH_4, He и др.

Как показывают исследования, доминирующая роль в солевом составе гидротермальных растворов принадлежит Na и Cl. *Хлоридно-натриевые* гидротермы содержат NaCl в среднем 18 вес.% для разных месторождений. Затем следует *углекислота* (H_2CO_3), F, H_2S и др. Из катионов за Na следует Si, затем Ca, Mg, K, Al и др. В различных концентрациях присутствуют металлы (Cu, Fe, Pb, Zn, Hg и др.).

Внешние факторы (*T*, *P*, состав вмещающих пород) изменяют состав растворов: с понижением температуры уменьшается содержание Cl и увеличивается F, HCO_3^-, SO_4^-; с понижением давления падает содержание бикарбонат-иона.

3) ***Формы переноса химических элементов***

Предполагается, что перенос вещества может осуществляться следующими способами: 1) в виде легкорастворимых соединений простых ионных растворов; 2) в коллоидных растворах минералов; 3) в форме комплексных соединений.

1) Известно, что в водных растворах растворимость многих минералов очень низкая, однако в нагретых водах, содержащих HCl и углекислоту, растворимость их резко возрастает, и такая форма переноса вещества имеет место.

Для объяснения *переноса халькофильных элементов*, участвующих в формировании сульфидных руд, А.Г. Бетехтиным предложена следующая модель. Присутствующий в растворах H_2S, диссоциирует на S^{-2} и $[S_2]^{2-}$, которые выступают осадителями металлов в виде сульфидов. Сера может транспортироваться и в виде HS^-, AsS_2^{-1}, AsS_3^{3-}, $Sb_2S_4^{2-}$, SnS_3^{2-}, MoS_4^{3-} HgS_2^{2-} и др; в виде сульфатного аниона SO_4^{2-}, а также C_4H_4S (тиофен) и др.

2) *В коллоидных растворах* растворимость минералов увеличивается по сравнению с истинными растворами. Растворимость золей сульфидов значительно выше, чем молекул или ионов. Вынос сульфидов из магмы в виде золей также вероятен, коллоидные растворы получены для всех сульфидов тяжелых металлов. Однако быстрая коагуляция коллоидных растворов резко ограничивает транспортировку вещества, а

метаколлоидные структуры гидротермальных руд свидетельствуют скорее о возможности отложения минералов в форме гелей.

3) В последнее время большинство исследователей склонно считать, что перенос вещества гидротермальными растворами происходит в форме комплексных соединений, которые состоят из *комплексообразователя* (КО) или *центрального иона* (атома) положительно заряженного, вокруг которого в непосредственной близости расположены отрицательно заряженные ионы или электронейтральные молекулы, названные *лигандами* или *аддендами*. КО и адденды образуют внутреннюю сферу координации комплексного соединения и обычно заключены в квадратные скобки [ ]. Ионы, находящиеся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляют внешнюю координационную сферу, и их число называется *координационным*. Комплексообразователями обычно выступают элементы, имеющие средние значения ионного потенциала ($\psi \sim 2 - 8$). Аддендами могут быть анионы кислот (Cl^-, F^-, CO_3^-, HCO_3^-, OH^-, PO_4^{3-} и др.), а также вода (нейтральные молекулы) и органические кислоты. Число аддендов вокруг комплексообразователя обычно бывает 4 или 6: $[FeCl_4]$, $[AuCl_4]$, $[PtCl_6]^{2-}$ и др., а нейтральных молекул до 20. Во внешней сфере комплекса обычно находится щелочной элемент: $K_2[PtCl_6]$, $Na_3[FeCl_6]$, $Na_2[BeF_4]$, $Na_2[PbCl_4]$. Такие простые соединения называются *ацидокомплексами*. При вхождении во внутреннюю сферу иона OH^- образуются *гидроксокомплексы*, а воды– *аквакомплексы*: $[Sn(OH,F)_6]^{2-}$; $[BeF_3(OH)]^{2-}$, $[AlF(H_2O)_5]^{2+}$. Эта вода *координированная*, а вода во внешней сфере комплекса – *кристаллизационная*.

В качестве комплексообразователя могут выступать простые кислородные комплексные анионы $[AlO_2]^-$, $[TlO_3]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$ и др., ангидриды кислот Mo, W, Cr и др. – в роли присоединенных молекул, а во внешней сфере фигурирует водород. Такие сложные соединения называются *гетерополикислотами*: $H_8[SiO_6(MoO_3)_{12}]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot H_2O$ (кристаллизационная вода). Возможно существование комплексов со смешанными катионами и аддендами: $Na[Sn(F,OH)_6]$, $Na_4[(HO_2)(CO_3)_3]$, $H[BF_3(OH)]$, $Na_2[Sn(CO_3)_3]$, $Na_2[Sn(F,OH)(CO_3)_{6-n}]$, $H[BF_3(OH)]$.

Комплексные соединения хорошо растворимы, устойчивы и могут переноситься на значительные расстояния без разложения. Так, медь в сильно щелочных условиях (pH $\cong$ 9) дает легко растворимые устойчивые комплексы, где во внешней сфере присутствует Na. Подобным образом ведет себя уран, который образует устойчивый комплекс $Na_4[UO_2)(CO_3)_3]$. В.В. Щербина считает, что устойчивость, например,

ацидокомплексов с аддендами Cl и F зависит от свойств комплексообразователя. Так, фторкомплексы будут более стойкие с комплексообразователями – *фторофильными металлами* Li, Be, B, Al, Si, P, Sc, Ti,V, Y, Zr, Nb, Ta, TR, Hf, N, Ga, Ge, As, Sn, Sb, Pb, Bi, а хлоркомплексы – с *хлорофильными элементами*: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Jn, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl.

Однако изменения физико-химических условий могут привести к *разрушению* комплексных соединений. Возможен гидролиз комплекса и выпадение гидроксила металла $2Na_3[FeCl_6] + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCl + NaCl$, связанные с увеличением щелочности раствора; взаимодействии раствора с вмещающими породами: $2Na_3[SbS_3] + 3CO_2 = Sb_2S_3 + 2Na_2CO_3 + 3H_2S$. Разрушение комплексных соединений может быть вызвано изменением давления, изменением концентрации некоторых аддендов в комплексе и др.

Полагают, что стадийность выпадения минералов и зональность некоторых месторождений можно объяснить различной стойкостью ряда комплексных соединений (с различными аддендами), образованными одним элементом. Ритмические же изменения значений pH могут привести к образованию полосчатых текстур руд. Так, у олова возможны комплексы:

$Na_2[Sn(OH)_6]$	$[Sb_2Sn_3S_{14}]^{10-}$
$Na_2[Sn(F, OH)_6]$	$[Sb_2Sn_4S_{14}]^{6-}$
$Na_2[Sn(F, OH)(CO_3)_{6-n}]$	

При разрушении таких сложных комплексов, как $H_8[SiO_6(MoO_3)_{12}]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6 \cdot 28H_2O$, образуются одновременно минералы вольфрама, молибдена и кварц.

Способность образования комплексных соединений и их прочность зависят также от поляризующего действия центрального иона (зависимость прямая). [Вспомните активную поляризацию: чем меньше радиус и больше заряд элемента, тем выше его активная поляризация]; от электроотрицательности (æ) или электросродства (E) (зависимость также прямая), а также – от величины ионного потенциала (ψ).

Так, комплексные соединения с редкими землями и Y не являются сильными комплексообразователями и быстро разрушаются, с чем может быть связана предпочтительная их концентрация в тонких трещинках (жилках), в приконтактовых частях интрузивов и др. Величины электросродства: Ce^{3+} – 39; Cr^{3+} – 151; Fe^{3+} – 197; Bi^{3+} – 290; Ti^{3+} – 293; Al^{3+} – 300; значения ионного потенциала (ψ): Ce – 2,54; Cr – 4,48; Al – 5,26.

4) ***Условия осаждения элементов и минералов***

Металлы, извлекаемые из расплава или твердых пород, где они находятся в рассеянном состоянии, выносятся в составе водяного пара и газов. Рудное вещество может сконцентрироваться внутри магматического очага (источника рудных элементов и газов) или на некотором удалении от него (собственно магматические месторождения), а может выноситься за его пределы, формируя гидротермальные месторождения.

Рудообразующий раствор всегда многокомпонентный, и в процессе движения происходит его *дифференциация*, вызванная различными факторами: внутренними свойствами самих химических элементов, полиморфизмом воды, полимеризацией кремневой кислоты, комплексообразованием, разной подвижностью и фильтрацией элементов, изменениями pH и Eh раствора, реакциями с вмещающими породами и другими факторами, происходящими на фоне понижения температуры и меняющегося давления.

Таким образом, в процессе эволюции раствора происходит непрерывная многоступенчатая его дифференциация, которая определяет смену во времени – *стадийность* минералов или парагенетических ассоциаций и *зональность* – распределение в пространстве месторождений и элементов. В направлении движения растворов от подрудных сечений к надрудным ряд зональности имеет следующий вид: W_1 – Be – As_1 – Sn_1 – Au_1 – U – Mo – Co – Ni – Bi – W_2 – Au_2 – Cu_1 – Zn – Pb – Sn_2 – Ag – Cd – Au_3 – Cu_2 – Hg – As_2 – Sb – Ba. Цифры показывают разные минералы-носители главных элементов: As_1 – арсенопирит, As_2 – блеклые руды; Sn_1 – касситерит, Sn_2 – станин и т.д. [48].

Отмеченная зональность повторяет установленную ранее В. Эммонсом зональность регионального размещения месторождений, связанную с понижением температуры по удалении от источника. Происходит смена высокотемпературных месторождений и ассоциаций более низкотемпературными.

При отложении руд в каком-то участке вокруг него создаются зоны с малыми концентрациями главного металла (или металлов) и сопровождающих его элементов-спутников. Образуются *первичные геохимические ореолы*, в которых в направлении движения растворов отмечается определенная зональность, однотипная зональности рудных тел.

Таким образом, различные по составу, геологическим условиям образования сульфосодержащие месторождения сопровождаются однотипными ореолами главных элементов-индикаторов. «Это свидетельст-

вует о стандартности физико-химических условий эндогенного рудообразования и универсальности его механизма» [8].

Зональное распределение элементов является основой *литохимического* метода поисков рудных и нерудных полезных ископаемых. Единая стандартная зональность наблюдается и во вторичных ореолах (остаточные ореолы в коре выветривания) [14].

Установлено, что в результате охлаждения любого природного раствора эволюция его направлена в сторону изменения кислотно-щелочных (основных) свойств. Так, хлоридные и углекислые растворы являются более щелочными «чем чистая вода при высоких температурах», затем при понижении температуры они становятся более кислыми, а затем – вновь щелочными.

Д.С. Коржинский [30] предложил свою модель кислотно-щелочной дифференциации, согласно которой в потоке гидротермальных растворов в результате неодинаковой фильтрации компонентов через поры горных пород (вспомните φ!) возникает «опережающая волна» кислотных компонентов, которые фильтруются быстрее оснований (щелочей). В каждом сечении фильтрующегося потока кислотность раствора сначала повышается (понижается щелочность), а потом понижается (растет щелочность), что можно видеть на рис. 41.

Рис. 41. Эволюция гидротермальных растворов во времени (по В.И. Синякову)

Однако такая смена происходит не плавно, и на фоне понижения кислотности (в процессе эволюции гидротерм) могут возникать локальные щелочные стадии, связанные с изменением давления, вызванного раскрытием трещин. Такие локальные щелочные стадии могут возникать неоднократно, в зависимости от тектонического развития района.

Таким образом, возрастание кислотности вызывает повышение активности кислот и понижение активности оснований: более слабые кислоты замещаются более сильными, а более сильные основания – более слабыми (сила кислот и оснований зависит от степени диссоциации, от ψ и pH). При повышении щелочности (и понижении кислотности) наоборот – слабые основания вытесняются более сильными (Ca → Na, Na → K), а сильные кислоты – более слабыми (Cl, F → Si).

С.С. Смирнов высказал идею о *пульсационном* характере поступления растворов. Рудоносные растворы поступают в несколько приемов и каждая последующая порция растворов, поступающая уже по новым или обновленным трещинам, отличается от предыдущей и по составу, и по характеру (различные параметры: *T*, pH, Eh и др.). С помощью такого механизма можно объяснить многочисленные замещения одних минералов другими, образование ряда генераций одного и того же минерала (например, Au и кварца – до 7 – 10 генераций). Ему также принадлежит идея о металлогенической специализации интрузий.

Последовательность осаждения минералов (и элементов) из гидротерм Ф.А. Летников объясняет различиями изобарных потенциалов (ΔZ) образования минералов. Им показано, что величина изобарного потенциала ($-\Delta Z$) для большинства оксидов намного выше, чем для сульфидов, что подтверждает известный факт уменьшения величины кислородного потенциала с понижением температуры. Кислород расходуется уже в самом начале процесса (SnO_2), $(Fe, Mn)WO_4$, а затем минералообразование проходит в основном в сероводородной, карбонатной и сульфатной средах при низких температурах.

Л.В. Таусон считает, что «оценка факторов и *кинетики* формирования постмагматических растворов – самое трудное во всей проблеме рудогенеза». Предлагаемые им пути решения этих задач:

1) термодинамический анализ природных минеральных систем, позволяющий количественно оценить *T*, *P*, pH, Eh; газово-жидкие включения; порядок – беспорядок в структурах минералов; полиморфные превращения;

2) изучение химического состава минералов разных температурных ассоциаций; изучение элементов-примесей;

3) изучение околорудных изменений.

Практическое значение гидротермальных месторождений огромно. Они характеризуются крупными запасами руд W, Sn, Mo, Bi, Pb, Zn, Au,

Ag, U, As, Sb, Hg и др., а также нерудных полезных ископаемых – асбеста, флюорита, исландского шпата, пьезокварца и др.

Таким образом, приведенные немногие идеи и факты последовательности выпадения минералов и представления о зональности месторождений не универсальны и еще яснее указывают на сложную зависимость минерало- и рудоотложения от ряда факторов как внутренних (валентность, радиус и зависимые от них энергетические параметры соединений), так и внешних (геологические условия, *T*, *P*, pH, Eh и др.).

Изоморфизм в гидротермальных минералах

Рудные минералы, особенно сульфиды, богаты разнообразными элементами – примесями, которые нередко являются типоморфными для минерала-«хозяина». Элементы-примеси (или малые, редкие элементы) входят в структуры породо- и рудообразующих минералов как геохимические аналоги элементов-«хозяев». Схематически для некоторых элементов изоморфизм можно представить «геохимическими звездами» А.Е. Ферсмана (рис. 42). Если вхождение редких элементов оказывается энергетически невыгодным, происходит образование собственных минералов редких элементов.

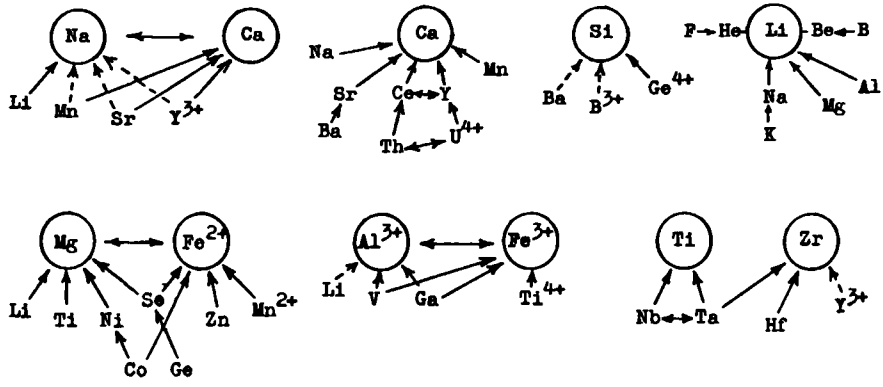


Рис. 42. Геохимические «звезды»

Некоторые редкие элементы имеют два (и более) геохимических аналогов – петро- или рудогенных элементов: Ge → Fe^{2+} и Zn, Ga → Al и Fe^{3+}, Sc → Mg и Fe^{2+} и др. Сера может принимать Se, Te, As, Sb; общий состав вольфрамита можно представить такой формулой: (Fe^{2+},

Mn, Mg, Fe^{3+}, Ca, TR, Y, Al, Sc) (W, Nb, Ta, Si) O_4 [1]; большой изоморной емкостью отличается сфалерит, в котором цинк может замещаться Cd, Cu, Fe^{2+}, Co, Ag, Au, Ge, Hg, Jn, Mn, Sn; также много примесей содержит пирит: Ni, Co, Cu, Cr, Jn, Ga, Ge, As, Ag, Ti, Mn, Pb, Mo, Sn, Se, Te, Zr, Hg, W, Bi, Cr, Sc, Tl, Y и др.

Микрокомпоненты, их качественный состав и количественные соотношения могут явиться важным геохимическим индикатором происхождения минералов, условия их образования, а также металлогенических особенностей месторождения.

Так, в пиритах осадочных пород отношение Co/Ni низкое (~ 0,63). В пирите из гидротермальных жил оно колеблется от 1,7 до 5, тогда как в пирите колчеданных вулканогенно-эксгаляционных руд отношение Co/Ni колеблется очень сильно – от 5 до 50.

По данным изотопов Nd и Sr, а также по содержанию редких земель, Cu, Ni и Co марганцевых корок Галапагосского рифта было показано, что они являются продуктом гидротермальной деятельности центра спрединга. Однако дальнейшие процессы (в частности, реакции с морской водой) способны изменить их состав и, таким образом, стереть, уничтожить признаки их первоначального происхождения.

Для прогнозной оценки интрузий медно-порфировых провинций в качестве индикаторов рекомендуются соотношения V и Mn. Было также установлено, что продуктивные (связанные с промышленными месторождениями) гранитоиды характеризуются отрицательными аномалиями V, Vb, Mn и Th [49].

Схема движения гидротерм

На рис. 43 представлена одна из моделей гидротермального минералообразования.

Корневая зона или зона концентрирования флюида располагается на значительной глубине, где происходит *стягивание* раствора и мобилизация химических элементов. Очаг локализации эндогенного флюида – предполагаемый гранитоидный расплав. Восходящий флюидный поток включает первоначальный мантийный поток, флюиды из других гипабиссальных очагов, а также воду, которая выделяется в результате дегидратации минералов в зоне прогрева пород. Доля каждой составляющей зависит от содержания флюида в расплаве, динамики кристаллизации, водонасыщенности вмещающих пород и др.

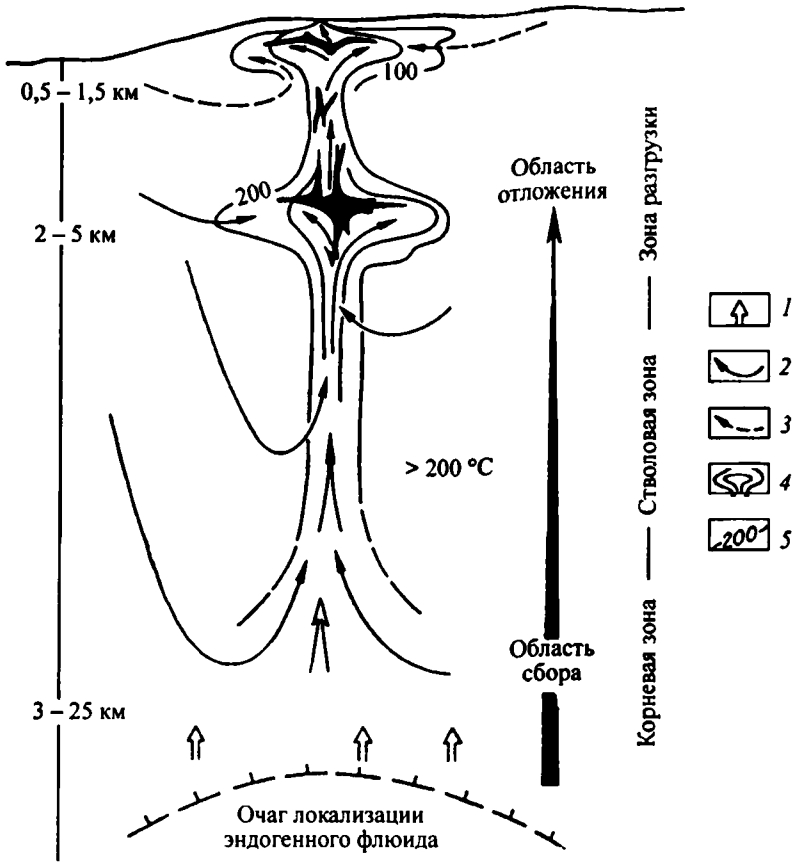


Рис. 43. Общая модель гидротермальной системы: *1* – восходящий поток глубинного флюида; *2* – нисходящие инфильтрационные воды глубокой циркуляции и вода, выделяющаяся при дегидратации пород на глубине; *3* – подземные вадозные воды; *4* – контур гидротермальной системы; *5* – положение изотерм гидротермальной системы (В.И. Синяков)

Стволовая зона или зона транзита расположена в зоне разломов, где по трещинам течет горячий флюидный поток, захватывая латеральный поток вадозных вод и нисходящие инфильтрационные воды. Перемещение огромных масс вещества и энергии в этой зоне возможно благодаря мощной напорной системе высоконагретых струй до 400 – 600 °С.

Зона разгрузки – это очень пористые, трещиноватые и дробленые породы верхних частей земной коры – зона резкого падения температуры и давления. Она контролируется тектоническими, гидрогеологическими факторами и геохимическими барьерами [60].

Таким образом, вода, циркулирующая в недрах Земли, связана в единую гидросистему. Вода (растворы, флюиды) способна переносить различные элементы из мантии (интрателлурические флюиды), из магмы (ювенильная вода), а также заимствовать их из вмещающих толщ (процессы взаимодействия вода – порода). При благоприятных сочетаниях физико-химических, тектонических и других факторов возможно образование месторождений различного состава и разных генетических типов (гидротермальных, метасоматических, метаморфических).

Геохимию гидротермального процесса можно рассмотреть с позиции *геохимических барьеров*, разработанной А.И. Перельманом, который относит их к фундаментальным понятиям геохимии. Барьер – это переходная зона, где одна геохимическая обстановка сменяется другой. По диалектическим понятиям барьер – это единство противоположностей, участок перехода количества в качество.

Для гидротермальных систем характерны такие барьеры (классы): термодинамические, окислительные и восстановительные, кислые и щелочные, которые объединены в один тип ***физико-химических барьеров***. Подробно геохимические барьеры излагаются в теме 9.4.

Итак, суммируя имеющиеся данные по гидротермальным породам, можно отметить следующее:

- минералы (и руды) образуются из гидротермальных растворов путем *выполнения* трещин;
- источники растворов, генетически неоднородны: гидротермы могут поступать из глубин Земли, где они через газообразную фазу были связаны с мантией – *интрателлурические* воды, с магматическим расплавом – *ювенильная* вода; *метаморфическая* вода, ранее связанная (интерстициальная, капиллярная, поровая, кристаллизационная), которая высвобождается при метаморфизме пород; *инфильтрационные* воды глубокой циркуляции, артезианские воды;
- источники вещества также различны: *ювенильный* (мантийный); *коровый*, связанный с очагом гранитоидной магмы; *инфильтрационный* – мобилизация вещества из различных окружающих пород, по которым проходят растворы;

- перенос вещества осуществляется в основном в виде *комплексных* соединений, а также в виде элементарных ионов и анионов, галоидных соединений и др.;
- отложение минералов контролируется изменениями *физико-химических условий*: *T*, *P*, концентрация, pH, Eh и др. и носят стадийно-зональный характер;
- отложение минерального вещества в трещине, в основном, не одноактное: наблюдается приоткрывание трещин, многократные внутриминерализационные подвижки. Постмагматические гидротермальные месторождения обычно многостадийные;
- гидротермальные процессы почти всегда сопровождаются *метасоматическими* процессами, *перекристаллизацией, выщелачиванием, наложением* более поздних парагенетических ассоциаций на ранние и др.;
- геохимию гидротермального процесса можно рассмотреть с позиции *геохимических барьеров*.

8.4. Геохимия метасоматического процесса

Метасоматоз – это *замещение* одних минералов другими, при котором происходит вынос одних и *одновременно* привнос других компонентов. Этот процесс проходит в целом *в твердой фазе*, т.е. без предварительного *полного* растворения минералов, при *воздействии* растворов и направлен на достижение между горной породой и раствором *физико-химического равновесия*. Однако метасоматоз, как и гидротермальный процесс, – *открытая* система!

По механизму миграции вещества различают два типа метасоматоза: *инфильтрационный*, когда элементы переносятся при свободном истечении (фильтрации) раствора, захватывая многокилометровые толщи горных пород, и *диффузионный* – вещество перемещается путем просачивания (диффузии) через застойные поровые воды в пределах от первых сантиметров до первых метров. Чаще всего в природе эти два типа метасоматоза действуют совместно.

Метасоматоз проявляется как *внутрижильный* (рудный метасоматоз) при замещении ранних рудных минералов более поздними; *локальный околорудный* (изменения вмещающих пород); *контактовый* (*скарнообразование*) и *региональный*, связанный с процессами метаморфизма. Интенсивность метасоматических процессов возрастает в контрастных средах (метасоматизирующий раствор-порода) и при повышении температуры. Кроме температуры, важным фактором метасоматоза яв-

ляется *давление внутри системы* (парциальное давление), которое определяется упругостью паров воды, сероводорода, углекислоты и других летучих компонентов.

Метасоматические руды по минеральному составу не отличаются от гидротермальных жил выполнения, однако для них характерна *неправильная форма*, *неровные контакты*, *небольшая мощность* рудных тел. В руде встречаются *реликты* первичных незамещенных пород (карбонатных, вулканогенно-осадочных), *псевдоморфозы*, *унаследованные текстуры*, но отсутствуют друзовые, гребенчатые, крустификационные – характерные для жил выполнения. Наблюдается *переотложение* вещества, вынос его из одного участка в другой. Благоприятными для метасоматоза являются известняки, доломиты, пирокластические породы, в которых проявляется *избирательный* метасоматоз, т.е. в определенных пластах пород происходит концентрация метасоматических руд. Избирательному метасоматозу «благоприятствуют экраны, приводящие к концентрации руд перед плохо проницаемыми породами» (глинистые сланцы, кварциты, песчаники) [60].

Околорудный или околожильный метасоматоз предшествует рудообразованию и выражается в изменении вмещающих пород. Таковы, например, грейзенизация, березитизация, альбитизация и другие известные в практике геологических исследований изменения вмещающих пород (гидротермально-метасоматические породы).

Контактовый метасоматоз приводит к образованию *скарнов*, которые обычно локализуются на контактах гранитоидов и вмещающих их карбонатных пород (известняк, доломит). Скарны могут образоваться на месте вмещающих пород (экзоскарны) или за счет интрузивных (эндоскарны). По составу выделяют скарны *известковые*, главными минералами которых являются гранаты (гроссуляр-андрадит), диопсид-геденбергит, везувиан, скаполит, волластонит и др., и *магнезиальные* скарны с минералами: форстерит, шпинель, салит, флоготит, монтичеллит, перовскит и др. Магнезиальные скарны возникают в магматический этап под действием сквозьмагматических (газоводных) флюидов при взаимодействии их с доломитами. Флюиды, выделяющиеся непосредственно из магмы, насыщены щелочами, кремнеземом, глиноземом. Скарнообразование происходит при температуре 600 – 800 °С.

В связи с региональными процессами метаморфизма наблюдается *щелочной метасоматоз*, который выражается в образовании микроклинитов, альбита, эгирина, щелочного амфибола, карбонатов. С ним свя-

заны месторождения урановых и редкометалльно-урановых руд, тантала и ниобия, крокидолит-асбеста.

Для метасоматоза благоприятны пористые и трещиноватые породы, по которым свободно фильтруются растворы – *метасоматизирующие гидротермы*. Между рудоносными растворами и вмещающими породами осуществляются химические реакции обменного характера и происходит привнос одних и вынос других компонентов. Как уже было показано, эволюция гидротермального раствора происходит путем закономерной смены щелочно-кислотных условий, соответствующих трем стадиям: ранней щелочной, кислотной и поздней щелочной. Так, в щелочные стадии происходит альбитизация (ранняя и поздняя), микроклинизация (также ранняя и поздняя), нефелинизация, магнезиальный метасоматоз и др. С кислотным выщелачиванием связаны грейзенизация, березитизация, пропилитизация, образование вторичных кварцитов и др. (рис. 44).

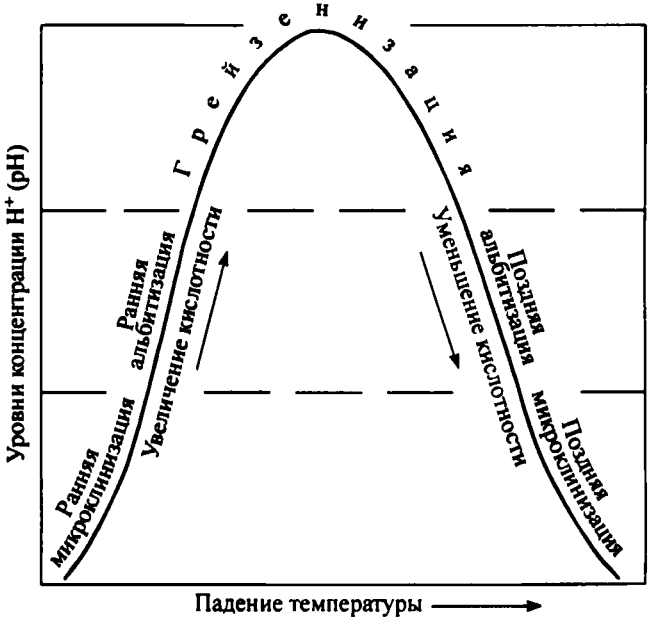


Рис. 44. Схематическая кривая изменения режима кислотности – щелочности растворов в процессах высокотемпературного постмагматического метасоматоза при раскристаллизации гранитов (по А. Беусу и Н. Залашковой)

В стадию кислотного выщелачивания происходит удаление оснований, а гидротермы содержат кислотные компоненты HCl, HF, H_2S, CO_2 и др. Температура 250 – 300°, pH 3,5 – 5,5, Eh от –0,2 до –0,36 В.

Для высоко- и низкотемпературных процессов более характерен щелочной метасоматоз, который проходит под воздействием щелочей – K и Na при pH 8 – 10.

Метасоматоз в общем обусловлен ограниченным числом ведущих элементов с высокими кларками. Это Na, K, Mg, Fe, Ca, S, F, Cl, C, что определяет физико-химические условия среды, а отсюда и постоянство типов метасоматоза, их устойчивость в широком интервале pH, Eh, *T*, *P* и пр. Число рудных элементов намного больше ведущих петрогенных элементов, и миграция их часто сильно зависит от условий среды (см. тему 7). Как отмечает А.И. Перельман, «именно поэтому в зависимости от pH и Eh и других параметров в одной и той же метасоматической обстановке происходит накопление различных рудных элементов».

Таким образом, зоны *кислотного выщелачивания и щелочного метасоматоза – это геохимические барьеры*, на которых происходит резкое пересыщение раствора рудными компонентами, распад комплексных соединений и, в итоге, отложение рудного вещества.

Для метасоматитов характерна *зональность* – последовательная смена метасоматитов от максимально измененной внутренней зоны к внешней зоне и неизмененной исходной породе (зональная колонка). По представлениям Д.С. Коржинского [31], которые в настоящее время, к сожалению, почти забыты, правильная последовательность зон, в основном, указывает *на одновременность* разрастания зон в течение одного метасоматического процесса. По другой модели (П.П. Пилипенко) отложение минералов происходит *последовательно-стадийно* при постепенном изменении состава, температуры и режима кислотности-щелочности растворов, т.е. дифференциация элементов происходит *во времени*, тогда как по модели Д.С. Коржинского – *в пространстве*.

Определенная метасоматическая колонка представляет собой метасоматическую *фацию*, а совокупность фаций определяется как *формация*.

Вот одна из схем зональности для околожильных грейзенов (по Д.В. Рундквисту): гранит → грейзенизированный или микроклинизированный гранит → слюдяно-кварцевый грейзен → кварцевый, кварц-мусковитовый, кварц-топазовый, кварц-турмалиновый грейзен → кварцевая жила с рудными минералами, которые появляются в такой последовательности Nb, Ta → Be → Li, Sn, W. Температура высокая, среда –

кислая. При этом происходят следующие процессы: вынос щелочей и Ca; увеличение содержания кремнекислоты, частично Fe, Mg, Mn; привнос Li (циннвальдит, амблигонит), F (топаз, слюды), иногда P (апатит, амблигонит); привнос рудных Sn, W, Mo, Bi, As. Происходят метасоматические замещения: топаз замещается флюоритом, мусковитом, кварцем; альбит → калиевым полевым шпатом, мусковитом, серицитом, кварцем; биотит → турмалином, мусковитом.

Зональность в *магнезиальных* скарнах (экзоскарны) малых глубин проявляется следующим образом [69]:

1)	гранитоид	шпинель-пироксеновый скарн	форстеритовый скарн	кальцифир с форстеритом	доломитовый мрамор
	или –				
2)	нефелиновый сиенит	шпинель-пироксеновый скарн	форстерит-монтичеллитовый скарн	кальцит-монтичеллитовый скарн	
	форстеритовый кальцифир	бруситовый (апоперикла-зовый) кальцифир	доломит		

Как отмечает В.И. Синяков, «все зоны метасоматической колонки разрастаются одновременно в направлении движения растворов и с течением процесса увеличиваются в мощности. При этом каждая последующая зона наступает на предыдущую, замещая ее», а магма наступает на скарновую колонку, замещая ее первую зону. В контакте с магнезиальными скарнами образуются фации повышенной щелочности (или основности) в *эндоконтактовой* зоне.

Итак, основные моменты процесса сводятся к следующему.

- Метасоматоз – замещение одних минералов другими без полного их растворения (*на атомарном уровне*) или, как принято считать, в твердом состоянии, при посредстве раствора, связанное с привносом и выносом компонентов. Он сопровождает гидротермальные процессы (гидротермальный метасоматоз) и метаморфические (метаморфогенный – региональный метасоматоз). С позиции термодинамики – это открытая система.

- По механизму миграции вещества различают инфильтрационный и диффузионный метасоматоз.

- Факторы процесса: температура, давление, условия (pH) среды, концентрация.

- Влияние pH: кислотное выщелачивание, связанное с удалением оснований, приводит к грейзенизации, березитизации, пропилитизации и др. В результате щелочного метасоматоза происходит альбитизация, калишпатизация, нефелинизация, карбонатизация и др.

- Характерная зональность метасоматических пород представляется, по модели Д.С. Коржинского, как одновременное разрастание зон в пространстве, тогда как по П.П. Пилипенко отложение минералов по зонам (дифференциация элементов) происходит последовательно, во времени.

8.5. Геохимия метаморфического процесса

Метаморфизм – эндогенный процесс, и в отличие от диагенеза – более высокотемпературный. Изменения в составе и (или) структуре минералов и пород вызваны изменениями физико-химических условий: *T*, *P*, химизма среды, которые и являются факторами метаморфизма, действующими совместно или с явным преобладанием одного из них. Преобразования минералов проходят, как и метасоматоз, в *твердом состоянии*, т.е. без полного растворения или расплавления, но с участием поровых (и других) растворов, как и при метасоматозе, однако *без привноса и выноса компонентов* (не считая H_2O и CO_2). При этом образуются новые минеральные ассоциации и структуры.

Различают следующие типы метаморфизма: *контактовый* (термальный); *катакластический* (локальный); *региональный динамотермальный*; *региональный* метаморфизм *погружения* (статический); *ультраметаморфизм*; *диафторез*.

Факторы метаморфизма

Температура (*T*). Если ранее описанные эндогенные процессы (магматический, пегматитовый, гидротермальный) проходят на фоне понижения температуры, так как это системы, несущие тепловую энергию, то метаморфизм возможен только при участии тепла, *приносимого извне*. Это процесс, *потребляющий* энергию. Источники тепловой энергии могут быть следующие: 1) мантийный, связанный с внедрением магматического расплава; 2) погружение осадков на глубину; 3) радиоактивный распад; 4) тектонические деформации.

- Так, в результате *прогрева* вмещающих пород вокруг интрузивного массива образуются *роговики* – *контактово-метаморфические по-*

роды (альбит – эпидотовые, роговообманковые, гранат – пироксеновые и др.).

- В областях внедрения магматических масс под действием мантийного тепла происходит прогрев части земной коры и мощное *перемещение* толщ в результате конвективного кругооборота – региональный *термодинамометаморфизм*, что приводит к образованию мощных толщ *кристаллических сланцев и гнейсов*. Интервал температур и давлений довольно широкий. Сопровождается деформациями и складчатостью. Для пород характерны планарные текстуры (сланцевая, гнейсовая).

- *Региональный метаморфизм погружения* вызван погружением осадков на глубину (геотермический градиент 15 – 30 °С/км). Образуются *глаукофановые сланцы и породы цеолитовой фации*. Максимальная температура не превышает 400 – 450 °С. Деформации практически не проявлены.

- Местные тепловые потоки, связанные с *радиоактивным распадом*, способны к расплавлению пород, что соответствует стадии *ультраметаморфизма* и образованию *мигматитов, гранитогнейсов, гранитизации*.

Таким образом, интервалы температур метаморфических процессов: от 200 до 1000 – 1200 °С. Температура ускоряет химические реакции, усиливает изоморфизм, вызывает *перекристаллизацию и расплавление*, что приводит к смене всего парагенезиса без изменения (или с изменением, в случае метасоматоза) химического состава исходной породы.

Давление (*P*). Различают *литостатическое*, гидростатическое (изостатическое) давление, обусловленное нагрузкой вышележащих пород или воды, которое распределяется равномерно во всех направлениях и увеличивается на 275 бар на каждый километр, вызывает пластичность пород; *флюидное* давление, летучесть или *фугитивность* (*f*) – эффективное давление пара (H_2O, CO_2, O_2 и др.), которое может превышать литостатическое давление, однако чаще оно равно или меньше последнего, когда флюиды представлены, в основном, водой; *стресс* – направленное давление, действует как катализатор реакций и способствует образованию директивных (плоскостных, линейных) текстур.

С учетом только давления выделены фации: низких давлений – контактовый метаморфизм (*T* от 550 до 1200 °С); средних давлений – региональный метаморфизм (*T* от 300 – 400 до 900 – 1000 °С); высоких давлений в земной коре (*T* от 300 – 1000 °С); сверхвысоких давлений (в

мантии) – эклогитовая, коэситовая фации и алмазоносных эклогитов (*T* около 900 – 1100 °С).

Следует еще отметить *динамометаморфизм*, проявленный в узких протяженных зонах и «трассирующих зоны разломов на разных уровнях земной коры». Типичными продуктами этого типа метаморфизма являются милониты и бластомилониты (тектониты).

Динамический метаморфизм происходит в условиях преимущественно низких температур, высоких односторонних напряжений (стрессов) при обязательном участии гидростатического давления [58].

Кроме того, особняком стоит еще один тип метаморфизма – *импактный*, или ударный, обусловленный воздействием крупных метеоритов на поверхность Земли. Он вызван высокими и сверхвысокими температурами и давлениями и кратковременностью метаморфических превращений. В образующихся кратерах обнаружены высокобарные минералы: алмаз (Попигайская впадина), полиморфные модификации кварца – коэсит и стишовит [46].

Химизм среды. В составе метаморфогенных растворов участвуют вода и газовая составляющая, прежде всего CO_2 – углекислый газ, доля которого увеличивается с повышением температуры. В меньших количествах присутствуют CO, CH_4, HCl, HF, H_2S, N_2, H_2, O_2 и др. Сам раствор формируется в процессе дегидратации и минеральных преобразований метаморфизуемых пород (поровая и связанная вода), а также в этом процессе участвуют флюиды, поступающие из глубоких областей земной коры (зон гранитизации) и верхней мантии. Флюиды, наряду с теплом, несут как породообразующие элементы (Na, K, Ca и др.), так и рудные [57].

Источники рудного вещества

Метаморфогенные месторождения можно подразделить на классы: метаморфизованные, метаморфические и метаморфогенно-гидротермальные, включающие метаморфогенно-метасоматические [60].

Метаморфизованные месторождения возникают в условиях *прогрессивного* этапа регионального метаморфизма в процессе собирательной перекристаллизации первичного рудного материала (осадочного или вулканогенно-осадочного или магматогенных руд), без существенного привноса или выноса рудных компонентов за пределы первичной толщи или рудной залежи. Источником рудообразующих элементов является *метаморфизуемая порода* (или залежь). Примерами могут слу-

жить месторождения железистых кварцитов, золоторудные и ураноносные конгломераты Южной Африки, медистые песчаники Африки и др.

Метаморфические месторождения возникли в процессе регионального метаморфизма – дегидратации, перекристаллизации и метасоматоза. В пределах метаморфизуемой толщи происходит перемещение рудных компонентов и локализация их в благоприятных рудовмещающих структурах. Так, в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций образованы месторождения графита (Украина); в условиях зеленосланцевой фации – залежи богатых железных руд (Кривой Рог); яшмы; мраморы в условиях эпидот-амфиболитовой фации и др. Разработана модель метаморфогенного образования пегматитов, приуроченных к метаморфическим поясам «определенного термодинамического режима», к фациям регионального метаморфизма (Ю.М. Соколов).

Метаморфогенно-гидротермальные месторождения появляются обычно на завершающих этапах регионального метаморфизма при поступлении метаморфогенных растворов из «глубинных зон ультраметаморфизма». Это Au – U месторождения (Австралия); Be-, Ta-Nb-, Zr-, TR-оруденения; месторождения киновари (Никитовское); самородной Cu; горного хрусталя и др. От плутоногенно-гидротермальных месторождений их отличает тесная связь с процессами регионального метаморфизма и ультраметаморфизма.

В метаморфогенно-гидротермальных месторождениях широко проявлены процессы метасоматоза, особенно характерны процессы щелочного (K, Na) метасоматоза.

Фации метаморфизма

Критерием для выделения фаций является *парагенетическая ассоциация*, устойчивая при определенных значениях $P - T$, или это $P - T$-*область метаморфизма*, включающая соответствующие данной области породы со своими *критическими* (возможными только в данной фации) минералами. Фация объединяет породы, содержащие типичные (типоморфные) для данных $P - T$-условий минералы, т.е. являющиеся равновесными (одновременно образованными), устойчивыми в определенных пределах температуры и давления.

Таким образом, породы, принадлежащие к одной из фаций, считаются образованными в одинаковых физико-химических условиях, а характерные для них минеральные (парагенетические) ассоциации равновесными.

Выделены такие группы фаций: цеолитовая, пренит-пумпеллиитовая низких температур и давлений; глаукофановых сланцев, кианитовых сланцев, эклогитовая – фации высоких *P*; зеленосланцевая, эпидот-амфиболитовая, амфиболитовая, гранулитовая – умеренных *P*; альбит-эпидотовых роговиков, роговообманковых роговиков, пироксеновых роговиков – фации контактового метаморфизма. На рис. 45 представлены термодинамические поля устойчивости метаморфических фаций.

Однако число фаций не ограничивается отмеченными и в настоящее время их насчитывается уже более 20.

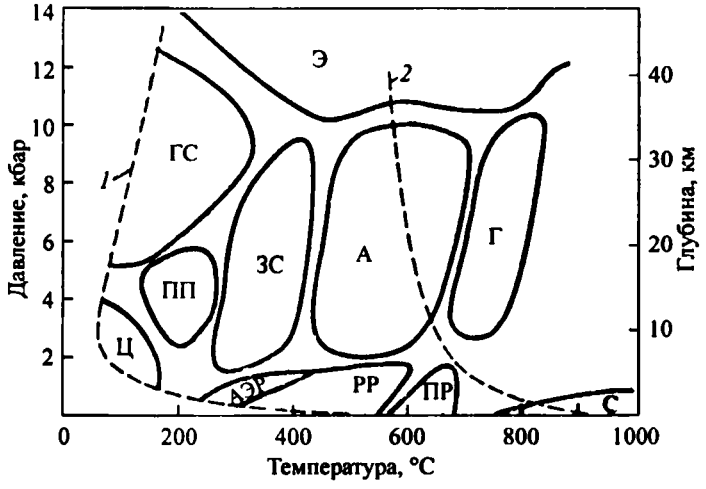


Рис. 45. Зависимость метаморфических фаций от температуры и общего давления ($P_{общ} = P_{фл}$). Все границы имеют постепенные переходы; кр. *1* – нижний предел метаморфизма; *2* – кривая минимальных температур плавления гранита. Фации: Ц – цеолитовая, пп – пренит-пумпеллиитовая, ГС – глаукофановых сланцев, Э – эклогитовая, ЗС – зеленосланцевая, А – амфиболитовая, Г – гранулитовая, АЭР – альбит-эпидотовых роговиков, ПР – пироксеновых роговиков, С – санидиновая (А.Х. Браунлоу)

В соответствии с типами геосинклиналей следует выделить формации, т.е. тип метаморфизма (пород) + тип геосинклинальных поясов (офиолитовый метаморфический пояс, вулканогенный, вулканогенно-терригенный, терригенный). Типы метаморфизма: I – ранний до развития глубинных зон мигматизации; II – сопряженный с развитием грани-

тизации (становление гранитоидов); III – поздний глубинный, которым соответствуют определенные фации метаморфизма [39].

Формирование и распределение в пространстве различных фаций регионального метаморфизма можно связать с концепцией тектоники плит. Как отмечает А. Браунлоу, «Наиболее сильно региональный метаморфизм проявляется на стыках двух плит с образованием горной цепи или с перекрытием одной плиты другой при погружении первой по зоне субдукции, т.е. *на конвергентных контактах*, большая часть которых в настоящее время характеризуется глубоководными желобами и вулканическими островными дугами. У самой поверхности зоны субдукции залегают породы цеолитовой и пренит-пумпеллитовой фаций: вдоль верхней границы погружающейся части плиты (высокое *P* и низкие *T*) формируются породы фации глаукофановых сланцев; зеленосланцевая и амфиболитовая фации (среднее и низкое давление) ближе к зоне магматической активности (высокотемпературный метаморфизм); на бóльших глубинах образуются породы эклогитовой фации, а в самых высокотемпературных участках – породы гранулитовой фации (рис. 46).

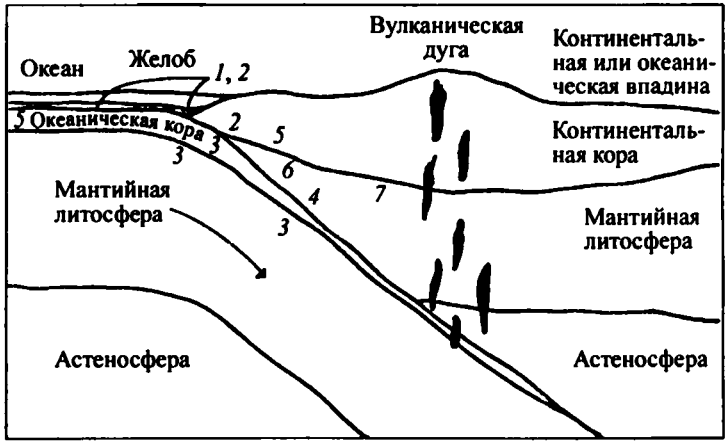


Рис. 46. Схема распространения метаморфических фаций в области сопряжения двух конвергентных плит. Магмы (залитые участки) образуются при парциальном плавлении в пределах зоны субдукции и над ней под вулканическими дугами. Фации: *1* – цеолитовая, *2* – пренит-пумпеллиитовая, *3* – глаукофановых сланцев, *4* – эклогитовая, *5* – зеленосланцевая, *6* – амфиболитовая, *7* – гранулитовая

Вблизи зон сочленения дивергентных плит (рис. 47) образуются метаморфические породы фаций: цеолитовая, зеленосланцевая и, на бóльших глубинах, – амфиболитовая.

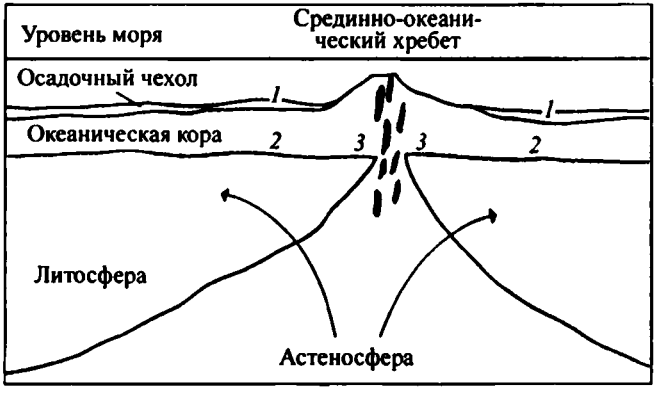


Рис. 47. Схема распространения метаморфических фаций в области сочленения двух дивергентных плит. Базальтовые магмы (залитые участки) образуются под океаническими хребтами и пополняют объем плит. Фации: *1* – цеолитовая, *2* – зеленосланцевая, *3* – амфиболитовая

Минералогия процесса

Метаморфизму подвержены любые породы (осадочные, изверженные, а также и метаморфические), которые в новых термодинамических условиях стремятся к физико-химическому равновесию. Равновесие может достигаться (зоны локального равновесия), а может и не достигаться – система остается открытой. По Б. Мейсону, «общая тенденция при метаморфизме заключается в сглаживании различий в составе пород и образовании пород более или менее однообразного минерального состава на значительных площадях» (докембрийские гнейсы, мрамора, кристаллические сланцы).

Валовой химический состав при метаморфизме, в основном, остается постоянным (изохимический метаморфизм), однако возможно передвижение вещества в пределах метаморфизуемых зон. Именно перемещение, перегруппировка элементов в условиях закрытой системы приводит к существенному изменению минералов и образованию новых парагенетических ассоциаций. Происходящие при этом химические ре-

акции, связанные с превращениями минералов, можно описать с помощью термодинамических параметров. Чтобы такие превращения произошли, свободная энергия (ΔZ) образовавшегося минерала (или породы) должна быть меньше свободной энерги исходного (или подвергшегося метаморфизму) минерала (или минеральной ассоциации), т.е. ΔZ должен быть со знаком минус ($\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$). На основе принципа Ле-Шателье возможна качественная оценка протекающих реакций. Повышение температуры приводит к эндотермическим реакциям, а возрастание давления – к уменьшению объема системы.

Так, в результате взаимодействия карбоната Са и кремнезема может образоваться волластонит: $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$. Но если система закрытая, то эта реакция возможна только при высокой температуре (700 – 750 °С) и давлении 2000 атм. В условиях открытой системы, т.е. при свободном удалении CO_2 (при давлении, равном нулю), образование волластонита происходит при температуре ниже 400 °С (рис. 48). Кривая *AB* и *AC* являются линиями равновесия для разных значений *P – T*. Так как плотность волластонита (2,9) больше плотности кальцита (2,8) и кварца (2,55), следовательно, реакция проходит с сокращением объема [36].

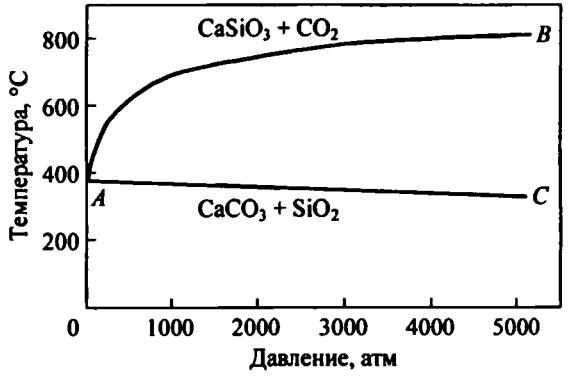


Рис. 48. Кривые температура – давление для реакции $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$

Для каждой фации можно назвать главные породообразующие минералы – парагенетическую ассоциацию и минерал-индикатор или критический минерал условий метаморфизма. Большинство минералов переменного состава для каждой метаморфической фации (или породы)

характеризуются определенным химическим составом, элементами-примесями и характерными физическими и оптическими свойствами, т.е. существуют *поля устойчивости* минеральных ассоциаций для каждой фации метаморфизма (на диаграммах равновесий). С позиции термодинамики устойчивым (*стабильным*) является минерал (или минеральная ассоциация) с минимальным (самым низким) запасом свободной энергии ($-\Delta Z$) *при данных условиях*. Однако важным является и кинетический фактор, т.е. скорость перехода (реакции) из одной формы в другую, которая определяется поступлением энергии в систему (энергия активации). Возможно *метастабильное* состояние системы, когда *при данных условиях* энергия ее выше минимально возможной, т.е. реакция не является конечной. Примером могут служить докембрийские тонкозернистые известняки, которые не переходят в мрамор даже на больших глубинах. Устойчивость минеральной ассоциации, следовательно, определяется *термодинамическим и кинетическим фактором*.

К числу наиболее распространенных минералов (критических и типоморфных) метаморфических пород и фаций относятся следующие.

Широко распространены *полевые шпаты*. Они встречаются в различных метаморфизованных осадках, как главные минералы в гнейсах, кристаллических сланцах и др. Очень редко или вовсе отсутствуют полевые шпаты в эклогитах, метаморфизованных карбонатных породах (мраморах), в метабазитовых глаукофановых сланцах и в высокомагнезиальных породах. Общая тенденция: основность плагиоклаза при повышении температуры метаморфизма повышается. Так, анортит устойчив при высоких и средних температурах (амфиболитовая и гранулитовая фации); при понижении температуры происходит раскисление (деанортизация) плагиоклаза. В породах фации зеленых сланцев плагиоклаз представлен альбитом, реже – олигоклазом. В лавсонит-глаукофановой фации устойчив только альбит, однако в условиях высоких давлений альбит становится неустойчивым и разлагается на жадеит и кварц.

Калиевый полевой шпат появляется только в породах, богатых калием, и устойчив даже в самых низкотемпературных фациях, однако в породах фации зеленых сланцев встречается редко – вместо него образуется мусковит. В эпидот-амфиболитовой фации калиевой полевой шпат представлен микроклином; в двупироксеновых гнейсах наиболее распространены ортоклаз и микроклин и совсем не характерен альбит.

Учитывая структурное состояние полевых шпатов, можно говорить о *высоких* (неупорядоченных) и *низких* (упорядоченных) структурных

сериях (см. тему 6.8). Неупорядоченная фаза обычно более высокотемпературная, а низкая, упорядоченная – более низкотемпературная.

Биотит характерен для всех фаций метаморфизма, т.е. устойчив в широком интервале *P – T*. Однако состав его не остается постоянным. Отмечено, что при повышении температуры метаморфизма повышается содержание K, Al^{VI} (октаэдрическая позиция), Ti и (Fe, Mg), но понижается – Na, Al^{IV} (тетраэдрическая позиция), Fe^{3+} и (OH) [3].

Амфиболы широко представлены в метаморфических пороах, а некоторые из них появляются только в условиях метаморфизма (глаукофан, тремолит, антофиллит, куммингтонит); особенно характерны для пород регионального метаморфизма средних и высоких давлений и метасоматических пород. В гранулитовой фации они представлены роговыми обманками (гастингсит), однако роль их невелика. В амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациях широко представлены роговые обманки, а также минералы ряда антофиллита-жедрита, куммингтонит и натровый амфибол синего цвета. В низкотемпературных фациях присутствуют минералы группы актинолита, а в породах, образованных при высоком давлении, появляется глаукофан. В амфибол-роговиковой фации устойчивы антофиллит, тремолит, куммингтонит, паргасит и обыкновенные роговые обманки. Как отмечает В.В. Ревердатто [67], исключительно для метаморфизма характерны магнезиально-железистые бескальциевые и бесщелочные виды амфиболов (антофиллит-жедрит и ряд куммингтонит-грюнерит). Куммингтонит и жедрит не встречаются в парагенезисе с калиевым полевым шпатом, а жедрит – еще и с мусковитом. Изменения химизма амфиболов (по В.В. Закруткину) при повышении степени метаморфизма проявляются в повышении количеств K, Na, Al, Ti и в понижении – Si,(Mg, Fe), (OH) и Fe^{3+}.

Наиболее характерными минералами фации зеленых сланцев являются *хлориты*, которые встречаются также в эпидот-актинолитовой и глаукофан-лавсонитовой фациях. Хлориты ассоциируют с кварцм, альбитом, мусковитом, эпидотом, актинолитом, кальцитом, лавсонитом, глаукофаном, хлоритоидом, кианитом и др. В среднетемпературных условиях они встречаются в ассоциации с биотитом, ставролитом, гранатами.

Состав хлоритов зависит от состава вмещающих пород и условий образования. Установлено, что хлориты разных фаций отличаются средними значениями общей железистости, глиноземистости (сумма Al), а также содержанием Al^{IV} и Al^{VI}.

Пироксены очень широко распространены в метаморфических породах, и роль их увеличивается с повышением температуры. Ромбические пироксены (энстатит, гиперстен) появляются только в высокотемпературных фациях (двупироксеновые гнейсы, пироксеновые роговики). Роль моноклинных пироксенов увеличивается с ростом давления. В зеленосланцевой фации пироксены практически отсутствуют. В зависимости от состава пород и условий их образования в пироксенах изменяется железистость, глиноземистость, а также содержание Fe^{3+}. Изменяются и содержания второстепенных (не главных) компонентов: Ti, Cr, Mn, V, Zn и др.

Силлиманит, *андалузит* и *кианит* (дистен) – полиморфные модификации состава Al_2SiO_5, средне- и высокотемпературных фаций. Каждая такая модификация является критическим минералом для определенных групп пород и фаций, т.е. существует в определенных границах *PT*-полей устойчивости. Для метапелитов высокотемпературных стадий характерны ассоциации всех трех минералов с гранатом, кордиеритом, калиевым полевым шпатом, биотитом; на среднетемпературных ступенях – с гранатом, ставролитом, мусковитом, биотитом; на низкотемпературных – с хлоритоидом, хлоритом, мусковитом, изредка – пирофиллитом. В высокотемпературных породах недосыщенных кремнеземом в ассоциации со шпинелью и корундом встречаются силлиманит (реже андалузит и дистен), с роговыми обманками – только дистен. Ромбические амфиболы с силлиманитом и андалузитом почти не встречаются [67].

Общепризнанными считаются представления о ведущей роли температуры и давления, которые и определяют появление той или иной модификации. Так, дистен появляется в условиях высоких давлений и средних температур; имеет наибольшую плотность 3,56 – 3,68 (у андалузита 3,1 – 3,2 и силлиманита – 3,25); андалузит характерен для фаций высоких температур и малых давлений (термальный метаморфизм); силлиманит устойчив в высокотемпературных фациях регионального метаморфизма (гранулитовая, амфиболитовая, отчасти – эклогитовая) (рис. 49). При температуре примерно 500 °С и давлении 4000 атм возможно сосуществование всех трех минералов. С учетом экспериментальных работ *PT*-положение тройной точки силлиманит – андалузит – дистен соответствует ~ 550 °С и 4 кбар.

Отмечается также влияние примесей (добавочных компонентов): «при одинаковых условиях в некотором *PT*-интервале в зависимости от

состава породы могли образовываться различные модификации Al_2SiO_5» [67].

Ставролит широко распространен в среднетемпературных фациях (эпидот-амфиболитовой и дистен-сланцевой), где он ассоциирует с гранатом, дистеном (силлиманитом или андалузитом) и кварцем. Отмечено, что при возрастании температуры метаморфизма железистость ставролита уменьшается.

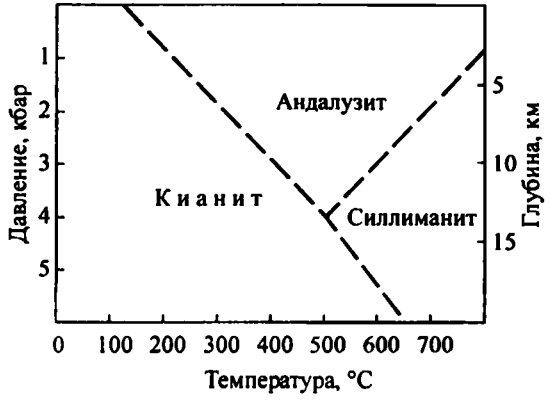


Рис. 49. Диаграмма состав – температура полиморфных превращений кианит – андалузит – силлиманит (Al_2SiO_4)

Гранаты являются важными и характерными, а также критическими минералами всех типов метаморфических пород. Особо распространены гранаты пироп-альмандинового ряда (пиральспитовая серия), состав которых зависит от химического состава пород и условий образования: четким типоморфным признаком для них является содержание кальциевого компонента и железистость. Индикатором геохимических условий образования метаморфических гранатов различных фаций являются также элементы-примеси.

Кордиерит характерен для высокотемпературных фаций малых и средних давлений. Отмеченные равновесия (кордиерит + гранат + силлиманит + шпинель; кордиерит + гранат + гиперстен + кварц; кордиерит + силлиманит + сапфирин + шпинель и др.) охарактеризованы как геологические «барометры», определяющие различные фациальные условия метаморфизма.

Основной остается задача – выявление первичной природы метаморфизма, т.е. первичной природы метаморфизуемого субстрата. Применяя различные петрохимические диаграммы, можно определить тип породы – протолит данной метаморфической породы. Диаграммы, применяемые с целью реконструкции первичного состава метаморфизованных пород, основаны на определении только главных элементов. Это классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород на основе девяти параметров: s-SiO_2; b-Fe_2O_3+FeO+MnO+MgO+ +Ca); m-MgO/(MgO+CaO); f-(Fe_2O_3+FeO+MnO); a-Al_2O_3; t-TiO_2/Al_2O_3; n-(Na_2O+K_2O); k-$K_2O/(K_2O+Na_2O)$; c-($2CO_2$ ат. кол./Σ всех компонентов ат. кол.), предложенная А.Н. Нееловым. На его диаграмме в координатах a – b (ат. кол.) выделяются поля составов силикатных, смешанных и несиликатных категорий осадочных полей.

На диаграммах Н.А. Доморацкого, построенных в координатах CaO – Al_2O_3 – SiO_2; CaO – ($FeO+Fe_2O_3$) – Al_2O_3; MgO – (Fe_2O_3+FeO) – ($SiO_2+Al_2O_3$); (Na_2O+K_2O) – CaO – ($MgO+FeO+Fe_2O_3$), выделяются три поля: магматических пород, осадочных пород и поле неопределенности. Если фигуративные точки попадают в поле неопределенности, значит природу первичной породы по данным диаграммам определить невозможно.

Существуют и другие диаграммы для реконструкции первичного состава метаморфических пород [5].

Итак, общие выводы:

- *Метаморфизм* – процесс существенного изменения любых пород (состава, структуры) под воздействием температуры, давления и раствора – метаморфогенного флюида, состоящего в основном из воды и углекислого газа.

- *Основные реакции при метаморфизме*:

1) полиморфные превращения графит – алмаз (полиморфы углерода); кристобалит – коэсит – стишовит (полиморфы Al_2SiO_5); 2) появление новых минералов при изменении P – T-условий (превращения минералов): альбит → кварц + жадеит; 3) обменные реакции без появления новых минералов, но с перераспределением главных элементов (Fe – Mg) – перекристаллизация.

- *Фация метаморфизма* определяется полным набором относящихся к ней минеральных ассоциаций (серия ассоциаций метаморфических минералов), устойчивых в некотором интервале температур и давлений (P – T-условий).

- *Типы проявления метаморфических процессов*: региональный метаморфизм (метаморфизм погружения); контактовый метаморфизм; динамометаморфизм; диафторез; гидротермальный и метасоматический метаморфизм; импактный метаморфизм.

- Процессы метаморфизма осуществляются в обстановке активного *тектогенеза*, все проявления которого приурочены к границам литосферных плит. Так, в зонах спрединга метаморфические процессы проявлены в широком диапазоне $P - T$-условий.

В зонах субдукции метаморфические процессы проявляются в зонах орогена.

Аккреционные орогены развиваются на границе океанической с континентальной или океанической плитой и для них характерен контрастный стиль метаморфических изменений: высокобарический с низким значением геотермы и низкобарический с широкими вариациями температур метаморфизма.

Коллизионные орогены образуются при столкновении литосферных плит и характеризуются проявлением разных типов метаморфизма на разных уровнях коры, т.е. зональным метаморфизмом.

ТЕМА 9

ГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Зона гипергенеза – это самая верхняя часть земной коры, где происходят различные преобразования приповерхностных и обнажающихся на земной поверхности горных пород. Все изменения пород происходят при низких температурах и давлении, при активной роли воды и свободного кислорода, живых организмов, солнечной энергии, которые и являются факторами миграции элементов. Зона гипергенеза – это *биокосная* система, так как здесь сочетаются биогенная, физико-химическая и механическая миграции, то есть осуществляется единство организмов и неорганического (косного) вещества.

В зоне гипергенеза возможны следующие типы процессов: *педогенез* (почвообразование), *сингенез* (образование осадков в водоемах), *диагенез* (процессы преобразования рыхлых осадков в осадочные горные породы), *эпигенез* (вторичные процессы, которые происходят после образования породы), *катагенез* (химико-минералогические преобразования осадочных пород), *галогенез* (отложение солей), *гидрогенез* (образование пустот, пещер и др.), *механогенез* (россыпеобразование), *биогенез* (участие живых организмов в геохимических процессах), *техногенез* (геохимические процессы, вызванные промышленной деятельностью человека).

9.1. Гипергенез горных пород

Собственно гипергенез включает все изменения и последующие преобразования первичных горных пород с последующим перемещением материала на поверхности Земли в виде механической, химической, коллоидной, биогенной миграции и может быть отнесен к понятию «*выветривание горных пород*». К продуктам выветривания относится *кора выветривания* как одна из биокосных систем, на которой формируется почва, зона окисления сульфидных руд и др. и которая нередко

содержит полезные ископаемые. Образованию осадочных пород, таким образом, предшествует разрушение (физическое и химическое выветривание) ранее образованных пород (магматических, метаморфических и др.), которые становятся неустойчивыми в условиях земной поверхности. Наиболее глубокие изменения вещественного состава вызывает химическое выветривание. Последнее сводится к *растворению*, *гидратации*, *гидролизу*, *карбонатизации* и другим процессам, т.е. переводу пород и минералов в новое *устойчивое* на земной поверхности состояние, однако главной характерной чертой земной коры в целом является гомогенность ее вещества [57].

При химическом выветривании происходит разрушение кристаллохимической структуры минералов, подчиненное определенным энергетическим и кристаллохимическим закономерностям: первыми разрушаются те минералы, которые выделились первыми из магматического расплава (реакционные ряды Н. Боуэна), т.е. минералы с минимальным запасом внутренней энергии для данных условий. В порядке увеличения устойчивости к химическому выветриванию намечается примерно следующий ряд: содалит, нозеан, гаюин, нефелин, оливин, ромбические пироксены, моноклинные пироксены, амфиболы, биотит, основные плагиоклазы, мусковит, кварц.

Породы не в одинаковой степени подвержены физическому и химическому выветриванию: быстрее разрушаются крупно-среднезернистые магматические породы, медленнее – мелкозернистые. Выветривание имеет единую физико-химическую природу и происходит не только на суше, но и на дне морей и океанов – *гальмиролиз*.

Факторы (параметры) процесса

Температура и давление, которые в гипогенных (эндогенных) процессах являются ведущими, в зоне гипергенеза отходят на второй план. Однако они обусловливают непосредственно миграцию элементов из горных пород, минералов, воды (O_2, CO_2, He и др.) и влияют на ход химических реакций.

Важнейшим фактором в зоне гипергенеза, участвующим в разрушении пород и миграции элементов, является *вода*. Состав и степень кислотности вод претерпевают значительные изменения во времени и в пространстве. Концентрация водородных ионов или pH среды обусловливает *гидролиз* (обменное разложение растворенного вещества с рас-

творителем) минералов. Так, возможна реакция разложения полевого шпата: $2KAlSi_3O_8 + 3H_2O \rightarrow 2KOH + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 4SiO_2$. В результате гидролиза образуются глинистые минералы, цеолиты. Освобождающийся в процессе выветривания полевых шпатов калий может поглощаться корнями растений или переходить в раствор. На величину pH большое влияние оказывают организмы: в результате жизнедеятельности организмов образуются различные органические кислоты, сероводород и другие вещества.

Как уже отмечалось (см. тему 7), гидрооксиды и другие соединения металлов выпадают из растворов при вполне определенных величинах pH.

Процессы *окисления* и *восстановления* связаны со свободным кислородом, который присутствует и в атмосфере, и в гидросфере. Каждый водный раствор характеризуется определенной величиной окислительно-восстановительного потенциала, величиной Eh, различной для каждого элемента. «Потенциалзадающие компоненты» (по определению А.И. Перельмана) – свободный кислород, сероводород, Fe^{2+} и Fe^{3+}, Mn^{2+} и Mn^{4+}, углерод, который заимствуется из органического вещества и, в результате реакций, образует диоксид углерода – все они принимают участие в реакциях растворения и гидролиза. В природных водах величина Eh колеблется от +0,7 до –0,5 В (определяется с помощью потенциометра), в поверхностных и грунтовых водах, содержащих свободный кислород, от +0,150 до +0,700 В.

Многие реакции, идущие в процессе выветривания, связаны с *жизнедеятельностью организмов*: органические кислоты (результат деятельности бактерии), углекислый газ (результат дыхания и разложения растений); мхи, мшаники, водоросли и др. также являются активными агентами выветривания.

Таким образом, в зоне гипергенеза широко распространены реакции *гидролиза* – обменного разложения оснований минералов большинства пород под действием водородных ионов воды. Реакции активней протекают в кислой среде, при высокой концентрации H^+, т.е. при низком значении pH. В результате обменных реакций высвобождаются щелочные и щелочно-земельные элементы, которые выносятся из данной зоны фильтрующимися водами. Гидролизу подвергаются силикаты и алюмосиликаты, которые в результате обменного разложения переходят в глинистые минералы, а также оксиды и гидрооксиды Al, Fe, Mn, карбонаты и др. Например: $NaAl(Si_3O_8) + H_2O + CO_2 \rightarrow Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 + Na_2CO_3 + SiO_2$.

Процессы окисления и гидролиза сопровождаются *гидратацией* – присоединением воды к минералам:

$$\underset{\text{гематит}}{2Fe_2O_3} + H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot H_2O \text{ (лимонит)},$$

$$\underset{\text{браунит}}{Mn_2O_3} + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 \cdot H_2O \text{ (манганит)}$$

Гидролиз часто сопровождается процессом *карбонатизации.* При разложении силикатов образуется угольная кислота, которая растворяет минералы; щелочные и щелочно-земельные металлы при этом переходят в раствор, а затем осаждаются в виде карбонатов. Можно привести несколько реакций гидролитического разложения полевых шпатов и пироксена с участием углекислоты:

$$\underset{\text{ортоклаз}}{K_2Al_2Si_6O_{16}} + 2H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{каолинит}}{H_2Al_2Si_2O_8} \cdot H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2$$

Образовавшийся каолинит и часть кремнезема остаются на месте, а карбонат К полностью переходит в раствор. При разложении анортита образуется каолинит и кальцит:

$$\underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + 2H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{каолинит}}{H_2Al_2Si_2O_8} \cdot H_2O + CaCO_3$$

При выветривании (разложении) диопсида получается кремнекислота, карбонаты Ca, Mg, Fe:

$$\underset{\text{диопсид}}{Ca\,(Mg, Fe)\,Si_2O_6} + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2H_2SiO_3 + CaCO_3 + (Mg, Fe)CO_3$$

Действие растворов, содержащих CO_2 (магматогенного или другого происхождения) на оливин вызывает процесс серпентинизации (с которым могут быть связаны никель-кобальтовые силикатные месторождения):

$$2Mg_2SiO_4 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{серпентин}}{H_4Mg_3Si_2O_9} + \underset{\text{магнезит}}{MgCO_3}$$

С участием угольной кислоты распространенные породообразующие темноцветные силикаты (биотит, роговая обманка, пироксены) переходят в хлорит.

Таким образом, в результате выветривания на суше остаются глинистые осадки – *глины*, а при избытке глинозема – *бокситы*.

Остальные породообразующие (литофильные) элементы переходят в раствор и мигрируют (Na, K, Li, Ca, Mg и др.). Некоторая часть элементов мигрирует в виде суспензий (и коллоидов) и в составе обломочного

материала. Разделение элементов и поведение их при осадкообразовании можно предсказать с помощью ионного потенциала (ψ!) – меры сродства иона к воде. Элементы, имеющие низкий ионный потенциал (Na, K, Li, Cs, Ca, Mg), т.е. элементы одно- и двухвалентные одними из первых переходят в раствор и мигрируют; элементы с высокими значениями ионного потенциала (ψ 7 – 12) образуют легко растворимые комплексные анионы; средние значения ионного потенциала имеют элементы гидролизаты, гидроокисные соединения которых остаются в нерастворимой форме (каолинит, монтмориллонит, гидрослюды). При выветривании пород, сложенных силикатами, намечается такая последовательность растворения: первыми покидают породу Cl и S; затем Ca, Na и Mg и очень слабо мигрируют Fe и Al (табл. 15). Как отмечает С.Л. Шварцев [71], в целом с ростом солености воды подвижность элементов уменьшается от ранних стадий выветривания к поздним. Однако при сравнении подвижности между элементами картина будет такой, как показано в табл. 16.

Таблица 16

Ряды миграции химических элементов в коре выветривания силикатных пород (А.И. Перельман)

Интенсивность миграции	K_x* 100	10	1	0,1	0,01
Очень сильная миграция	S, Cl B, Br J				
Сильная миграция		Ca, Na Mg, F Sr, Zn Sc			
Средняя миграция			Si, K, Mn P, Ba, Rb Ni, Cu, Xi CO, Cs, As Nl, Ra		
Слабая и очень слабая миграция				Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, R, Th, Be Ta, Sn, Hf, Pd, Ru, Rh, Os, Pt	

*K_x – коэффициент водной миграции.

Для коры выветривания чрезвычайно характерна коллоидная (и метаколлоидная) форма нахождения вещества.

Коллоиды и основные минералы глин

Коллоиды – одна из форм состояния вещества, промежуточная между истинным раствором и твердым веществом. Это мультимолекулярная, дисперсная система. [Мультимолекулы – агрегаты веществ (мицеллы), отдельная фаза, почти нерастворимая в дисперсионной среде.] В зоне гипергенеза наиболее важными коллоидами являются золи, гели и пасты (тип системы твердое – жидкое). *Золи* текучие, свободно дисперсные; частицы дисперсной фазы не имеют контактов. *Гели* – связнодисперсные системы. Частицы контактируют друг с другом, образуя каркас или сетку. Это структурированные коллоиды. Растворимые в воде золи – *гидрозоли*; нерастворимые в воде гели – *гидрогели*. Пластичные глины представляют собой *пасты* – связнодисперсные системы, твердая часть которых находится в виде отдельных частиц, заполняющих весь объем системы.

Как уже было показано, миграция элементов зависит и от ионного потенциала (ψ): элементы с ионным потенциалом до 3-х хорошо мигрируют в водных растворах при любых значениях pH: свыше 8 – элементы образуют кислотные анионы и также подвижны при любых значениях pH. А вот элементы с промежуточными значениями ψ – слабо мигрируют. Это гидролизаты, т.е. элементы, которые быстро гидролизуются и осаждаются (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, а также Be, Zr, Nb, Mo, Zn, Pb, Cu и др.) и способны мигрировать только в виде коллоидов (коллоидных растворов). При смешении коллоидных растворов с истинными растворами (как электролитами, несущими заряд) коллоиды сорбируют их ионы и приобретают заряд. Это одна из причин *коагуляции* коллоидов. Возможна коагуляция и по причине объединения, слипания частиц (когда побеждают силы сцепления). Происходит уменьшение удельной поверхности, что приводит и к уменьшению свободной энергии коллоидных растворов. Возможна коагуляция также и при испарении дисперсионной фазы (чаще воды). Одной из причин, препятствующей коагуляции, может быть вода, а именно окружение коллоидных частиц дипольными молекулами воды.

Электрически заряженные коллоиды: *положительно* (гидраты – $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Th(OH)_3$, $Zr(OH)_4$, $Ce(OH)_3$ др.) и

отрицательно (кремнезем SiO_2, гидраты – $Fe(OH)_2$, $V(OH)_5$, $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_4$, $Sn(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ и др.).

Как известно, более 95% материального объема земной коры составляют кислород, кремний и алюминий. В зоне гипергенеза они образуют каолинит, монтмориллонит, гидрослюды и другие минералы со сложными решетками. Тетраэдрические слои представлены кремнекислородными тетраэдрами (SiO_4). Октаэдрические слои сложены октаэдрами, в центре которых находятся Al с координационным числом 6 или Mg, а в вершинах – ионы кислорода или гидроксила. Так, структура *каолинита* с формулой $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ *двухслойная* и состоит из одного тетраэдрического и одного октаэдрического слоя, образующих двухслойный пакет, с одной стороны которого расположены гидроксильные группы, а с другой – ионы кислорода следующего базального тетраэдрического пакета. Вдоль пакетов проходит весьма совершенная спайность минерала. В каолините ни Al, ни Si не могут замещаться на другие элементы: отношение Al/Si равно 1:1. Связь Si^{4+} и Al^{3+} исключительно прочная, что и послужило основанием для выделения В.И. Вернадским особого «каолинового ядра». Каолинит образуется в слабо кислой среде, в условиях тропического, субтропического и умеренного климата при активном водообмене.

Монтмориллонит сложен *тремя* слоями: между двумя тетраэдрическими расположен один октаэдрический алюмогидроксильный слой. Отношение Al/Si = 1:2. Между такими трехслойными пакетами расположены молекулы воды, количество которых меняется в широких пределах, вызывая набухание монтмориллонита. Алюминий в октаэдрических слоях (в координации 6) может замещаться Fe^{3+}, Mg, Zn и другими элементами, а кремний в тетраэдрических слоях – алюминием (с координационным числом 4). Если в центре октаэдра находятся только ионы Al, заполненными оказываются только 2/3 октаэдрических координационных положений (диоктаэдрическая структура), так как для нейтрализации отрицательного заряда гидроксильных ионов требуется меньшее число катионов Al. Когда на месте Al находится Mg, тогда заполняются все октаэдрические позиции (триоктаэдрческая структура). Образование минералов гр. монтмориллонита проходит в слабо щелочных и щелочных условиях, относительно слабом водообмене в лесостепных, степных и южно-таежных ландшафтах.

При замене более высоковалентных катионов более низковалентными ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$), возникает остаточный отрицательный

заряд (или дефицит положительного заряда), который может быть погашен в результате абсорбции (сорбции) катионов на поверхностях или ребрах глинистых чешуек. Коллоидный заряд может быть вызван и сорбцией. Так как замещающие ионы располагаются между слоистыми пакетами, не участвуют в самой кристаллической структуре и удерживаются непрочно, они также способны легко замещаться, обмениваться ионами с окружающим раствором. Большая часть сорбируемых ионов, как подвижная форма нахождения элементов, может быть заменена другими. Обменными могут быть как катионы, так и анионы.

Обменная способность или ряд сорбируемости возрастает в рядах катионов: Li < Na < K < Rb < Cs одновалентных и Mg < Ca < Sr < Ba двухвалентных, что, по мнению В.И. Лебедева, связано с изменением энергии гидратации. Так, Na, имеющий высокую энергию гидратации, будет переходить в раствор и мигрировать в водные бассейны, а K, Mg, Ca, вытеснившие Na, – накапливаются в осадочных породах. Такая последовательность увязывается и с явлением поляризации ионов.

Подобную монтмориллонитовой трехслойную структуру имеют и некоторые другие глинисто-слюдистые минералы, которые присутствуют и в морских осадках, и в почвах. Так, в структуре *иллита*, который относится к гидрослюдам, часть кремния в тетраэдрических слоях замещена алюминием, что приводит к избытку «–» заряда. Между трехслойными пакетами расположены прочно удерживаемые ионы K, компенсирующие отрицательный заряд. Калий, заимствованный из раствора, препятствует проникновению воды, и иллит относится к неразбухающим минералам. Для его образования благоприятна щелочная среда в условиях умеренно холодного климата.

Если часть Al в октаэдрических слоях монтмориллонитовой структуры замещена окисным железом, образуется минерал *глауконит*.

Еще один трехслойный минерал, который встречается в составе глин и относится к разбухающим минералам, это *вермикулит*. Октаэдрические слои его относятся к бруситовому типу, где часть магния замещена железом, а в тетраэдрических слоях часть Si замещена алюминием. В глинистых продуктах еще может присутствовать хлорит, галлуазит (набухающий минерал) и другие минералы. Основные различия в составе глинистых минералов заключаются в типе и числе слоев, количестве межпакетной воды и степенью замещения одних ионов другими.

Как уже было отмечено, одной из замечательных особенностей коллоидов является *сорбция*, которая подчиняется закону действующих

масс: она тем интенсивнее, чем выше концентрация ионов в воде. Это часть процесса ионного обмена. Однако коллоиды способны поглощать из растворов ионы при их концентрации, не достигающей произведения растворимости. Многие редкие элементы (Li, Rb, Tl, V, U и др.) не образуют насыщенных растворов в зоне гипергенеза, однако в результате сорбции возможно обогащение (и даже образование безминеральных месторождений) коллоидных масс на сорбционных барьерах. Как отмечает А.И. Перельман, «Сорбция в зоне гипергенеза выполняет функцию, аналогичную изоморфизму, который в зоне гипергенеза играет меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах». Такое явление получило название *избирательной сорбции*, т.е. каждый коллоид селективно сорбирует только определенные элементы. Так, отрицательно заряженные коллоиды марганца (манганит, пиролюзит, псиломелан, вады) способны сорбировать до 40 элементов (Li, Cu, Ni, Co, Zn, Ra, U, Ba, W, Ag, Au, Tl и др.). Результатом избирательной сорбции можно назвать минерал *асболан* $(Co, Ni)O \cdot MnO_2 \cdot 4H_2O$ (кобальтсодержащий псиломелан), представляющий промышленный интерес. Содержание кобальта в минерале может достигать 32%, а NiO – до 11%.

Очень богаты редкими и другими элементами (V, U, As, Sb, Mo, Cu, Ni, Cd, Ag, Au, гр. Pt и др.) *черные сланцы*, которые формировались в сильно восстановительной обстановке моря. Они содержат органический углерод и серу в виде FeS_2. С ними связаны безминеральные месторождения V, U, Au и др.

В бокситах отмечаются повышенные концентрации Be (в четверной координации замещающий Al), Nb, Ta и, в промышленных количествах, Ga, изоморфно замещающий Al, особенно в шестерной координации.

Отрицательно заряженные гидроксиды железа могут избирательно сорбировать (выше среднего содержания в земной коре) V, P, As, Sb, Se, Ni (As – вредная примесь!).

Гидрозоль кремнезема заряженный «–» способен поглощать радиоактивные элементы и многие другие металлы (Cu, Co).

Органические вещества (гумус), также заряженные отрицательно, способны сорбировать Cu, Ni, Co, Zn, Be, Ag и др. элементы. С отмеченными сорбентами (глины, почва, торф, кремнезем и др.) связаны вторичные сорбционные (поверхностные, наложенные) ореолы рассеяния, перекрывающие рудные тела (Mo, Cu, Pb, Ni, Co и др.). Ореолы могут быть обнаружены в результате геохимических поисков (сорбционно-солевой метод, почвенно-гидрохимическая съемка и др.).

В результате «захвата» коллоидами рудных и других элементов осуществляется естественная «очистка» речных вод. Как отмечает А.И. Перельман, «сорбционные барьеры очень характерны для морских и озерных илов, краевых зон болот (торф), почв и кор выветривания, для контакта глин и песков в водоносных горизонтах».

Обмен катионами наблюдается не только среди коллоидов. Он известен и у кристаллических веществ и связан с дефектами в кристаллической решетке, наличием полостей, каналов, которые создают «активные центры обмена» (ионно-обменный изоморфизм). Так, в силикатах, при частичной замене Si^{4+} на Al^{3+}, недостающий положительный заряд будет скомпенсирован одновалентными щелочными (или щелочноземельными) элементами, не занимающими строго фиксированные места в кристаллической постройке и способными обмениваться с другими ионами. Ионно-обменные свойства минералов используются в нефтеперерабатывающей, красильной, пищевой и др. промышленности.

Очень широкое применение имеют цеолиты, способные поглощать воду, некоторые металлы (например, радиоактивный K^{40}). Это хорошие адсорбенты, которые получили название «молекулярные сита».

Детальное изучение минералогии зоны гипергенеза, а также важнейшие теоретические разработки последних лет в этой области представлены в работе Л.К. Яхонтовой и В.П. Зверевой [73].

9.2. Окисление сульфидных руд (локальная кора выветривания)

Вблизи земной поверхности сульфидные руды испытывают очень глубокие изменения, которые отличаются от таковых, происходящих с силикатными породами. Для зоны окисления, как биокосной системы, отмечается определенная стадийность процессов, выраженная в вертикальной зональности, зависящая от уровня грунтовых вод (рис. 50), pH, Eh растворов и участия микроорганизмов.

В зоне просачивания начинается окисление сульфидов с образованием *сульфатов* (*начальная стадия*) и растворение (выщелачивание) первичных минералов кислородсодержащими водами. Намечен ряд убывающей скорости растворения и окисления: ZnS – CuS – FeS – $CuFeS_2$ – FeS_2 – PbS – Cu_3AsS_4 – AgS_2 (по С.С. Смирнову). Здесь растворение и вынос материала преобладают над осаждением. Помимо O_2, вóды со-

держат другие окислители и растворители: H_2SO_4 (серная кислота), хорошо растворимые сульфаты Cu – $CuSO_4$ и окисного Fe–$Fe_2(SO_4)_3$. Здесь происходит вынос тяжелых цветных металлов.

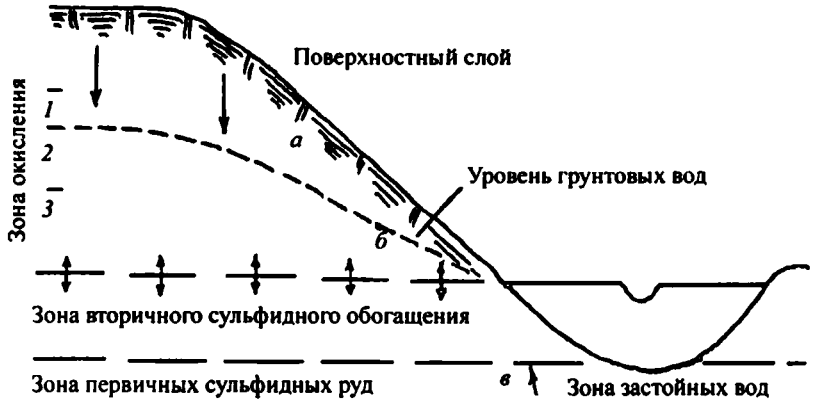


Рис. 50. Схема циркуляции вод (профиль зоны окисления сульфидных месторождений): *1* – подзона окисленных руд (сульфаты); *2* – подзона окисленных выщелоченных руд (карбонаты); *3* – подзона богатых окисленных руд (оксиды, гидраты); *а* – зона просачивания (начальная стадия окисления сульфидов); *б* – зона истечения (средняя стадия окисления); *в* – зона застойных вод (вторичное сульфидное обогащение)

В следующую *среднюю стадию* из сульфатных растворов происходит осаждение *карбонатов*, оксидов, гидрооксидов, фосфатов, арсенатов и т.д. Продолжается выщелачивание и окисление первичных минералов. В первой и второй зоне, воды которых носят кислый характер и кислотность растет по мере накопления H_2SO_4, возможны следующие реакции:

$$CuFeS_2 + 4O_2 = CuSO_4 + FeSO_4;\ CuFeS_2 + 11CuSO_4 + 8H_2O = 8Cu_2S + 5FeSO_4 + 8H_2SO_4;$$

$$2Cu_2S + 2CO_2 + 4H_2O + 5O_2 = \underset{\text{малахит}}{2[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]} + H_2SO_4;$$

$$\underset{\text{пирит}}{FeS_2} \rightarrow \underset{\text{мелантерит}}{FeSO_4 \cdot 7H_2O} \rightarrow \underset{\text{кокимбит}}{Fe_2(SO_4)_3\ 9H_2O} \rightarrow \underset{\text{ярозит}}{KFe_3(SO_4)_2(OH)_6} \rightarrow \underset{\text{лимонит}}{\rightarrow FeO\ OH \cdot nH_2O};$$

$$Sb_2S_3 + 6O_2 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 \text{ и др.}$$

На конечной стадии окисления первичных сульфидов уже нет (или почти нет), мало сульфатов, а их сменили *оксиды*, *гидрооксиды*, а также силикаты, карбонаты, фосфаты, ванадаты, арсенаты и другие, не содержащие серу, минералы. По мере просачивания вглубь вóды становятся более кислыми, но затем они нейтрализуются и даже ощелачиваются. Богатые окисленные руды нижней части зоны окисления переходят во вторично обогащенные сульфидные руды – *зона вторичного сульфидного обогащения*, расположенная в области уровня грунтовых вод (рис. 50). Образование вторичных сульфидов происходит вследствие обменных реакций между нисходящими сульфатными водами и первичными сульфидами. В отсутствие здесь свободного кислорода в результате реакций образуется сероводород (H_2S) и сульфат закиси железа:

$$\underset{\text{халькопирит}}{CuFeS_2} + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + FeSO_4 + 2H_2S$$

После израсходования H_2SO_4 растворы нейтрализуются, а сероводород, являясь сильным восстановителем, легко растворяется в рудничных водах и способствует осаждению сульфидов:

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS + H_2SO_4;\ CuFeS_2 + CuSO_4 = 2CuS + FeSO_4$$

В зоне вторичного сульфидного обогащения образуются более богатые руды, чем в верхних зонах. Кроме того, эта зона может быть обогащена серебром и золотом. Ниже находятся первичные сульфидные руды.

Однако такой полный профиль зоны окисления встречается очень редко, что связано с многочисленными факторами, как региональными (климат, тектоника), так и локальными (минеральный состав, структура и текстура руды, проницаемость пород, трещиноватость и др.).

Следует еще отметить богатство зоны окисления минералами, многие из которых устойчивы только в этой зоне (арсенаты, ванадаты, молибдаты, хроматы, вольфраматы, самородные металлы и др.) и список их постоянно пополняется.

Кроме изложенной **гидрохимической модели**, известны и другие.

Широкое распространение получила модель зоны гипергенеза с ***протекающим током***, с электрохимическим процессом в рудном теле, который возникает в результате появления гальванических пар. Одни рудные элементы выступают как аноды низкопотенциальные (первичные руды), на которых идут реакции окисления, а другие – катоды (вторичные сульфиды и самородные элементы, высокопотенциальные

сульфиды), на которых идут реакции восстановления. Таким образом, катодная область способствует образованию минералов через восстановительные реакции, а анодная – через окислительные. Общим является то, что в присутствии более электроположительного минерала более электроотрицательный окисляется скорее [11]. Так, в присутствии медных минералов быстрее растворяются сфалерит, молибденит, пирит. Однако изменение pH раствора и микропримеси в минералах влияют на величины электродных потенциалов.

Кроме рассмотренных, имеется новая ***коррозионная модель*** без «протекающего тока» [72], согласно которой деструкция минералов осуществляется по законам коррозионных или *анодно-катодных* процессов, связанных с *кристалло-структурными особенностями* минералов. При контакте минерал – минерал (или минерал – вода) первоочередному окислению подвергается минерал с меньшим электродным потенциалом (Eh, см. тему 7.2.3), занимающий позицию анода и являющийся *донором*. В катодной позиции выступает минерал-*акцептор*, устойчивый, принимающий электроны. В работу коррозийонной модели включается и биогенный фактор зоны гипергенеза, когда минералы характеризуются анодным разложением, а в роли катода выступают микроорганизмы. Последние представлены обычно простейшими одноклеточными организмами, чаще это семейства серных или тионовых бактерий, окисляющих серу [72, 73]. Эта модель позволила понять *механизм*, сущность окисления минералов, их *кинетику* и *энергетику* и количественно оценить протекающие процессы окисления с помощью ионно-электронных реакций.

На основе остовно-электронной модели (см. тему 6.8) можно рассчитать эффективные заряды (Q) атомов, которые позволяют судить о реальной степени окисленности или восстановленности минералов зоны гипергенеза. Отмечается, что *окисление структур* имеет ступенчатый характер: происходит закономерная последовательность кристаллизации гипергенных минералов, что выражается в увеличении эффективных зарядов атомов (табл. 17). Аналогичная картина наблюдается и при формировании «железной шляпы»: исходный пиритовый горизонт (Q Fe + 0,68 и S – 0,34) – купоросно-ярозитовая зона (Q Fe до +2,3 и S до +3,3) – гидроксильно-железистая зона (Q Fe до +2,4).

Энергетика процессов гипергенеза может быть оценена с помощью величин *энергоплотностей* гипергенных минералов E_o, равной энергии атомизации E_a, отнесенной к единице их объема (1 см^3). Показано, что в

окисленных рудах последовательная смена минералов происходит в соответствии с ростом их энергоплотности, что видно на примере окисления пирита (в E_o): FeS_2 (47) – $FeSO_4$ (60) – $Fe_2(SO_4)_3$ (66) – $KF_3(SO_4)(OH)_6$ (71) – $FeO{\cdot}OH$ (82).

Таблица 17

Эффективные заряды атомов гипергенных минералов, маркирующих профиль площадной Mg-Fe-й коры выветривания

Горизонты профиля		Минералы, маркирующие горизонты профиля	Эффективные заряды (Q)		
			катионов	кремния	кислорода (усредненные)
Конечный гидролиз		Гидрогётит	+2,36	–	–1,10
		Гётит	+2,35	–	–1,34
		Гематит	+2,25	–	–1,50
		Опал	–	+2,20	–1,10
Гидролиз	Нонтронитизация	Нонтронит	+2,36	+2,12	–1,10
		Гётит	+2,36	+2,12	–1,10
		Опал	–	+2,20	–1,10
	Монтмориллонитизация	Феррисапонит с ($Fe^{3+}Mg_{1,5}$)	<+1,90>	+2,15	–1,10
		Опал	–	+2,20	–1,10
Выщелачивание и начальный гидролиз		Керолит	+1,66	+2,10	–1,15
		Серпентин	+1,70	+2,10	–1,15
		Брусит	+1,66	–	–1,20
		Вермикулит	+1,70	<+1,80>	–1,15
		Магнезит	+1,70	–	–0,90
Исходный серпентин		Серпентин	+1,70	+2,10	–1,15
		Оливенит	+1,67	+1,80	–1,28
		Энстатит	+1,67	+1,90	–1,22

Все расчеты показывают, что «гипергенное минералообразование протекает с последовательным ростом энергоплотностей сменяющих друг друга минералов от исходных до конечных продуктов выветривания (окисления) пород и руд». Аналогичная картина наблюдается и в эндогенных процессах, например (в E_o): кварц (80) – мусковит (82) – касситерит (64) – арсенопирит (41) – висмутин (22) – Bi самородный (10).

Таким образом, отмеченную энергетическую направленность, когда более поздние гипергенные минералы имеют более насыщенные энергией связи, предлагается трактовать в качестве *основного энергетического закона развития гипергенных систем*.

9.3. Биогенная миграция. Биогеохимия и органическая геохимия

Биогеохимия, основоположником которой является В.И. Вернадский, изучает живое вещество и процессы его взаимодействия с окружающей средой.

Органическая геохимия изучает изменения органического вещества с момента гибели живых организмов.

Наряду с минералами, магмой, растворами и др., живые организмы являются одной из *форм нахождения* элементов в природе. Результатом их деятельности явилась *биосфера* – одна из оболочек Земли, включающая весь Мировой океан, верхнюю часть литосферы (почвы) и всю тропосферу. Биосфера – это часть земной коры, где проявилась геохимическая деятельность организмов. Определяющим фактором развития биосферы является размножение живого вещества. Бесчисленное множество микроорганизмов составляет биосферу и производит огромную геохимическую работу.

Живые тела и неорганическая (косная) форма Земли тесно соприкасаются, образуя природные системы, которые В.И. Вернадский назвал *биокосными* (почва, подземные воды, кора выветривания, биосфера, ландшафты, моря, океаны и др.). Общий методологический подход к изучению этих разнородных систем, относящихся к разным уровням организации, А.И. Перельман видит в геохимии, т.е. в изучении их на атомарном уровне и с позиции миграции химических элементов.

Живое вещество из неорганической материи образуется в основном в результате фотосинтеза, основой которого являются CO_2, H_2O и солнечная энергия (при участии хлорофилла или другого катализатора). В процессе фотосинтеза возникают свободный кислород (сильный окислитель) и органические вещества (сильные восстановители), состоящие из углерода и водорода. Живое вещество состоит в основном из кислорода (70%), который В.И. Вернадский назвал «самым могучим химическим деятелем на Земле, «геохимическим диктатором», определяющим пути миграции и концентрации многих химических элементов» [52]; углерода (18%), водорода (10,5%) и азота (0,3%), составляющих в сумме 98,8%. Все живое содержит воду. Остальные элементы таблицы Д.И. Менделеева, названные микроэлементами, составляют в живых организмах не более 1,6%, однако многие из них выполняют очень важные физиологические функции (J, Mo, Zn, Mп, Cu, B, V и др.) (табл. 18).

Таблица 18

Средний элементарный состав живых организмов (по А.П. Виноградову)

Группа	Содержание, %	Элементы
Макроэлементы	10^1	O, H
	$10^0 - 10^1$	C, N, Ca
	$10^{-1} - 10^0$	S, P, K, Si
	$10^{-2} - 10^{-1}$	Mg, Fe, Na, Cl, Al
Микроэлементы	$10^{-3} - 10^{-2}$	Zn, Br, Mn, Cu
	$10^{-4} - 10^{-3}$	J, As, B, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni, Sr
	$10^{-5} - 10^{-4}$	Ag, Co, Ba, Th
Ультраэлементы	$10^{-6} - 10^{-5}$	Au, Rb
	$10^{-11} - 10^{-5}$	Hg
	$10^{-12} - 10^{-11}$	Ra, Em

Помимо фотосинтеза неорганическое вещество материи способны усваивать некоторые микроорганизмы (автотрофные, тионовые бактерии), окисляющие аммиак, серу, Fe^{2+}, Mn, H_2S, H, метан и др. За счет энергии, выделяющейся при окислении, микроорганизмы синтезируют свое живое вещество из углекислого газа, воды, минеральных солей. Такие процессы названы *хемосинтезом*.

В целом зоомасса (микро- и макроорганизмы) в ландшафтах суши не превышают 2%, а остальная часть живого вещества представлена растениями (фитомассой), т.е. зоомасса по сравнению с фитомассой ничтожна. Основная масса растений на суше представлена деревьями.

Живое вещество наиболее энергично концентрирует углерод (его биофильность – кларк концентрации (КК) – 780), затем азот (КК 160), водород (КК 70), кислород (КК 1,5), хлор (КК 1,1). КК остальных элементов в живом организме, их биофильность меньше 1.

Организмы накапливают в основном циклические (по классификации В.И. Вернадского) элементы: углерод в каменном угле, нефти, торфе, горючих сланцах и других продуктах фитомассы; кальций и углерод – в известняках; кремний – в диатомитах; фосфор – в фосфоритах и др. Однако определенные виды растений способны концентрировать рудные, редкие и другие элементы из почв. Почвы, в свою очередь, заимствуют их из горных пород, на которых они образовались. Так, бобовые травы содержат много кальция, береза накапливает Mn, мхи – Fe, концентраторами йода служат морские водоросли; особые бактерии поглощают Fe, Mn, S; радиолярии обогащены Sr, асцидии – V, устрицы –

Cu и др. (табл. 19). Все это – *организмы-концентраторы*. Отмечено также, что способность к концентрации уменьшается от низших форм организмов к высшим. Некоторые организмы способны разделять изотопы легких элементов.

Таблица 19

Содержание и коэффициент концентрации некоторых элементов в организмах

Элемент	Содержание в морской воде	Содержание в организме, %	Коэффициент концентрации
Si	$5 \cdot 10^{-5}$	Кремневые губки – до 30 Диатомовые водоросли – до 3	600 000 60 000
J	$5 \cdot 10^{-6}$	Водоросли – до 0,6 Губки – до 2	120 000 400 000
Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	Морская трава – 0,1	2 000

Таким образом, организмы являются *биологическим фактором выветривания*. Геохимическая роль их сводится к разрушению горных пород (они способны разрушать даже «каолиновое ядро»!), концентрации элементов в биосфере и рассеянию, т.е. к их миграции.

В 50-х годах прошлого столетия были разработаны *биогеохимические методы* поисков рудных месторождений. Объектом опробования выбираются растения (или их органы – хвоя, листья и др.), способные накапливать элементы – индикаторы (в основном малоподвижные – Sn, Be, W, Zn и пр.); в результате оконтуриваются биогеохимические ореолы; составляются биогеохимические карты и др.

Растения могут поглощать элементы до известного предела (биологический порог). Это так называемые *барьерные* растения (есть и барьерные элементы). Но есть и *безбарьерные* виды растений, на опробовании которых основаны безбарьерные поиски, относящиеся к высокоэффективным.

Живое вещество (растения и животные) состоит из сложных групп соединений. Это протеины, липиды, углеводы, пигменты, лигнин и др. После гибели живых организмов начинается сложный процесс их разложения при активной роли микроорганизмов, с образованием промежуточных соединений и конечных продуктов, устойчивых в данных условиях. Так, *протеины* распадаются на аминокислоты, по сохранности которых в ископаемых организмах можно судить о их возрасте и глав-

ным образом, как отмечает А.И. Тугаринов, о геологических условиях захоронения.

Продуктом распада *пигментов* являются порфирины, которые встречаются в нефти, угле, горючих сланцах и могут служить «в качестве геохимических индикаторов природы первичного источника органического материала... Они широко используются для изучения происхождения и истории формирования нефти» [2].

Разложение *лигнина*, который очень устойчив к химическому воздействию, при образовании почв, торфов, углей сопровождается образованием *гумусовых* веществ (гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумины). Гуминовые кислоты способствуют концентрации металлов (Cu, Ge, Ga, U, иногда Pb, Zn, Mo, Au, Ag), с которыми они образуют комплексные соединения. Иногда некоторые металлы (Ge, Ga) извлекаются из углей в промышленных количествах. Предполагается, что металлы поступали из иловых и подземных вод в процессе диагенеза (и эпигенеза) путем диффузии.

Процесс разрушения органических веществ может происходить в присутствии свободного кислорода (*аэробный распад*) очень быстро и при ограниченном доступе кислорода или его отсутствии (*анаэробный распад*) очень медленно, и тогда он носит более сложный характер.

Наиболее интенсивно процессы разрушения происходят при большой активности микроорганизмов, тогда как более поздние изменения связаны в основном с небиологическими процессами окисления – восстановления. Так, образование углей, нефти, горючих сланцев, а также рассеянное состояние «органики» среди осадочных пород происходит преимущественно в восстановительных условиях (болота, озера, лагуны, донные осадки).

Такие органические соединения, как витамины и гормоны существуют только в живых организмах и после их гибели – разлагаются. В то же время такие продукты, как *битумы*, *гумусовые соединения* и другие, образуются только после гибели организма. Это новые продукты.

При жизни органические вещества находятся на высоком энергетическом уровне, но после гибели они термодинамически неустойчивы (метастабильны). Накопленная при жизни солнечная энергия преобразуется в тепловую и химическую и вместе с продуктами минерализации (минеральные соли, CO_2, H_2O) поступает в воды, которые «становятся химически высокоактивными» (А.И. Перельман).

Углеродный цикл

Весовой кларк углерода, по сравнению с наиболее распространенными элементами (их 9!) невелик – 0,1%, однако он является основой жизни, геохимическим аккумулятором солнечной энергии, а в неорганическом мире углерод сосредоточен в известняках и доломитах. Среднее содержание углерода в породах и органических продуктах (в %): в осадочных породах – 1, в живом веществе – 18, в почве – 2, чистом известняке – 12, древесине – 50, сапропеле – 55, торфе – 60, буром угле – 65, каменном угле – 80, антраците – 96, нефти – 85, асфальте – 88. Однако основная масса органического углерода рассеяна в осадочных породах в виде небольших примесей гумусовых и углистых веществ, капель битумов и др. и только ничтожная часть углерода сконцентрирована в углях и нефти. Как известно, углерод присутствует в метеоритах (углистые хондриты); в космосе он занимает 3-е место после H и He. Почти весь углекислый газ сосредоточен в Мировом океане, тогда как в атмосфере его всего 1,5%.

В результате неорганических и органических процессов между живыми организмами и CO_2 атмосферы и гидросферы, а также между биосферой и атмосферой происходит перемещение, миграция углерода, вызванная фотосинтезом и дыханием живых организмов: $CO_2 \leftrightarrow$ живое вещество. Такой равновесный процесс В.И. Вернадский назвал «жизненным циклом».

Углерод участвует в общем круговороте элементов, однако круг этот не замкнут, так как органическое вещество окисляется не полностью и значительная часть углерода надолго выводится из круговорота и сохраняется в осадочных породах в виде торфа, гумуса, каменного угля, нефти и др. Круг этот не замкнут еще и потому, что углекислый газ постоянно поступает из глубин Земли. На рис. 51 показан круговорот C в природе. Для всех биокосных систем характерно поступательное развитие.

Геохимия неорганического углерода связана в основном с CO_2 и его производными. Источником CO_2, помимо организмов, могут служить эндогенные процессы, главным образом вулканизм.

Как уже отмечалось (тема 5) при биологических процессах происходит разделение (фракционирование) стабильных изотопов углерода (^{12}C и ^{13}C): в продуктах жизнедеятельности организмов (угли, битумы, нефть) накапливается легкий изотоп – ^{12}C. Радиоактивный изотоп ^{14}C также может быть использован для изучения цикла углерода.

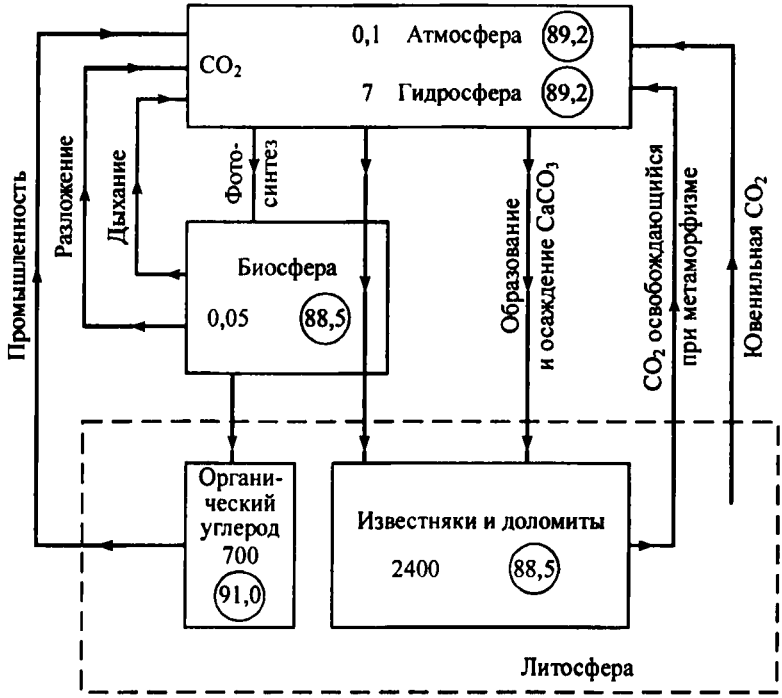


Рис. 51. Круговорот углерода в природе (Б. Мейсон)

На рис. 52 показан общий биологический круговорот атомов, который наблюдается во всех биокосных системах (почве, иле, океане, ландшафтах и др.). Движущей силой этого круговорота является солнечная энергия, которая «заряжает» атомы, входящие в состав живых организмов, и они становятся геохимическими аккумуляторами. Но после гибели организмов поглощенная солнечная энергия переходит в другие виды энергии, которая, в свою очередь, производит работу – почвообразование, выветривание и др. Кроме того, в ходе биологического круговорота происходит также «передача информации, создание новой информации, ее переработка и захоронение» [52].

Необходимо еще раз подчеркнуть, что этот круг не замкнут и система не возвращается в прежнее состояние; для нее характерно поступательное развитие, выраженное в окислительно-восстановительной зональности всех биокосных систем.

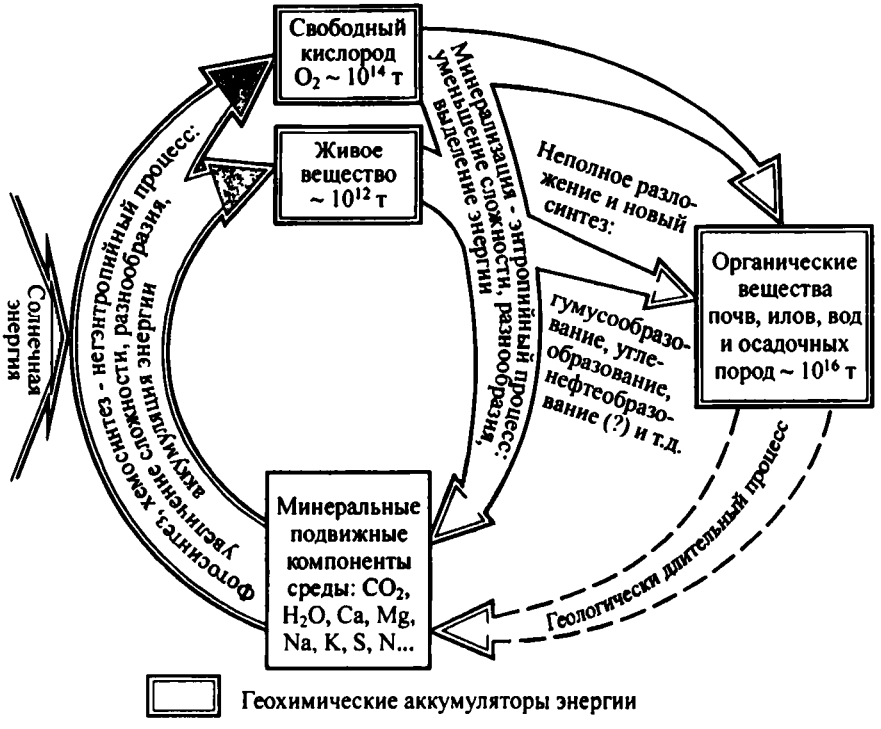


Рис. 52. Биологический круговорот атомов [8]

Следует также отметить один важный момент: все биокосные системы (как и биосфера в целом) *неравновесны*, что связано с поступлением свободной энергии. Особенно резко неравновесность выражена в ландшафтах теплого и влажного климата (черные тропические реки и озера, «коричневые реки» и озера нашей тайги), где присутствуют одновременно и сильные восстановители, и сильные окислители.

В биологическом круговороте наряду с живыми организмами участвует важнейший компонент всех биокосных систем – *вода*, которая является главным носителем энергии. Вода также определяет классы водной миграции (кислый, сернокислый, глеевый и др.), кислотно-щелочную зональность биокосных систем, смену кислотных горизонтов щелочными, что и обусловливает их единство. Так, кислотную обстановку в биосфере создают углерод (угольная и органические кислоты), сера (H_2S, H_2SO_4), локально хлор (HCl) и фтор (HF). Однако в силу низ-

ких кларков этих элементов в литосфере наблюдается дефицит кислотообразующих элементов, среди которых ведущая роль принадлежит углероду. Основания и сильные основания – щелочи (Na, K, Ca, Mg), кларк которых значительно выше кислотных компонентов, при взаимодействии кислых вод с горными породами нейтрализуют кислоты. Кислая среда верхних горизонтов (или менее щелочная) сменяется щелочной (или менее кислой) нижних горизонтов, обусловливая зональность. Таким образом, в биокосных системах наблюдается окислительно-восстановительная и кислотно-щелочная зональность.

9.4. Геохимические барьеры

При характеристике гидротермальных процессов уже шла речь о геохимических барьерах. Геохимические барьеры представляют собой участки земной коры, где на *коротком* расстоянии происходит *резкое* снижение интенсивности миграции химических элементов и, в итоге, их отложение, концентрация. Такими участками могут быть границы между геологическими или географическими обстановками (интрузивные массивы, Мировой океан, ландшафтные зоны и др.). Геохимические барьеры возможны на дне морей (в илах), почвах, подземных водах и др. Снижение степени миграции связано с изменениями *T*, *P*, смешением вод и др.

А.И. Перельман выделил *типы* барьеров: *физико-химический*, *биогеохимический*, *механический*, *техногенный*, в основу систематики которых положил типы миграции химических элементов, т.е. «*формы движения материи*».

Физико-химические барьеры формируются в результате резкой смены температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других условий. Осаждение элементов на барьере, следовательно, зависит от физико-химической обстановки биокосных систем (сернокислой, кислой, кальциевой, содовой) и от состава вод (кислые, глеевые, сероводородные классы). Определенные сочетания этих двух факторов (табл. 20) характеризуют класс барьера, обозначенного латинскими буквами, а рядом стоящая цифра определяет класс вод. Такой двойной символ обозначает тип концентрации на физико-химическом барьере, например Е3, А5, В1 и др. Таким образом, предложенная систематика по матричному принципу может быть использована при прогнозировании и поисках руд.

Таблица 20

Типы концентрации элементов на геохимических барьерах

Класс геохимического барьера	Состав вод, поступающих к геохимическому барьеру											
	Кислородные воды				Глеевые воды				Сероводородные воды			
	1. Сильно-кислые	2. Кислые и слабокислые	3.Нейтраль-ные и слабо-щелочные	4. Сильно-щелочные (содовые)	5. Сильно-кислые	6. Кислые и слабокислые	7. Нейтраль-ные и слабо-щелочные	8. Сильно-щелочные (содовые)	9. Сильно-кислые	10. Кислые и слабокислые	11. Нейтраль-ные и слабо-щелочные	12. Сильно-щелочные (содовые)
Кислородный – A	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	Ан	A12
Сульфидный (сероводо-родный и др.) – B	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	–	–	–	–
Глеевый – C	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	Сп	C12
Щелочной – D	D1	D2	D3	–	D5	D6	D7	–	D9	D10	D11	–
Кислый – E	–	R2	E3	E4		E6	E7	E8	–	Ею	E11	E12
Испарительный – F	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Сорбционный – G	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12
Термодинамический – H	Hi	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
Границы pH в зоне гипергенеза	< 3	3–6,5	6,5–8,5	>8,5	< 3	3–6,5	6,5–8,5	> 8,5	< 3	3–6,5	6,5–8,5	> 8,5
Элементы, подвижные в водах любого состава	← Na, K, Rb, CS, N, Cl, Br, J →											

Здесь выделены следующие классы.

1) *Кислородный или окислительный барьер (А)* формируется на контакте вод окислительные (резкое повышение Eh) – глеевые или сероводородные, а также при резкой смене слабоокислительных высокоокислительными условиями. На этом барьере возможно осаждение гидроксидов Fe и Mn в виде эпигенетического ожелезнения или омарганцевания горных пород, а иногда и образования осадочных месторождений Fe и Mn.

На кислородном барьере возможно образование эпигенетических месторождений *самородной серы*. При встрече богатых кислородом подземных вод и сероводородных источников (щелочные воды) происходит окисление сероводорода до элементарной (S^0) или сульфатной (S^{+6}) серы: $2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S^0$ или $H_2S + O_2 = H_2SO_4$. Подобные месторождения серы возможны в районах раскрытия нефтеносных структур при широком распространении гипсовых (или ангидритовых) толщ. Сероводород (H_2S) здесь появляется в результате микробиологического восстановления сульфатов под влиянием углеводородов нефти. Окисление сероводорода может происходить и с участием сульфатредуцирующих бактерий. Сера всегда сопровождается гипсом, кальцитом, флюоритом (месторождение Шор-Су в Ферганской долине, Гоурдак в Туркмении, «серные бугры» в Ц. Каракумах и др.).

2) *Восстановительный барьер (В)* появляется на участках смены окислительных условий на восстановительные или менее восстановительных на более восстановительные. Так, *сульфидный* (или сероводородный) барьер формируется в почвах, илах, водоносных горизонтах при встрече окислительных или глеевых вод с сероводородными водами или газами (гниющие остатки древесины и др.), где и происходит осаждение металлов в виде сульфидов. Чаще на сульфидном барьере происходит образование руд меди – «медистые песчаники», которые нередко сопровождаются сульфидами Pb (галенит), Zn (клейофан), Fe (пирит). Попутными компонентами могут быть Ag, Co, Re. На этом барьере формируются месторождения урана. [Медь легко мигрирует в окислительных и слабо восстановительных условиях и только H_2S осаждает ее из природных вод.]

3) *Глеевый барьер (С)* возникает в обстановке дефицита кислорода и сероводорода, обилия влаги и органических веществ. В качестве примера можно показать формирование эпигенетических урановых руд, приуроченных к водоносным горизонтам артезианских бассейнов. В ре-

зультате инфильтрации кислородных вод в сероцветные песчаные породы, содержащие органическое вещество, пирит и другие минералы, формируется зона пластового окисления. Проникающие кислородные воды с Eh ~ 100 – 300 мВ расходуют кислород на окисление пород, которые меняют окраску с серой на ржавую, красноватую. По мере продвижения вод кислород постепенно исчезает и обстановка меняется на восстановительную. Пластовые воды приобретают отрицательный Eh (~ 200 мВ), происходит восстановление урана – $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ и осаждение его в форме урановой черни или настурана, а также выпадение некоторых халькофильных элементов и, частично, железа. Такие руды получили название «*роллы*», для которых характерна своеобразная зональность элементов: Se – U – (Mo) – V (рис. 53).

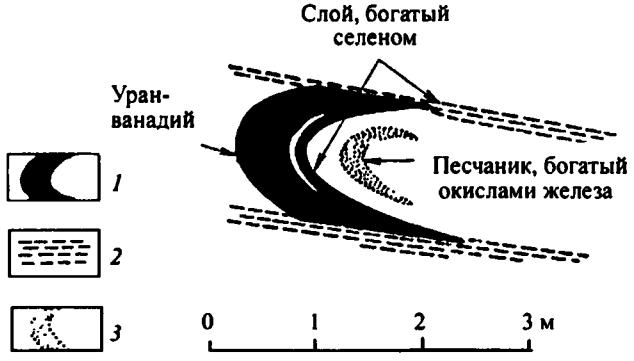


Рис. 53. Строение «ролла» – урановой залежи инфильтрационного происхождения: *1* – урановая залежь; *2* – вмещающие породы; *3* – песчаник, из которого поступал уран (А.И. Тугаринов)

4) *Щелочной барьер* (*D*) возникает при резком повышении pH растворов, содержащих гуминовые кислоты, которые обусловливают миграцию основных катионогенных элементов (Fe, Mn, Mg, Ca, Ni, Co, Pb и др.), а затем осаждение их на границе резкого понижения кислотности. Так, в коре латеритного выветривания пород ультраосновного состава, перекрывающих выступы известняков, выщелоченные элементы выносятся в осадочные породы, которые постепенно нейтрализуют кислые воды, а при встрече с известняками (на щелочном барьере) осаждаются в определенном порядке, формируя зональность (в профиле ко-

ры сверху вниз): Fe^{2+} – Fe^{3+} – (Mn, Co) – Ni – Mg. Такой порядок осаждения элементов определяется повышением значения pH растворов от 3 – 5 (гидрооксиды Fe и Mn), 6,5 – 7,5 (гидросиликаты Ni) до 9 – 11, когда происходит осаждение Mg в виде магнезита в жилах исходных пород (на примере Уфалейского месторождения, Урал) [36].

5) *Кислый барьер (E)* возникает в местах смены нейтральных или щелочных растворов на кислые, т.е. в результате резкого уменьшения величины pH. Формированию кислого барьера способствуют бактерии (особенно на водонефтяном контакте), которые продуцируют CO_2 и органические кислоты. На этом барьере осаждаются преимущественно анионогенные элементы (в отличие от прерыдущего барьера) и, прежде всего, Si, Al, а также Be, Sc, V, Ga, Ge, Zr, Mo, Se, РЗЭ и др.), которые в щелочных содовых водах могут мигрировать в форме растворимых солей щелочных металлов: Na_2MoO_4, Na_2SiO_3 и др. На этом барьере возможно окаменение органических остатков, в частности древесины, известняков, т.е. замещение их кварцем, халцедоном, а также возможно осаждение U, Mo, V, Se.

6) *Испарительный барьер (F)* в зоне гипергенеза (чаще в районах с аридным климатом) – это участки сильного испарения подземных вод и осаждение легко- и труднорастворимых солей (уже из насыщенных, концентрированных и не зависимых от величин pH и Eh, вод). Осаждение солей в процессе испарения А.Е. Ферсман назвал *галогенез*, а продукты галогенеза В.М. Гольдшмидтом названы *эвапориты*. Различают *морской* галогенез, с которым в прошлые эпохи связано образование месторождений гипса, поваренных и калийных солей (галит, сильвин), а также подземных рассолов, залежей нефти, газа и др. При испарении морской воды отмечается такой порядок или зональность появления минералов: гипс, как наименее растворимый, который может сопровождаться Sr, а иногда и Mo; затем галит, эпсомит – $Mg(SO_4) \cdot 7H_2O$ и с ними Ba, Cn, Pb, Zn, а также Sr и Mo; калийные соли (сильвин, карналит) и бишофит – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В концентрированных рассолах могут накапливаться B, Li, Rb, Cs, Br.

Континентальный галогенез или соленокомплекс – это засоление почв (солончаки и солонцы), а также соленые озера. В аридном климате испарительный барьер может начать формироваться на некоторой глубине (2 – 3 м) от поверхности. Капиллярное поднятие грунтовых вод и их испарение приводит к засолению почв и других континентальных отложений. Испарительный барьер может проявиться при разгрузке

подземных вод по разломам («разломное засоление», «разломные солончаки», выцветы солей на склонах). Если при этом испарение опережает скорость разгрузки, образуются солончаки, в противном случае – местность заболачивается или образуются озера.

7) *Сорбционный барьер (G)* образуется при встрече минерализованных вод с сорбентами: морские и озерные илы, бурые угли и лигниты, битумы, краевые зоны болот (торф), почва, коры выветривания, живое вещество и др. Важность этого барьера заключается в том, что осаждение многих ценных элементов может происходить из фоновых, т.е. ненасыщенных этими элементами вод – Li, Rb, Tl, U, Be, Mo, Cu, Pb, Zn, Ga, V, Se и др. (см. коллоиды).

8) *Термодинамический барьер (H)* формируется в участках резкого изменения (повышения или понижения) давления и температуры (основные термодинамические параметры *PT*), как в гипергенных, так и гидротермальных системах. Так как все эндогенные (и в том числе гидротермальные) процессы идут на фоне понижения температуры и давления, а значит, меняется миграционная способность элементов, растворимость их комплексов и др., это в итоге приводит к формированию термодинамического барьера, который приобретает здесь особо важное значение.

В зоне гипергенеза при подъеме подземных вод, богатых углекислотой, или при разгрузке вод в зонах разломов, при наличии значительного градиента *T* и *P*, нарушается карбонатное равновесие – часть CO_2 выделяется и происходит «садка» карбоната Ca – кальцита. Повышение температуры приводит к уменьшению растворимости CO_2 и $CaCO_3$, и в почвах (в черноземах) появляются карбонатные горизонты, конкреции, жилы, травертины (известковые туфы). Подобным путем в местах выхода азотно-углекислых терм (гейзеров) на поверхность, в результате интенсивной дегазации образуются кремнистые туфы.

Однако приведенные примеры – модели классов не отражают всего многообразия их проявления. Геохимическая обстановка влияет на ряд факторов, действующих *одновременно*, что приводит к усложнению модели. Так, для зоны окисления сульфидных месторождений характерны разные геохимические барьеры. Сернокислые растворы, образованные в верхней части зоны окисления, просачиваясь вниз, реагируют с первичными сульфидами, образуя H_2S. В нижней части зоны окисления (или в верхней зоне первичных руд) возникает сероводородный барьер (B), на котором формируется зона вторичного сульфидного обогащения. Если образование сульфидов проходит без участия H_2S (но

обязательно с участием сульфидов), можно говорить о сульфидном барьере (BI). При наличии известняков в зоне окисления возможен щелочной барьер (D), если течение вод происходит в сторону от руд, и кислый (E) – в сторону руд. По выражению А.И. Перельмана, в этом случае геохимический барьер работает в обе стороны и называется *двусторонним*.

Совмещенные или комплексные барьеры обусловлены действием на осаждение элементов различных факторов. Так, при выветривании ультраосновных пород, как уже отмечалось, в верхних горизонтах коры выветривания существует кислая среда, в которой подвижны многие катионы. При встрече кислых вод с известняками обстановка меняется на щелочную (щелочной барьер). В карстовых полостях карбонатных толщ, содержащих глинистый материал, происходит сорбция металлов (в частности, Ni). Таким образом, совмещаются щелочной и сорбционный барьеры [37].

Биогеохимические барьеры – это участки земной коры, где накопление химических элементов (относительно фона данной системы) происходит живыми организмами или, по выражению В.И. Вернадского, *реализуется концентрационная функция живого вещества*. Как уже отмечалось, живые организмы, наряду с участием в миграции химических элементов, способны концентрировать макро- и микроэлементы. Результатом такой деятельности явились органические вещества, рассеянные в осадочных породах (битумы) или собранные в залежи (уголь, торф, нефть, горючие сланцы, фосфориты, биогенные карбонаты, кремний и др.). Часть содержащихся в них микроэлементов (рудные, редкие, РЗЭ) была накоплена еще при жизни организмов, а часть – в процессе диагенеза и эпигенеза.

Механические барьеры *формируются на участках резкого снижения степени миграции механических частиц вещества*. Разрушение, раздробление (диспергирование) горных пород, образование кластических пород, дефляция (выдувание) и другие процессы названы *механогенезом*, который всегда сопровождается физико-химическими и биогеохимическими процессами. В качестве *механических барьеров* выступают участки изменения рельефа, резкого снижения скорости водного потока (впадение притоков, расширение долин, преград в русле реки и др.), снижения скорости ветра (лесные насаждения, рельеф, застройки и др.), наличие фильтров (почва, кора выветривания и др.) при вертикальном перемещении вод и др.

Так, при удалении водой, ветром или льдом легких частиц происходит относительное обогащение рыхлых пород тяжелыми, устойчивыми к разрушению минералами, такими, как алмаз, корунд, шпинель, магнетит, рутил, турмалин, монацит, топаз, циркон, сфен, апатит, анатаз, дистен, золото и др. Если на механическом барьера происходит концентрация одного или нескольких ценных минералов, формируются различного типа *россыпи*: аллювиальные, делювиальные, береговые и др. Основные факторы россыпеобразования: климат, тектоника, рельеф, физические свойства минералов (плотность, твердость, спайность), определяющие их абразивную прочность, т.е. устойчивость к истиранию при переносе, главным образом, водным потоком [59].

При переносе механических (и солевых) частиц (пыли) ветром («пыльные бури») барьерами, снижающими силу ветра, выступают понижения рельефа, лесные насаждения, застройки и пр. Пылевые частицы разносятся иногда на огромные расстояния – сотни и тысячи километров. Так, благодаря воздушной механической миграции (дефляции) и аккумуляции на барьерах, образовались многие лёссовые покровы и пески пустынь. Показательны также явления при извержении вулканов, когда выбросы пепла и других частиц лавы наблюдаются на тысячи километров.

Механическая миграция для ряда элементов приобретает существенное значение. Так, для песчаной фракции характерны Si, Ti, Zr, Hf, Sn, Au, Pt, W, РЗЭ и др.; с глинами в значительной мере мигрируют Al, Mg, Fe и сорбируемые элементы – Co, Ni, Li, Pb, Zn, V, Cr, Cn.

Есть еще группа руд *кор выветривания* – остаточные руды. Это элювиальные бокситы, железные и марганцевые руды, редкие земли щелочных пород, гипс в «гипсовой шляпе» и др. Формирование их обусловлено климатом, геологией, органикой, т.е. составляющими ландшафты, определяющими водообмен и, следовательно, тип выветривания горных пород: латеритный, каолиновый и др. [71]. По определению А.И. Перельмана, «этот тип на классы и виды пока не разделяется».

Техногенные барьеры. В результате деятельности человека образуются *техногенные* (антропогенные) *аномалии*, в отличие от описанных выше природных аномалий. Техногенные барьеры – *это искусственные сооружения, создаваемые человеком, на пути распространения техногенных аномалий*. Последние возникают вблизи промышленных предприятий (металлургические, химические комбинаты), тепловых

электростанций, рудников, сельхозугодий (удобрения) и др. и чаще всего приводят к загрязнению промышленными отходами (нередко токсичными) природной среды.

Техногенные барьеры могут представлять собой искусственные месторождения, образованные в отстойниках, когда из руд извлекается только один (или два) элемента, а все остальное уходит в отходы. Такие месторождения могут представлять интерес на редкие и редкоземельные элементы. Это *месторождения будущего*.

9.5. Ноосфера

Понятие «техногенез» было введено А.Е. Ферсманом, который писал: «Хозяйственная и промышленная деятельность человека по своему масштабу и значению сделалась сравнимой с процессами самой природы»... Техногенез (антропогенез) – это полноправный геологический процесс, так как он приводит к колоссальному перераспределению химических элементов на земной поверхности. Это и сельскохозяйственная деятельность человека (площадь орошаемых земель ~ 200 млн га, протяженность оросительных магистральных каналов – 300 тыс. км), строительные работы (искусственные водохранилища, железные дороги) и др. «Ежегодно добывается свыше 100 млрд т минерального сырья», в процессе горных, добычных и строительных работ за год перемещают не менее 1 км^3 пород, что сравнимо с денудационной работой рек». Выбросы в атмосферу взвешенных частиц в результате сжигания топлива (угля, газа и др. ископаемого сырья) и деятельности промышленных предприятий ежегодно составляют 30 и 15 млн т соответственно. Вырубка леса приводит к опустыниванию огромных площадей и запылению воздуха. «По оценке ООН, ежегодно только в Средиземное море попадает 10 млрд т промышленных и бытовых отходов» [49]. Количество каждого участвующего в перемещении химического элемента проявляется пропорционально его кларку, который определяет поведение элементов как в природных, так и в антропогенных процессах. Однако «количество металлов, перераспределяемых в результате деятельности человека, превышает их количества, перемещаемые природными процессами выветривания и вулканизма вместе взятые» [66].

Зона разумного взаимодействия человека с природой была названа *ноосферой* и, как писал В.И. Вернадский, « – это ... высшая стадия биосферы, связанная с возникновением и развитием человечества, которое,

познавая законы природы и совершенствуя технику, начинает оказывать определяющее влияние на ход процесса в охваченной его воздействием сфере Земли, глубоко изменяя ее своей деятельностью».

В процессе техногенной миграции участвуют элементы, *унаследованные* от биосферы, и элементы, *чуждые* биосфере, на получение и содержание которых в свободном состоянии затрачивается огромное количество энергии. В таком случае при получении этих элементов энтропия уменьшается, тогда как во всех природных *самопроизвольных* процессах энтропия (S) стремится к максимуму (а внутренняя энергия – к минимуму). Так, в техногенной миграции участвуют металлы Fe, Ni, Cr, V, Al. Если Fe еще известно в самородном состоянии в природе в небольших количествах, то следующие элементы в металлической форме в самородном состоянии в земной коре не встречены.

Кроме того, в ноосфере появляются новые химические соединения, не известные в природе (пластмассы, искусственные полимеры), а также радиоактивные изотопы производство атомной энергии и др. Все это приводит к образованию техногенных геохимических аномалий как локальных (минеральные удобрения, ядохимикаты, отходы промышленных предприятий), последствия которых еще можно ликвидировать, так и глобальных (повышение содержания CO_2 в атмосфере, радиоактивные изотопы после ядерных взрывов, кислотные дожди и др.), которые более опасны для всего человечества.

Техногенные системы в основном не являются саморегулируемыми и далеки от стационарных, которые характерны для зоны гипергенеза, что и приводит к загрязнению окружающей среды.

Неконтролируемая хозяйственная деятельность человека нарушает равновесие, существующее между живыми организмами и природой. Созданные человеком неравновесные техногенные системы приводят к загрязнению окружающей среды, которое в настоящее время становится угрожающе тревожным.

Согласно идеям, высказанным Д.И. Менделеевым и В.И. Вернадским, дальнейшая деятельность человека, его разум должны быть направлены на создание и организацию *безотходного производства*, на разработку безотходных технологических процессов.

Важнейшая практическая задача геохимии техногенеза, по мнению А.И. Перельмана, – «установление оптимальных режимов для различных систем ноосферы». Техногенные системы централизованы по своей сущности, и поэтому они должны иметь один центр управления, «регу-

лирующий взаимоотношения между частями, решающий задачу оптимизации». Необходима комплексная система наблюдений, оценки и прогноза изменений окружающей среды – *мониторинг*. Особо важное значение (в связи с нехваткой пресной воды во многих регионах мира) является охрана от загрязнения рек, озер и подземных вод.

9.6. Осадкообразование

Процессы разрушения пород – выветривание, эрозия, отложение осадков и диагенез, действующие совместно и приводящие к формированию осадочных пород, известны как процессы *седиментации*. Эти процессы приводят к глубокому разделению химических элементов, их дифференциации (чистые кварциты, чистые глины, чистые известняки и др.). Кроме того, осадкообразование резко дифференцировано в океане (пелагические осадки) и на шельфе.

Перенос вещества осуществляется в большей части в виде твердых частиц, суспензий, а также в виде истинных растворов (~ 20%).

Последовательность выпадения химических элементов в осадок В.М. Гольдшмидт представил схемой определения *главных элементов* при силикатном анализе. Так, 1) устойчивые к физическому и химическому выветриванию минералы (главным образом кварц) формируют коры выветривания и россыпи. Это *остаточные продукты разрушения* – концентраторы кремнезема (кварцевый песок с другими остаточными минералами – рутил, циркон, ильменит, сфен, монацит; песчаники), которые можно сопоставить с начальным ходом лабораторного силикатного анализа – отделением SiO_2; 2) продукты гидролиза (*гидролизаты*) – химического разрушения алюмосиликатов, состоящие из глин (каолинит, монтмориллонит), бокситов (бёмит, диаспор, гидраргиллит), а также оксидов титана (анатаз, брукит), циркония и др. можно отнести ко второй стадии лабораторного силикатного анализа – отделение гидроксила Al и других малорастворимых оснований; 3) осадки, возникшие в результате окисления (*оксидаты*), в первую очередь Fe^{2+} до Fe^{3+}, которое затем гидролизуется и осаждается, затем Mn (MnO_2), может быть – Co^{3+} и др. – это стадия отделения Fe, Mn при силикатном анализе; 4) возможна стадия образования фосфоритов и глауконита; 5) осаждение Ca и Mg в виде *карбонатов* (органическим и химическим путем) при нейтрализации или ощелачивании растворов (вод). Часть Na остается в растворе и затем поступает в оке-

ан; калий сорбируется глинами (иллит, глауконит); 6) осадочные сульфиды и S образуются в восстановительных условиях, в застойных водах; 7) процессы отложения солей в водоемах (морского происхождения) и их концентрация в результате испарения называются *галогенез*, а продукты – *эвапориты*. Порядок выпадения солей при испарении (испарительный барьер): гипс, как наименее растворимый (или ангидрит), затем галит (NaCl), эпсомит, сильвин (KCl) и карналит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2$); с ними могут накапливаться B, Li, Rb, Cs, Br. Не исключается, что источником солей могли быть эндогенные процессы. Так, наряду с силикатной магмой некоторые исследователи предполагают существование и солевой, которая, внедряясь, образует солевые купола. На континентах галогенез проявляется в солевых озерах и почвах (солончаки).

Кроме того, в восстановительных условиях формируются органогенные осадки (биолиты) – уголь, нефть, горючие сланцы, черные сланцы и др.

В целом, отмеченная последовательность осаждения *основных* или главных химических элементов в виде соответствующих продуктов с геологических позиций отвечает степени удаленности вод (и осадков) от источника выноса.

Однако в эту схему существенные коррективы вносит климат и тектоника, а следовательно, меняется и геохимия процесса. Так, для гумидного климата с его обилием влаги характерны процессы выщелачивания, растворения и гидролиза, образование комплексных соединений с органическими аддендами, что создает кислую среду и восстановительные условия. Повышается миграционная способность Al (pH < 4), Fe^{3+} (pH 3,7), Ti^{4+}, Zr^{4+} и др. Образуются чистые кварцевые пески, песчаники, каолинит (при pH 4 – 8).

В условиях аридного климата реакции носят щелочной характер – растворяются Si, Al, Cr и др., интенсивнее идет процесс окисления ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$, $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$ и др.). Образуются комплексные соединения с карбонатным анионом и миграция таких элементов, как Sc, U, V, Cu, Th и, возможно, Ta, Nb. Формируются монтмориллонитовые глины, железистые коры выветривания и др.

Для платформ характерны хорошо отсортированные и отдифференцированные осадки; преобладание хемогенного материала над обломочным; коры выветривания значительной мощности. Основные формации: чистые кварцевые пески и песчаники; каолиновые глины в гу-

мидных зонах и монтмориллонитовые – в аридных; чистые известняки и доломиты; озерные и болотные Fe руды в гумидном климате и железистые коры выветривания – в аридном.

В тектонически подвижных областях обломочный материал резко преобладает над хемогенным; кора выветривания небольшой мощности. Характерные осадки: *полимиктовые* конгломераты, пески и песчаники; алевритовые аргиллиты и сланцы; флишевые и молассовые формации.

В окраинных, промежуточных областях формируются мощные толщи каменных углей, нефтематеринские и соленосные формации, прибрежно-морские железо- и марганцеворудные отложения, доломиты. Типичны молассовые формации.

Осадкообразование в океане зависит от расстояния от берега: в литоральной зоне (прибрежной) отлагается более крупный материал, который в зоне шельфа и далее (неритовая зона) сменяется более мелким; далее глиной (батолитовая зона) и илом (пелагическая зона).

В области шельфа хемогенные осадки имеют такую закономерность от берега (по Н.М. Страхову): бокситы, бурые железняки, марганцевые руды, фосфориты, кремнистые отложения. Хемогенные известняки начинают отлагаться с глубины 100 м и на больших глубинах сменяются органогенными (однако не глубже 5000 м), как и кремнистые. Пелагические глубоководные абиссальные осадки представлены красной глубоководной глиной (смесь монтмориллонита, каолинита, иллита, хлорита и гидроксила Fe).

Осадочные породы (обломочные, глинистые, остаточные) можно использовать для реконструкции морфологии палеобассейнов седиментации, особенностей палеоклимата, проявлений вулканизма и др. Кроме того, со многими из них связаны полезные ископаемые (песок, мрамор, глина, железные руды и др.). В решении поставленных вопросов реконструкции существенную помощь могут оказать и геохимические методы, в частности петрохимические модули – отношения петрогенных оксидов в массовых процентах. Так, гидролизатный модуль (ГМ) $(Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO)/SiO_2$ помогает разделить продукты гидролиза (каолинит, оксиды Al, Fe, Mn) и кремнезема: ГМ < 0,10 – силициты (кремний, яшмы и др.); 0,10 – 0,20 – слабоглинистые силициты (глинисто-кремниевые сланцы); 0,20 – 0,30 – глинистые силициты (кремнисто-глинистые сланцы), кварцевые песчаники и алевролиты; 0,30 – 0,50 – глинистые породы и > 0,50 – гидролизатные глинистые породы (каолинит, боксит и др.).

Титановый модуль (ТМ) TiO_2/Al_2O_3: высокие значения отмечены в прибрежных отложениях (для зрелых осадочных пород) и низкие – в аргиллитах флишевых толщ. Кроме того, в случае поглощения титана губками повышенные значения ТМ могут отмечаться в кремнистых органогенных породах.

Калиевый модуль (КМ) K_2O/Al_2O_3 «используется геологами-нефтяниками при прогнозировании нефтегазоносных толщ. Считается, что в процессе диа- и катагенеза породы хлоритового состава (неразбухающие глины) выделяют газ, а с гидрослюдистыми – монтмориллонит, каолинит, вермикулит и др. (разбухающие глины) связывают нефтяные месторождения и проявления» [5].

Используются и другие модули: алюмокремневый (АМ) Al_2O_3/SiO_2 – для разделения глинистых и песчаных пород, как и ГМ; фемический (ФМ) $FeO + Fe_eO_3 + MgO/SiO_2$ – для разделения граувакк; натриевый (НМ) Na_2O/Al_2O_3 характеризует процесс химического выветривания – при разделении граувакк; щелочной (ЩМ) Na_2O/K_2O и др.

Индекс химического выветривания (CIA) – модуль $[Al_2O_3/Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$ (в молекулярных количествах) применим для реконструкции палеоклимата в области размыва. Так, значения модуля ниже 70 характеризуют обстановку холодного климата (аридные зоны) и свыше 70 – теплого климата (гумидные зоны).

Кроме отмеченных петрохимических модулей, позволяющих в основном более дробно классифицировать осадочные породы, можно использовать элементные фациальные индикаторы. Так, индикатор или модуль Fe/Mn позволяет классифицировать осадочные породы по глубине формирования: < 40 – глубоководные; 80 – мелководные; 160 – мелководно-прибрежные. Наиболее отчетливые различия фиксируются при разделении граувакк пассивной континентальной окраины и граувакк океанических островных дуг.

Индикатор Ti/Zr используется при оценке дальности переноса терригенного материала: по мере движения обломков значения этого модуля уменьшаются.

С целью классификации, определения типов пород применяются серии генетических диаграмм, на основе анализа основных петрогенных оксидов в массовых или мольных процентах. Это тройная диаграмма А.Б. Ронова для глинистых отложений в координатах $(Al_2O_3 + TiO_2)$ – $(SiO_2 + K_2O)$ – $(CaO + MgO + FeO + Fe_2O_3 + Na_2O + CO_2 + SO_3$ +n.n.n.; а также диаграммы Ф. Петтиджона: для песчаников в координатах

lg (Na_2O / K_2O) – lg (SiO_2 / Al_2O_3), и диаграмма для разделения аркозов и граувакк в координатах Na_2O – K_2O, представленные на рис. 54 и 55. Для разделения песчаников и глинистых пород применяется диаграмма Я.Э. Юдовича в координатах ТМ (титановый модуль TiO_2/Al_2O_3) – TiO_2 %: наиболее высокими содержаниями титана и ТМ обладают граувакки и туфы основного состава, тогда как аркозы и кварц-полевошпатовые песчаники менее титанистые и с самыми низкими значениями ТМ.

Рис. 54. Диаграмма Ф. Петтиджона для разделения аркозов и граувакк

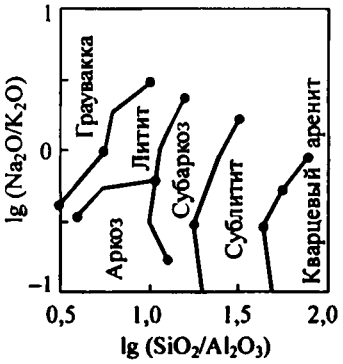


Рис. 55. Классификационная диаграмма для песчаников Ф. Петтиджона

Серия диаграмм Р.М. Бхатия, построенных по главным элементам (Fe_2O_3 + MgO % – TiO_2 %; Al_2O_3/SiO_2 – Fe_2O_3 + MgO %; K_2O + Na_2O – – Fe_2O_3 + MgO %; Al_2O_3/(CaO + Na_2O) – Fe_2O_3 + MgO %) позволяет разделять терригенные отложения континентальных окраин и океанических бассейнов, т.е. терригенные породы из различных тектонических обстановок. Подобная задача может быть решена и с помощью диаграмм, построенных с использованием редкоземельных элементов. Так, графики в координатах La – Th ppm (г/т); Ti/Zr – La/Sc; La/Y – Sc/Cr Р.М. Бхатия и А.В. Крука, а также треугольные диаграммы Р.М. Бхатия в координатах Th – Co – Zr/10; La – Th – Sc; Th – Sc – Zr/10 отражают различные седиментационные обстановки различных тектонических режимов [5].

Поведение Na и K в зоне гипергенеза. K и Na – щелочные металлы, литофильные элементы; их кларк – 2,5%. Na и K – *химические* аналоги – встречаются всегда совместно в полевых шпатах, слюдах, некоторых

амфиболах, однако они не являются *геохимическими* аналогами. По поведению в природных условиях Na ближе к Ca, чем к K (вспомните диагональные ряды радиусов!). Na и K изоморфны (образуют твердые растворы – полевые шпаты) *только* в условиях высоких температур (R_i Na = 0,92 Å, R_i K = 1,33 Å) и при понижении температуры происходит распад твердых растворов с образованием пертитов или антипертитов. «Неразлучны» они только в магматическом процессе, начиная же с гидротермального, где Na – ведущий элемент, пути их расходятся (вспомните процессы альбитизации, микроклинизации, грейзенизации, нефелинизации и др.), и особенно резко – в зоне гипергенеза.

В процессе выветривания Na и K быстро переходят в раствор в виде легкорастворимых солей, однако далее они ведут себя по-разному. Так, соли Na^+ в условиях влажного климата выносятся в океан, где высокая его концентрация способствует ионно-обменным реакциям с взвесями, коллоидами. Он поглощается морскими осадками, которые затем при метаморфизме (или гранитизации) снова переходят в полевые шпаты и другие минералы. В условиях влажного климата натрий быстро уходит за пределы ландшафта, он легко выходит из биологического цикла как циклический элемент. По содержанию натрия в океане и ежегодному выносу его с континентов определяется возраст океана, равный примерно 10^8 лет.

В аридном климате Na накапливается в солончаковых почвах и растениях, соляных озерах (испарительный барьер). Здесь он часто избыточен и образует минералы галит NaCl, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, тенардит Na_2SO_4, соду $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, натриевую селитру $NaNO_3$ и др.

Вынос калия в коре выветривания происходит менее интенсивно, так как он сорбируется коллоидами и сохраняется в почвах и глинах (каолините, монтмориллоните, гидрослюдах), наземных и морских растениях. В отличие от натрия, калий входит в кристаллические постройки глинистых минералов и, таким образом, в осадочных породах калия значительно больше, чем натрия. *Калий* – важнейший элемент живых организмов, так как он влияет на обмен веществ и участвует в процессе фотосинтеза растений. Главные геохимические барьеры для калия – биогеохимический (живое вещество) и сорбционный (глины); испарительный и сульфатный – второстепенные. В гипергенных условиях калий более близок к магнию, чем к натрию. Почти весь подвижный калий находится в биологическом круговороте и только незначительная его часть поступает в Мировой океан, где он сорбируется илами или по-

глощается растениями. Так, известны глауконитовые песчаники, состоящие на 70 – 90% из глауконита. Предполагается, что источником калия могли быть разлагающиеся остатки организмов. Калий – характерный элемент морского галогенеза.

Итак:

- *Зона гипергенеза* – это зона, где процессы миграции, помимо обычных *T* и *P*, обусловлены еще характерными для этой зоны факторами: *живые организмы, коллоиды, свободный кислород, солнечная энергия*; особенно велика *роль воды – растворов* (величины pH и Eh), определяющих окислительно-восстановительную обстановку зон (горизонтов) и существенно влияющих на концентрацию или рассеяние элементов. Это биокосная система.

- Конечные продукты выветривания – *почти чистые глины, кварцевые пески, карбонаты* (известняк) и др., – которые образуются только здесь (в зоне гипергенеза), свидетельствуют о глубокой дифференциации элементов, вызванной свойствами главных элементов O, Si, Al, Na, K, Ca, Mg, H, Fe: валентностью, размерами радиусов, поляризацией, их кларками, способностью к ионному обмену, сорбируемости, а также ландшафтами, определяющими водообмен и тип выветривания.

Серии диаграмм и графиков на основе петрогенных и редких элементов позволяют провести более дробную классификацию осадочных пород и ответить на другие геологические вопросы (тектоническая обстановка и палеоклимат в момент седиментогенеза, дальность переноса терригенного материала и др.).

- Зона окисления сульфидных руд – как одна из биокосных систем зоны гипергенеза – отражает зональность, также связанную с изменением во времени и пространстве характера раствора – pH и Eh, обусловленного как региональными, так и локальными факторами, а также действием живых организмов.

- *Живые организмы* – это концентраторы солнечной энергии, которая, в свою очередь, является движущей силой биологического круговорота атомов в биокосных системах. После гибели живых организмов солнечная энергия переходит в другие виды энергии, производящие выветривание, почвообразование и другие процессы в зоне гипергенеза. Взаимодействие в системе минерал – микроорганизм осуществляется преимущественно в виде донорно-акцепторного механизма передачи массы, энергии и информации [73].

- На границах между геологическими и географическими обстановками (дно речных долин, подземные воды, почвы, море-суша и др.) происходит резкая смена *T*, *P*, pH, Eh и др. и, как результат, смена миграции элементов и образование геохимических барьеров.

- Зона разумного взаимодействия человека с природой – *ноосфера* – охватывает понятия «техногенез» и загрязненение окружающей среды. В настоящее время загрязнения принимают угрожающие размеры, однако выход из создавшейся ситуации виден в создании техногенных барьеров и системы централизованных наблюдений (*мониторинга*).

- Процессы седиментации приводят к глубокому разделению химических элементов, их дифференциации. Осаждение главных элементов (как и разрушение) происходит в определенной последовательности, в основе которой лежат опять те же факторы (внутренние и внешние): кларк, валентность, размеры радиусов, форма нахождения, величина pH, Eh раствора, а также ландшафтный профиль.

- На примере Na и K видно, как происходит разделение элементов под действием внутренних и внешних факторов.

ТЕМА 10

ГЕОХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Гидросфера включает все водные бассейны (океаны, моря, озера, реки, водохранилища), грунтовые (подземные) воды, снег, лед, а также воды и пары воды, пронизывающие литосферу, биосферу и атмосферу. Однако 70% земной поверхности составляет Мировой океан, заключающий 93,9% массы гидросферы, подземные воды – 4,12%, ледники – 1,65%, реки и озера – 0,02%, атмосфера – 0,001% (по М.И. Львовичу).

Вода находится в постоянном движении: испарение с поверхности открытых бассейнов, речной сток, конденсация, гидротермальная деятельность, участие в биологическом круговороте и др. Естественно, что вместе с водой перемещается огромное количество солей, газов, минеральных и органических веществ, что сопровождается миграцией (концентрацией и рассеянием) химических элементов.

Средний состав гидросферы можно отождествить со средним составом океанической морской воды, одним из самых важных свойств которой является *соленость*. В воде содержатся все элементы таблицы Менделеева, однако основными являются O, H, Cl, Na, т. е. легкие элементы, в сумме составляющие 99,5%. К макроэлементам можно отнести еще Mg, Ca, S, C, K, а на остальные элементы, как и в литосфере, приходится 0,5%. Количество растворенных солей и элементов определяет соленость вод Мирового океана или морской воды, которую можно выразить в промилле (‰), процентах (%), миллиграммах на литр (мг/л) или килограммах на литр (кг/л) и которая составляет соответственно 35; 3,5; 35000 и т.д. Пропорции основных компонентов в морской воде постоянны, поэтому соленость можно определить *по хлорности*, средняя величина которой в морской воде 19 ‰. Согласно формуле, между соленостью и хлорностью существует прямая зависимость:

S (соленость) = 0,03 + 1,8050Cl (хлорность); возрастание солености приводит к увеличению плотности воды.

Состав морской воды приведен в табл. 21. Абсолютная соленость морской воды (океана) высоко изменчива по широте, долготе, времени года, типу течения и другим параметрам; колеблется также содержание элементов и их изотопов, однако солевой *состав остается постоянным*. Химические элементы в океанической воде находятся в форме *ионов*.

Таблица 21

Состав морской воды

Ион	Содержание растворенного вещества, ‰
Cl^-	18,980
Na^+	10,556
SO_4^{2}	2,649
Mg^{2+}	1,272
Ca^{2+}	0,400
K^+	0,380
HCO_3^-	0,140
Br^-	0,065
H_3BO_3	0,026
Sr^+	0,008
F^-	0,001
Итого	34,477

Подсчитано, что диапазон содержания (по средним данным) химических элементов в морской воде от самого распространенного кислорода (85,8 мас. %) до самого редкого актиния (10^{-20} мас. %) составляет 22 порядка. Такой интервал концентраций обусловлен в первую очередь кларками элементов, а также спецификой геохимических процессов вод океана.

В.В. Щербина приводит любопытные данные: отношение Na к K (Na/K) в литосфере составляет 1,09, а в океане 28; Sr/Ba в литосфере 0,5 (по другим данным 1,8), в океане 266; Cl/Br в литосфере 81(или 110), в океане 292; Ni/Co в литосфере 3,5, в океане 20; Th/U 3,4 в литосфере и 0,017 в океане; Mo/W соответственно 0,8 и 100. Такие отклонения в поведении химически схожих элементов указывают на специфику процессов в этой биокосной системе. Так, океаническая вода (pH 8,2 – 8,5) имеет щелочной характер, и многие катионы быстро гидролизуются и выпадают в осадок: становятся устойчивыми комплексные карбонатные анионы лантаноидов $[Y(CO_3)_3]^{3-}$, актиноиды урана $[UO_2(CO)_3]^{4-}$, тория

$[Th(CO_3)_5]^{6-}$, а также бериллий $[Be(CO_3)_2]^{2-}$. Многие элементы сорбируются минеральными взвесями. Исключительно большое влияние на формирование состава океана оказывают биогенные процессы. Так, в процессе фотосинтеза поверхностные слои воды обогащаются кислородом и обедняются углекислотой, а живущие там организмы способны извлекать Si, Ca, Mg, K, Br, J, P, N, V, Zn, Cu, Co, Ni и другие элементы. После гибели живых организмов биогенные продукты «обогащают конкреции дна Cu, Zn, Ni, Co, Mo, Ag, Tl, Pb и др. CaO и SiO_2, идут на построение скелетов и раковин диатомей, радиолярий, моллюсков, рыб и др., поэтому содержание этих элементов растет с глубиной. Кроме того, как отмечает В.Ф. Барабанов, в скелетах и раковинах возможен своеобразный изоморфизм: CaC → TRB. Многие организмы концентрируют микроэлементы из воды: ламинарии – J, радиолярии – Sr, некоторые моллюски – Ni, омары и мидии – Co, медузы – Zn, Sn, осьминоги – Cu, асцидии – V, некоторые другие виды оболочечников – Nb, Ta и др. [8].

Как и все биокосные системы, Мировой океан постоянно стремится к химическому равновесию с литосферой, атмосферой, биосферой, находясь в состоянии непрерывного развития. В обмене с атмосферой участвуют кислород и CO_2. Морские организмы обмениваются с водой углеродом, кислородом, азотом, фосфором, кремнием, а также редкими металлами. В результате обменных реакций морской воды с атмосферой, донными осадками и с живыми организмами устанавливается существующая стационарная *система равновесия*.

Существенное значение в жизни вод океана имеют растворенные газы, главные из которых углерод, кислород, азот, сероводород, инертные газы. Так, источником CO_2 в морской воде является атмосфера, однако в океане углекислоты содержится в 60 раз больше, чем в атмосфере. Океан регулирует содержание CO_2 в атмосфере. Кроме того, двуокись углерода поступает в океан в результате биологических процессов. В воде возможны такие формы углекислоты, образующие единую карбонатную систему:

Атмосфера – CO_2

$\downarrow\uparrow$

Морская вода – $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$

Все эти формы нахождения углекислоты в море равновесны друг с другом и с водородными ионами, которые в сумме с карбонатом кальция регулируют величину pH, ее слабо щелочной характер. На величи-

ну pH (незначительные колебания от 8,0 до 8,5) влияет также температура: в зимние месяцы (и с глубиной) количество углекислоты в океане возрастает, что приводит к увеличению pH, т.е. сдвиг в более щелочную область. В области экватора океан менее активно растворяет углекислоту по сравнению с северными широтами и, при насыщенности океана Ca, здесь происходит садка карбоната Ca – кальцита: $Ca + CO_3^{-2} \rightarrow CaCO_3$ (осадок). Увеличение концентрации CO_3^{2-}, следовательно, происходит при повышении температуры воды и солености, что ведет к увеличению константы диссоциации:

$$K = \frac{[H^+]\cdot[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

и некоторому уменьшению pH воды.

Таким образом, при садке карбонатов и поглощении фитопланктоном происходит удаление углекислоты из вод океана. «Длительность пребывания углекислоты в атмосфере и океане, скорость ее прохождения через эту часть кругового цикла оценивается исследователями в 7 – 30 лет» [10].

Содержание свободного *кислорода* в океане также определяется биогенными процессами (фотосинтез, дыхание) и температурой: в холодных водах растворяется больше кислорода. Поступление кислорода в океан определяется газовым равновесием с атмосферой. Растворимость кислорода, как и углекислоты, также убывает к экватору и с глубиной. Количество кислорода зависит от количества живых организмов, поглощающих растворенный кислород, и водорослей, его выделяющих.

Азот в океан поступает преимущественно из атмосферы в виде свободного азота (N_2), а также NH_3,NO_2^- (вредные примеси атмосферы). Часть азота в виде соединений ($NaNO_3$) приносится реками. Количество азота в океанической воде очень мало́ (кларк его здесь 0,1 мг/л), что объясняется его плохой растворимостью. Он распространен в океане более или менее равномерно. Поверхностные воды океана находятся в равновесии (как и с кислородом) или близки к равновесию с азотом воздуха. Большая часть азота находится в различных биогенных соединениях. Так, способны поглощать азот сине-зеленые водоросли; известны азотофиксирующие бактерии, связывающие свободный азот в его соединения (нитраты), однако известны и другие бактерии, способные выделять элементарный азот. Эта реакция денитрификации осуществляется особыми микроорганизмами в условиях недостатка O_2.

Сероводород представлен малыми концентрациями в морях открытого типа, однако в замкнутых водоемах и на больших глубинах он может играть значительную роль. Так, у дна Черного моря местами концентрация сероводорода достигает 13,5 мл/л. Сероводород окисляется в анаэробной среде определенным типом бактерий (тионовые и серобактерии), которые для получения кислорода разлагают нитрат-ионы.

Присутствие сероводорода в придонных водах Черного моря вызывает образование в осадках сульфидов (пирит, грейгит Fe_3S_4 и маккинавит Fe_9S_8 (А.Х. Браунлоу). При наличии свободного кислорода сероводород легко окисляется: $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$. Источники сероводорода: восстановление сульфатов вод океана $2SO_4^{2-} + 4C + 3H_2O \rightarrow H_2S + HS^- + CO_2 + 3HCO_3^-$ и разложение остатков организмов с выделением серы.

Инертные газы тоже присутствуют в морской воде. Как отмечает В.В. Щербина, «При прочих равных условиях, чем больше атомный вес газа, тем больше его растворимость» и «для тяжелых инертных газов океаническая вода служит природным концентратором».

Баланс воды и солей в океане регулируется многими факторами: снос осадков с материков; деятельность вулканов и гидротерм; растворимость соединений; обменные реакции океан – осадки, океан – атмосфера; жизнедеятельность и органические процессы.

В итоге, «подобно водному балансу, количество минеральных веществ, поступающих в океан с речным стоком, атмосферной пылью и продуктами вулканизма, примерно равняется общему количеству, какое осаждается на дне, растворяется в воде океана, усваивается организмами и выносится в атмосферу» (табл. 22) [1].

Таблица 22

Водный баланс океана (по М.И. Львовичу)

Элемент баланса	Годовой объем, тыс. км^3	Годовой слой, мм
Осадки	411	1140
Приток речных вод	41	111
Всего	452	1251
Испарение с поверхности океана	452	1251

Если считать состав воды океана постоянным, то можно определить время пребывания каждого элемента в океане в годах (условно) как от-

ношение: количество элемента в воде/количество элемента, привнесенного реками в год. Так, подсчитано, что наиболее длительное время пребывания в океане имеет натрий (близко к возрасту самого океана): время пребывания K, Ca и Mg порядка 10^7 лет. Короткое время пребывания характерно для Mn (1400 лет), а также для Si, Al. Другие элементы – рудные, редкие – удаляются из морской воды в результате осаждения малорастворимых соединений, сорбции и жизнедеятельности организмов и др. Океан, таким образом, является саморегулирующей системой, «в которой большинство элементов достигло равновесной концентрации» [6].

История и эволюция гидросферы не получили еще желательной ясности, установлено, что происхождение воды тесно связано с происхождением самой Земли.

Представления А.П. Виноградова о происхождении Земли путем зонного плавления разделяют многие ученые. Планета образовалась из холодного космического вещества, отвечающего по составу каменным метеоритам, путем его агломерации. Затем планета подверглась разогреванию под действием энергии сжатия и тепла, генерируемого радиоактивными элементами, что привело к одностороннему направленному процессу дифференциации вещества на оболочки. По механизму зонного плавления Земля никогда не была полностью расплавлена, лишь в отдельных расплавленных очагах (вулканах) происходил процесс выплавления и дегазации, т.е. вещество планеты разделялось на две главные фазы: легкоплавкую, похожую на базальтическое стекло, и тугоплавкую, по составу отвечающую дунитам или перидотитам. Образование легкоплавкой фазы сопровождалось дегазацией воды, H_2S, HCl, HF, NH_3 и др., т.е. легколетучих компонентов, которые образовали гидросферу и атмосферу. При дегазации вода отделялась и при выходе на поверхность конденсировалась вместе с растворенными в ней газами, образуя океаническую воду.

Таким образом, *гидросфера происходит за счет выделения воды из глубоких недр Земли*, т.е. вода океана – это первичный ювенильный раствор после приспособления его к поверхностным условиям [21, 20]. Часть газов, которые не растворяются в воде или растворяются частично (инертные газы, CH_4, частично CO_2 и др.) образовали газовую оболочку – атмосферу. Таким образом, А.П. Виноградов предполагает общность происхождения и химическую эволюцию гидросферы и атмосферы. И еще один момент: изменения объема воды океана преимущественно оп-

ределялось эволюцией континентов. Океан и материки были заложены на планете одновременно. Не отрицая ювенильную природу подземных вод, Я. Мияки считает, что «гидросфера создавалась постепенно и даже продолжает формироваться за счет мантии и в наше время» [7].

Изложенной гипотезе изначально «холодной» Земли и ювенильного начала воды противопоставляется идея изначально «горячей» Земли и образование гидросферы путем конденсации туманности. Так как вода имеет наиболее низкую температуру конденсации по сравнению с другими элементами и соединениями, она должна была выпасть на поверхность Земли на самой последней стадии ее формирования. Несконденсированная часть газа образовала атмосферу. Надо полагать, что происхождение воды и образование гидросферы по своей сути являются *«вадозными», поверхностными* [12].

Однако в вопросе происхождения океанов тоже нет единой точки зрения. Так, по одной из версий считается, что океаны по возрасту делятся на две группы – древние и молодые. К древним, и вообще первичным по происхождению, относится Тихий океан. Впадины Атлантического, Северного Ледовитого и Индийского океанов относятся к молодым, вторичным, образовавшимся на месте ранее существовавших материковых массивов [45]. Однако В.Е. Хаин [68] считает, что современные океаны не могут рассматриваться как реликты первичного океана нашей планеты. «Они представляют собой новообразования и закономерно возникают в процессе эволюции земной коры в посторогенные эпохи развития подвижных поясов Земли». По его мнению, океанические впадины с соответствующим замещением континентальной коры корой океанического типа являются результатом физико-химических процессов в коре и верхней мантии, а также разрыва и раздвига сплошности литосферы вдоль осевых срединно-океанических поднятий. В процессе эволюции тектонических режимов изменялись, вероятно, и формы круговорота воды (климатический, геологический, мантийно-океанический).

Как формировался солевой состав океана? Выделяют 3 стадии: ранняя (глубокий архей) в отсутствие биосферы; средняя – становление биосферы и кислородной атмосферы (конец архея – палеозой) и современный океан. На ранней стадии уже в результате дегазации сформировалась солевая масса океана: вся анионная часть солей океана возникла из продуктов дегазации вулканов, а катионная – за счет разрушения горных пород, продуктов выветривания. Возможно, что pH воды был

ниже (несколько кислее), чем сегодня. Надо полагать, что анионный и катионный состав изменился с появлением кислорода и жизни на Земле. До появления биосферы шли незаметные изменения атмосфера – океан от восстановительных условий на окислительные. С появлением жизни и кислорода изменился состав атмосферы, пород земной коры, состав континентального речного стока, донных отложений и др.

Состояние современного океана установилось в течение последних миллионов лет – постоянный обмен веществ между современным океаном и материками, океаном и атмосферой, океаном и биосферой. «Океан, как продукт глобальных процессов, которые заложили его состав и концентрацию, очень медленно и мало менял свой состав» [20].

Определенные коррективы в естественный природный процесс равновесия между биокосными системами вносит деятельность человека, приводящая к загрязнению систем. Для океана особенно опасно загрязнение нефтью, тонкая пленка которой затрудняет испарение и проникновение кислорода в воду. Кроме того, в океан ежегодно поступает масса техногенных отходов, нарушающих природный режим океана.

Океан был колыбелью жизни на нашей планете, первоисточником всего сущего, но Океан – это кладовая разнообразных ресурсов: пищевых, минеральных, а также генератор и регулятор климата, определяющий будущее всего человечества. Как говорит Клод Риффо [35] «Началось великое наступление на Мировой океан», ... покорение океанических глубин не менее трудное и опасное дело, чем завоевание космического пространства». И далее Риффо предупреждает, что «те страны, которые вступят на этот путь с опозданием, неизбежно отстанут и в общем своем развитии... как это уже случилось с некоторыми странами, отставшими в области атомной энергии, вычислительной техники, космоса»; наше будущее – океан.

Однако, как отметил еще В.И. Вернадский, Мировой океан испытывает очень сильное «давление жизни»: из него извлекают ежегодно 400 тыс. т окиси Mg, почти 18 млн т хлористого натрия, 100 тыс. т брома; уже 30% производимой в мире нефти добывается на континентальном шельфе; проектируется основная добыча Fe – Mn-конкреций со дна океана и др. Главная задача человечества: не допустить необратимых процессов в экологической системе океана, которые могут привести к серьезным последствиям [1].

Материковые (наземные) воды. Это воды рек, озер, болот, ледников, подземные, а также термальные воды вулканических областей. С

геохимических позиций (миграции химических элементов) материковые воды можно разделить на *водоносные горизонты* (куда относятся подземные – грунтовые, пластовые, трещинные, жильные – воды), которые изучает гидрогеохимия (и гидрогеология), и *поверхностные воды* (реки, озера, а также океаны), относящиеся к ведению гидрохимии. Почти все материковые воды представляют собой *биокосные системы*, как и почва, кора выветривания, илы, и изучать их следует с геохимических и системных позиций, т.е. вода (как особый минерал по В.М. Вернадскому) и вмещающие породы – это равноправные объекты исследования – жидкая и твердая фазы единой системы [8].

Среди водоносных горизонтов и поверхностных вод выделяют ряды и классы, в основе которых (также с позиции геохимии), как и среди почв, илов и других биокосных систем, лежат окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия. Так, А.И. Перельман выделил три основные геохимические обстановки: *окислительную (кислородную), глеевую и сероводородную*. На геохимических барьерах водоносных горизонтов, как уже отмечалось, могут формироваться месторождения полезных ископаемых (медистые песчаники, ураноносные песчаники, серные руды и др.).

Геохимически наземные или материковые воды имеют огромное значение, так как они участвуют в процессах выветривания, эрозии, т.е. влияют на изменения горных пород (катагенез, эпигенез, гидрогенез).

Основной источник вод суши – атмосферные осадки (метеорные воды – инфильтрационные и конденсационные), а также седиментационные, участвующие в геологическом круговороте, и сильно минерализованные. Однако не исключается и поступление магматической воды – вóды магматогенные и интрателлурические (табл. 23). Просачиваясь через почву и горные породы, наземная вода пополняет запасы подземных вод (водоносные горизонты). Часть воды попадает в потоки и поступает в океан, часть – участвует в формировании гидратных соединений, часть возвращается в атмосферу. Являясь хорошим растворителем, вода минерализуется. Так, состав речной воды непостоянен и зависит от времени года, географического положения, геологии района, состава дождевых вод, обусловленного многими факторами (испарением солей из океана, из соленых озер, пресных вод, извержениями вулканов и др.), положения промышленных центров в регионе и др. На протяжении одной реки состав воды не остается постоянным, так как на ее пути меняется состав пород, подземный и поверхностный сток, климат и др.

«Крупные реки и озера включают в себя много ландшафтов и относятся к биокосным системам более высокого уровня. Еще более крупные системы – бассейны рек, моря, океаны» [54].

Таблица 23

Генетические типы подземных вод

Круговорот	Генетическая группа подземных вод	Генетический тип воды
Климатический	Метеорные	Инфильтрационные Конденсационные
Геологический	Седиментационные	Погребенные Элизионные Возрожденные (синтезированные)
Мантийный	Ювенильные	Магматогенные Интрателлурические (сквозьмагматические)
Мантийно-океанический	Талассогенные	Литификационные Лифтогенные Субдукционные

Химический состав материковых или подземных вод, в отличие от морской воды, довольно разнообразен, однако главные компоненты распределены следующим образом: в морской воде, как уже было показано, Na > Mg > Ca; Cl > SO_4^{-2} > HCO_3^-; *в подземных водах* Ca > Na > Mg; HCO_3^- > SO_4^{-2} > Cl. Содержание в воде кислорода, CO_2, P, N и др. регулируется организмами. К главным катионам материковых вод можно отнести еще Fe, Al, K. В реках могут накапливаться Be, Zr, Cr, Pb, Ti, Mn, Ni, Si, Co, Zn, Th, Cu и др. Средняя соленость, степень минерализации (по содержанию ионов мг/л) речных вод изменяется в пределах: 50 – 200 – малая минерализация, 200 – 500 – средняя и свыше 1000 –высокая минерализация. Причем замечено, что воды, соленость которых не превышает 50 мг/л, дренируют районы с преимущественным развитием изверженных и метаморфических пород, а при солености 50 – 200 мг/л – осадочные породы. В аридных районах и загрязненных водах соленость повышается [6]. Минерализация вод, таким образом, обусловлена составом пород, распространенных в тех или иных районах, составом дождевых вод, а также составляющими извержения вулканов (вода, газы, твердая фаза), промышленными объектами и др.

Степень минерализации определяет pH и Eh вод, которые находятся в определенных соотношениях (рис. 56).

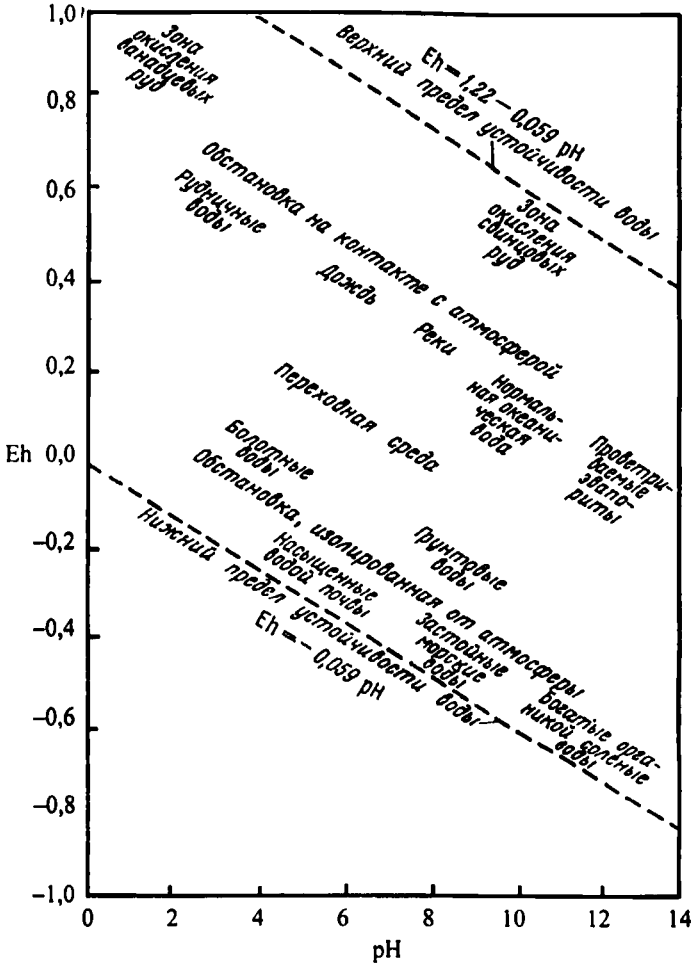


Рис. 56. Схема распределения некоторых природных обстановок по соотношению Eh и pH (А.И. Перельман)

Так, *сильно кислые воды* (pH < 3) – рудничные воды возникают локально, при отработке сульфидных и некоторых угольных месторождений, а также в районах современного вулканизма, где pH солянокислых

рек достигает 1,7. Эти воды богаты металлами и в первую очередь Al и Fe^{3+}. В таких районах встречаются сернокислые ручьи, речки, пруды и озера («купоросные»).

Кислые воды (pH ~ 3 – 6,5) появляются в ландшафтах влажного климата (гумидные зоны) с равнинным рельефом и болотами, а также в водоемах тундры, заболоченной тайги, влажных тропиках (Амазония), в горных областях в районах вечной мерзлоты (Восточная Сибирь). Воды имеют коричневый цвет крепкого чая и богаты органическим веществом. Эти системы содержат и сильный окислитель (свободный кислород), и сильный восстановитель (органические соединения), и вместе с тем такие биокосные системы устойчивы, стационарны [54].

Нейтральные, слабощелочные, пресные воды (маломинерализованные) распространены очень широко (pH ~ 6,5 – 8,5). По ионному составу это воды гидрокарбонатно-кальциевые (HCO_3^- – Ca^{2+}). В таежных и тундровых зонах кальциевые воды богаты органикой и общая минерализация их может достигать нескольких сот миллиграммов на литр. Воды кальциевого класса бедные органикой распространены во многих ландшафтах лесостепи, черноземных степей, горных стран. Эти воды пресные (минерализация 100 мг/л), кальциевые, жесткие.

Сильнощелочные (содовые) *воды* соленосного класса (Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}) распространены в сухих степях и пустынях, главным образом в озерах; pH ~ > 8,5. Воды разнообразны по ионному составу: хлоридные, сульфатные, натриевые, магниевые. Классический район их развития – западно-сибирская лесостепь (Барабинская низменность).

Биокосные системы, как уже отмечалось, принадлежат к различным уровням организации материи. К наиболее низкому уровню (по А.И. Перельману) относятся почва, илы, коры выветривания, водоносные горизонты, однородные водные массы рек, озер, морей. Более высокий уровень организации характеризует ландшафты, а также артезианские и речные бассейны, моря, океаны. И, наконец, самая сложная биокосная система – это биосфера. Однако все эти системы имеют много общих черт, так как везде присутствует вода, обусловливающая круговорот атомов и определяющая обстановку. Так, в каждой системе наблюдается окислительно-восстановительная и кислотно-щелочная вертикальная гидрогеохимическая зональность, где окислительная зона сменяется (с глубиной) восстановительной, а более кислая (или менее щелочная) верхняя зона – щелочной в нижних горизонтах. Так, Eh подземных вод изменяется от положительных (окислительных) значений в

приповерхностных водах до отрицательных (восстановительных) в глубинных водах. Также кислая среда верхних горизонтов систем сменяется с глубиной на щелочную в результате взаимодействия кислых вод с горными породами, разлагая их. Освобождающиеся при этом сильные основания (Na, K, Ca, Mg) нейтрализуют кислые воды.

Наблюдаемая вертикальная гидрогеохимическая зональность подземных вод находится, в частности, в соответствии со стадийностью окисления сульфидных руд (см. 9.2.). Последовательность окисления и, следовательно, поступление тех или иных элементов в гипергенные воды зависят от зональности первичного рудопроявления. В подземных водах рудно-ареольных зон сульфидных месторождений так же, как и в первичных ореолах, отмечается дифференциальная подвижность элементов-индикаторов и формирование вторичного *гидрогеохимического ореола* или аномалии. С целью обнаружения таких вторичных ореолов применяются *гидрогеохимические методы*, которые обычно сопровождают литохимические методы поисков рудных и нерудных полезных ископаемых.

Природа вертикальной зональности еще не вполне ясна, и существуют иные мнения. Особенно дискуссионным остается происхождение глубинных хлоридных рассолов. Одни исследователи считают их эндогенными образованиями, другие связывают накопление хлора с гипергенными процессами, третьи – с подземным испарением, гравитационной дифференциацией ионов и пр. Существует мнение, что вертикальная геохимическая зональность является планетарной закономерностью [8].

Итак, *главные моменты* темы следующие:

- 70% земной поверхности составляет Мировой океан, важной особенностью которого является его соленость, составляющая 3,5%. Абсолютная соленость значительно меняется, однако солевой состав (пропорции основных компонентов – легких элементов, Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}) остается постоянным.

- Мировой океан – биокосная система и биогенные процессы существенно влияют на формирование состава вод. Океан обменивается с атмосферой, биосферой, литосферой кислородом, CO_2, азотом, фосфором, кремнием, а также редкими элементами. В результате обменных реакций устанавливается существующее в настоящее время стационарное равновесие.

- История и эволюция океана тесно связаны с происхождением и развитием самой Земли. Можно принять модель А.П. Виноградова, согласно которой океан и материки были заложены одновременно. Гидросфера и атмосфера по этой модели возникли одновременно в результате дегазации (по типу зонного плавления) отдельных расплавленных очагов. Однако есть и другие модели.

- Океан – наше будущее, и главная задача человечества – не допустить необратимых процессов в экологической системе океана.

- Материковые или наземные воды (водоносные горизонты и поверхностные воды) – тоже биокосные системы. Химический состав их, в отличие от вод Мирового океана, разнообразен. Хотя главные компоненты те же, однако соотношения их противоположны.

- Степень минерализации, а следовательно, значения pH и Eh материковых вод резко неоднозначны и зависят от геологии района, географического положения, состава дождевой воды, близости к промышленным объектам и др.

- Все биокосные системы имеют различный уровень организации, однако у них есть и общие черты: в каждой системе наблюдается окислительно-восстановительная и кислотно-щелочная зональность.

ТЕМА 11

ГЕОХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Атмосфера – газовая, воздушная оболочка Земли имеет состав (%): азот – 75,5; кислород – 23,10; аргон – 1,28; углекислый газ – 0,04; неон – 0,0012; криптон – 0,0003; гелий – 0,00007; ксенон – 0,00004. По основному составу атмосферу можно считать азотно-кислородной. До высоты 1000 км различают следующие слои.

Тропосфера имеет мощность 8 – 10 км на полюсах и 16 – 18 км – у экватора. Это наиболее плотный нижний, граничащий с океаном и сушей слой, относительно однородный по химическому составу в результате интенсивного перемешивания воздушных масс. Здесь сосредоточено почти 80% газов, присутствует водяной пар, а также пыль – коллоидные частицы или аэрозоли космического и земного (природного) и антропогенного происхождения. Тропосфера – *биокосная система*, в которой ведущую роль «играют физико-химическая и механическая миграции, особенно круговорот воды и движение воздушных масс» [8]. На состав тропосферы оказывает влияние вулканизм, поставляющий H_2O, CO_2, а также H_2, CO, N_2, SO_2, Cl_2, H_2S, HCl, HF, $B(OH)_3$, NH_3, CH_4 и другие газы. Кроме того, сюда проникают и частично ионизируют тропосферу космические лучи.

Температура тропосферы с высотой на каждые 100 м уменьшается примерно на 0,5 °С. Верхняя часть тропосферы с постоянной температурой ≅ –55 °С называется *тропопауза*, которая определяет границу со следующим слоем.

Стратосфера простирается, примерно, до высоты 50 – 55 км, включает около 20% массы атмосферы и существенно отличается от нижнего слоя по составу. Слабая вертикальная циркуляция уменьшает турбулентное перемешивание воздуха и в стратосфере выделяется ряд слоев. На высоте 25 – 30 км от земной поверхности происходит максимальная концентрация озона в виде «*озонового слоя*», который служит экраном, поглощающим основную массу ультрафиолетовой солнечной радиации,

губительной для жизни. Озон образуется в результате воздействия ультрафиолетовых лучей на молекулы кислорода, которые приходят в возбужденное состояние и с другими (не возбужденными) молекулами кислорода образуют озон и возбужденные атомы кислорода:

$$O_2 + \underset{\text{кванты}}{h\nu} \rightarrow O_2\,(\text{возб.});\ O_2(\text{возб.}) + O_2 \rightarrow O_3 + O(\text{возб.})\ O_2 + O \rightarrow O_3$$

Содержание озона в атмосфере колеблется: летом максимум содержаний наблюдается в северном полушарии, зимой – в южном.

В озоновом слое температура повышается (0 – 10°) и остается такой до верхней границы стратосферы, которую от следующего слоя отделяет еще один слой – *стратопауза.*

Мезосфера – слой атмосферы до высоты 80 км, где температура понижается до –80 °С и увеличивается содержание атомарного кислорода. От следующей зоны ее отделяет *мезопауза* – самая холодная зона мезосферы.

Ионосфера (термосфера) распространяется до 1000 км и характеризуется резким повышением температуры, которая в верхней части ионосферы достигает тысячи градусов. В этой области происходит интенсивная ионизация (диссоциация) газов. Так, выше 150 км практически весь кислород свободный (диссоциирован) и под действием жесткого электромагнитного излучения Солнца легко ионизируется. Выше 300 км полностью диссоциирован азот, затем происходит его ионизация. Однако возникшие ионы вступают в химические реакции с нейтральными атомами и молекулами, образуются новые соединения (в частности NO), а также переход азота снова в молекулярное состояние.

В этой зоне активно протекают ядерные процессы с образованием изотопов $^{3}_{1}H$ (тритий) и радиоактивного углерода (^{14}C), которые попадают на Землю. Ионизированные частицы и нейтральные молекулы движутся с огромными скоростями, увеличивается разреженность атмосферы (столкновения атомов становятся все более редкими), однако при столкновениях кинетическая энергия возрастает настолько, что температура поднимается на сотни градусов. При соударении частицы могут преодолеть притяжение Земли и улететь (диссипировать) в мировое пространство.

Экзосфера (метасфера) – самая внешняя оболочка, состоящая из гелия и водорода, начинается с высоты 1000 км и уходит высоко в межпланетное пространство. Это область диссипации ионизированного газа, где происходит обмен между земными и космическими газами. Строение атмосферы показано на рис. 57.

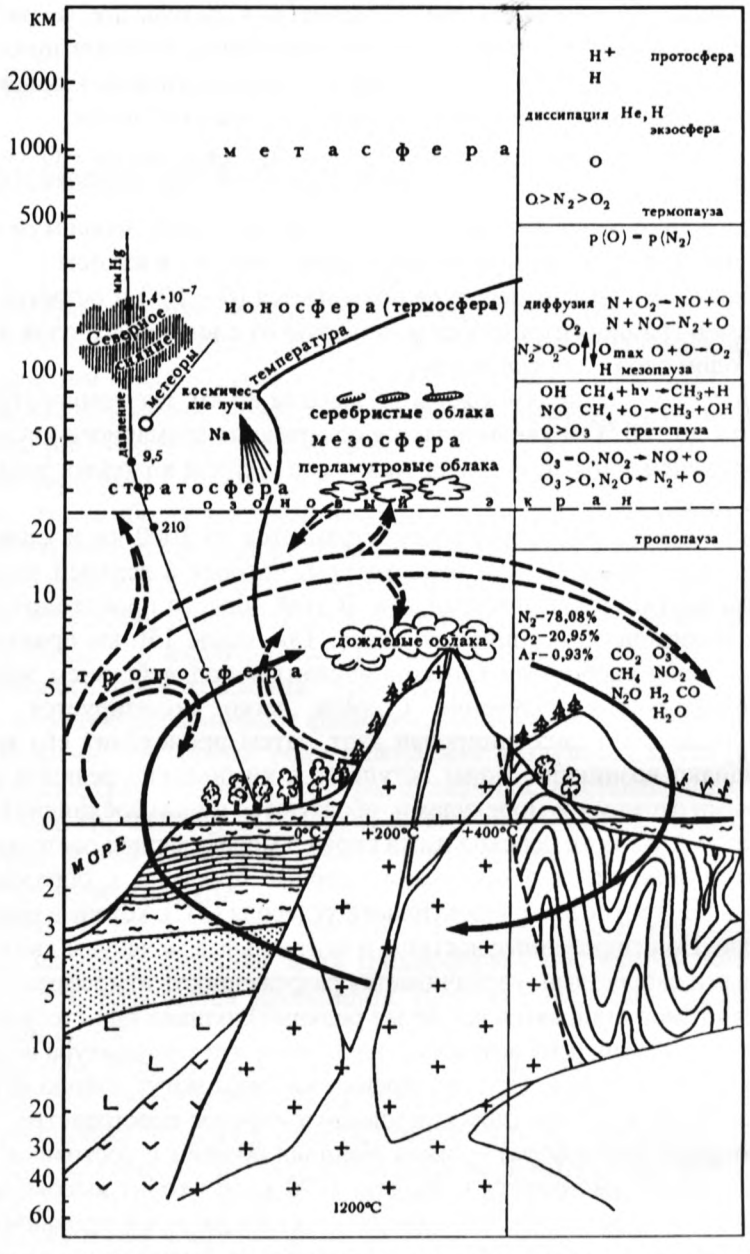


Рис. 57. Строение атмосферы. Стрелками показан круговорот воды (А.И. Перельман)

Как уже отмечалось при характеристике гидросферы, атмосфера могла возникнуть также в результате дегазации вещества мантии, которая продолжается и в настоящее время. О механизме дегазации можно судить по поведению инертных газов, и в первую очередь Ar: отношение $^{40}Ar/^{36}Ar$ в породах глубинной мантии аналогично атмосферному. Газы и пары, как считает А.П. Виноградов, имеют космическое и радиоактивное (He, Rn, Ar, Xe и др.) происхождение, так как «они были привнесены на нашу планету вместе и одновременно со всеми другими веществами, из которых формировалась наша планета». Однако первоначальный состав атмосферы был, конечно, отличен от современного. Так, свободный кислород в незначительных количествах появился в атмосфере на ранних стадиях развития Земли в результате фотосинтетического разложения воды. Предполагается, что он быстро расходовался на окисление железа, о чем свидетельствуют уникальные докембрийские отложения железных магнетит-гематитовых руд типа Верхнего Озера. С момента зарождения жизни на Земле (около 3 млрд лет назад), с появлением зеленых растений, начинается новый период в истории Земли как планеты. С появлением свободного кислорода из атмосферы и гидросферы, в результате окисления, стали исчезать CH_4, NH_3, H_2, H_2S. Процессы фотосинтеза приводят также к связыванию (и удалению) углекислоты, поглощению углерода зелеными растениями и карбонатизацией в системе атмосфера – океан.

Основным производителем кислорода является фитопланктон. Как отмечает Я. Мияки [7], «в течение всего геологического времени океан был крупнейшей кислородопроизводящей установкой». Накопление кислорода в атмосфере происходило постепенно, и только около 1,2 млрд лет назад «в атмосфере установилось содержание кислорода, соответствующее современному» [6].

Что касается азота, то, как известно, на других планетах (даже на Венере и Марсе, близких по химическому составу Земле) его почти нет, так же как и кислорода. Однако в атмосфере внешних планет с малой плотностью (Сатурна, Урана, Нептуна, Плутона) азот присутствует в виде аммиака (NH_3) и метана (NH_4). Вероятно, в первоначальной атмосфере Земли также не было свободного азота и он мог появиться в результате термального разложения и окисления аммиака. Свободный азот в атмосфере, таким образом, следует считать вторичным, так же как и все редкие (инертные) газы.

Высокое содержание в атмосфере аргона, по сравнению с другими инертными газами, связано с радиоактивным распадом ^{40}K. Весьма вероятным представляется предположение, что большая часть веществ (и элементов), находившихся в газообразном состоянии на ранней стадии развития Земли, была потеряна. Земля не могла их удержать. Таким образом, дефицит инертных газов на Земле может свидетельствовать в пользу вторичности образования атмосферы и океана в процессе дегазации.

Интересным представляет также поведение двуокиси углерода в атмосфере. Так, в абиогенный этап развития Земли установлена неорганическая и органическая природа углерода. Считается, что первичная восстановительная атмосфера Земли содержала H_2, CH_4, NH_3, H_2O, при ультрафиолетовых и других облучениях которых могли синтезироваться органические соединения (углеводы, аминокислоты, мочевина и др.). «Эпоха» же фотосинтеза началась, вероятно, не позже 2 млрд лет назад. На первых порах живые организмы использовали готовые органические вещества, а способность к фотосинтезу развилась позднее. Уже в докембрии огромные массы CO_2 были изъяты из атмосферы, что продолжалось и в дальнейшем уже при появлении зеленых растений, а затем и животных с известковым скелетом. Однако в результате вулканической деятельности в атмосферу (и гидросферу) поступало огромное количество CO_2, что приводило (и приводит) к усилению фотосинтеза, поглощению CO_2 из атмосферы и накоплению органики в осадках [8].

В атмосферу с поверхности и из недр Земли непрерывно поступают газы и газовые продукты: CO_2, H, CH_4, O, N, He, Ar, Rn, Th, H_2S, SO_4, F, Cl и др. Особенно интенсивные выделения их приурочены к крупным разломам и локальным участкам окисления руд, где формируются газовые ореолы.

Газы можно использовать как чувствительные индикаторы разломов различного возраста, скрытых рудных месторождений, а также месторождений нефти и газа, применяя *атмохимические* (*газовые*) *методы*.

Таким образом, эволюция атмосферы в геологической истории выразилась в следующем.

- Освобождение кислорода при фотохимическом разложении воды (с последующим удалением водорода во внешнее пространство).
- Накопление кислорода и поглощение CO_2 в результате фотосинтеза живыми организмами, главным образом, фитопланктоном.
- Появление свободного азота в результате окисления аммиака.

- Поступление газов, летучих соединений, и в том числе CO_2, с вулканическими извержениями.

Потери атмосферой в основном сводились к следующему:

- Кислород расходовался при окислении водорода до воды; закисного Fe^{2+} до окисного Fe^{3+}; соединений серы до сульфатов и др.

- Изымание CO_2 на образование угля, нефти и рассеяние углерода после гибели организмов.

- Образование карбонатов.

- Образование окислов азота.

- Диссипация, т.е. удаление из гравитационного поля Земли H, He и других газов.

Ощутимые изменения атмосферы (и гидросферы) связаны с антропогенными процессами с губительной для окружающей среды «хозяйственной» деятельностью человека.

В атмосферу, *во-первых*, *поступают* чуждые ей продукты: *сера* (при сжигании угля); *фтор*, *бром*, *йод* (при сжигании топлива, при производстве фосфатных удобрений из апатита); выброс огромного количества CO_2, который может вызвать «парниковый эффект» – потепление климата и локальное отравление воздуха (сожжены миллиарды тонн горючих веществ – угля, нефти, газа, которые превращены в CO_2 и сопутствующие продукты и выброшены в атмосферу); в результате ядерных испытаний в атмосферу поступают различные изотопы с периодами полураспада от секунд, минут и до тысяч лет!; минеральная пыль, ДДТ и другие вредные вещества; в результате выбросов самолетами окислов азота происходит разрушение озонового слоя и др.

Во-вторых, в то же время из атмосферы изымается следующее:

- В огромных количествах кислород, который расходуется на сжигание органического углерода (за последние 20 лет из атмосферы изъято 250 – 300 млрд тонн!).

- В промышленных целях из атмосферы извлекают азот, превращая его в аммиак и нитраты, что приводит к нарушению круговорота N_2.

Главная опасность всех изменений заключается пока в их необратимости. «Ноосфера наших дней пока еще не может их нейтрализовать» [1].

Итак, основные положения:

- Атмосфера – газовая, воздушная оболочка, имеет азотно-кислородный состав и до высоты 1000 км разделена на слои, имеющие свои особенности.

- Атмосфера (как и гидросфера), если принять гипотезу А.П. Виноградова (зонной плавки), возникла в результате дегазации вещества мантии, которое она получила из космоса при формировании планеты согласно планетоземальной гипотезе.

- Современное содержание в атмосфере кислорода и углерода, строгая сбалансированность их круговорота, оптимальные соотношения важнейших элементов при участии биологических процессов были сформированы около 50 млн лет назад. В балансе CO_2 и O_2 в атмосфере особая роль отводится Мировому океану: в обменном состоянии между атмосферой и океаном, т.е. в «дыхании» океана участвует 100 млрд т CO_2. Мировой океан называют «легкими» нашей планеты.

- Усиливающееся загрязнение атмосферы за последние 50 лет серьезно изменило ее состав. Достаточно назвать канцерогенные соединения ароматических углеводородов. Наряду с возможными средствами очистки воздушного бассейна в борьбе с загрязнением окружающей среды должны помочь *геохимические барьеры*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимия относится к ряду геологических наук, объектом ее изучения является Земля и, частично, космос. Геохимия занимается изучением истории атомов химических элементов в различных *системах* (в Земле в целом, земной коре, гидросфере, атмосфере, биосфере и пр.) и при различных процессах (магматическом, гидротермальном, метаморфическом, осадкообразовании и др.). Геохимия изучает системы и процессы на атомарном уровне.

Элементы в природе находятся в постоянном движении, *миграции*, что приводит в одних системах или участках систем к их концентрации и, как частный случай, образованию месторождений, в других – к рассеянию – образованию вторичных ореолов, изоморфизму, загрязнению окружающей среды и др. Концентрация и рассеяние – это две стороны одного процесса – процесса *миграции*, зависящего как от внутренней природы атома, так и от внешних факторов – температуры, давления, свойств воды, деятельности организмов и др.

Кроме исследования самого вещества (минералов, воды, почвы, газа) с привлечением химических, физических, геологических и собственно геохимических методов исследования, следует рассмотреть энергетические возможности. Геоэнергетические основы анализа природных процессов были заложены трудами А.Е. Ферсмана, которые не получили пока еще должного развития.

В середине XX века стал широко использоваться термодинамический анализ природных геохимических процессов. Пути выделения свободной энергии немногочисленны. Главные из них – радиоактивный распад (^{238}U, ^{40}K, ^{232}Th и др.), гравитация, сжатие, а в зоне гипергенеза – процессы разложения органических веществ, солнечное излучение. Система находится в равновесии тогда, когда энтропия стремится к максимуму, а внутренняя энергия (в частности, энергия кристаллической решетки минералов) – к минимуму. Саморегулировка процесса осуществляется по принципу тормозящего противодействия (принцип Ле Шателье). Магматические, глубинные системы и процессы более равновесны, они «стремятся» к равновесию, которое, однако, очень проблематично.

В зону же гипергенеза постоянно поступает свободная энергия, что приводит к неравновесным стационарным системам. Можно сказать, что неравновесность уменьшается с глубиной.

Наряду с понятиями «вещество» и «энергия» существует понятие «информация», или мера разнообразия системы и процесса. К информационным показателям в неживой природе можно отнести упорядоченнность структур в минералах, обратную связь (положительную, когда результат процесса усиливает этот показатель, и отрицательную, когда результат процесса ослабляет его и стабилизирует систему, определяя явление саморегулирования), структурный центр (часть, определяющая систему) и др. [53].

Информация в неживой природе, как известно, приобретает особое значение в связи с проблемой происхождения жизни на Земле [50].

Кристаллы являются высокоорганизованной косной материей, способной к массо- и энергетическим преобразованиям. Они способны хранить и передавать информацию, то есть им присущи некоторые «свойства генов»: рост, реакции на внешние раздражители, массообмен и др. Аналитические данные доказывают реальность формирования живой органической материи на «минеральной матрице». Такими матрицами-генами могли быть минералы слоистой структуры, которые, в частности, обладают высокой энергоплотностью. Можно считать, что слоистые силикаты и глинистые минералы являются более вероятными в качестве «подложек» или «матриц» жизни [73], хотя существуют и другие точки зрения.

Все системы, известные на Земле, можно разделить на *абиокосные*, *биокосные* и *техногенные*. В абиокосных происходит только механическая и физико-химическая миграция. Это магматическая, гидротермальная, метаморфическая системы, многолетнемерзлые толщи льда, отдельные минералы и др. В биокосных системах (почвах, коре выветривания, реках, Мировом океане и пр.) действуют живые организмы и неорганическое косное вещество. Здесь происходит механическая, физико-химическая и биогенная миграция. Техногенные системы – это промышленные предприятия, города со всеми коммуникациями, сельхозугодья и пр. Ведущее значение здесь имеет техногенная миграция в сочетании с механической, биогенной и физико-химической.

Абиокосные и биокосные системы действуют и развиваются по своим законам, и в то же время они связаны между собой. Осуществляется единый, по выражению А.И. Перельмана, «большой незамкнутый кру-

говорот вещества», управляемый как глубинной, так и солнечной энергией. Следовательно, существуют и единые законы, управляющие гипергенными и гипогенными процессами, на точное понимание которых и должны быть направлены геохимические исследования.

Усовершенствование традиционных и применение новых методов исследования вещества подняли геохимию на качественно новую ступень развития. В ряду геологических исследований геохимия в настоящее время занимает одно из ведущих мест.

- Геохимические данные могут быть использованы при решении не только петрогенетических, минералогических задач, при поисках полезных ископаемых и пр., но и при реконструкции геодинамических обстановок формирования различных комплексов, анализе взаимоотношений земная кора – мантия, происхождение отдельных геосфер и Земли в целом.

- Современные модели – геодинамические, магматические, геофизические – строятся с использованием геохимических данных, являющихся важным источником информации о всех геологических процессах.

- Наряду с породообразующими элементами широко применяются радиоактивные изотопы, в основном для определения абсолютного возраста пород и минералов (ядерная геохронология); радиогенные и стабильные изотопы, с помощью которых можно судить о составе источника плавления, процессах смешения магм и др. (изотопная геохимия); редкие, РЗЭ, рассеянные, позволяющие определять источник рудных элементов и растворов, прослеживать ход процессов и пр. (индикаторная геохимия).

- По полученным значениям содержания выбранных элементов строятся диаграммы: вариационные (дивариантные, тройные) при классификации пород; дискриминационные – для определения геодинамических обстановок образования магматических комплексов (базальты, гранитоиды и пр.); петрохимические генетические модули – при изучении осадочных пород и др.

- Особо актуальны в настоящее время вопросы загрязнения окружающей среды. Не раз цитировались слова В.И. Вернадского о том, что хозяйственная деятельность человека по мере развития научно-технического прогресса становится мощной геологической силой, приводящей к глобальным изменениям. Эти изменения выражаются в образовании антропогенных геохимических аномалий. Огромные массы

техногенных химических элементов и веществ (главным образом чуждых природным процессам) влияют на природную миграцию, изменяя ее. Решение геоэкологических проблем, вероятно, следует искать в *законах миграции* химических элементов, главным образом в зоне гипергенеза. Особое внимание должно быть обращено на изучение *геохимических барьеров*. Техногенные геохимические барьеры возможно создавать искусственно, локализуя таким образом как ценные элементы (искусственные месторождения), так и вредные загрязнения.

Глобальные экологические проблемы должны решаться всеми службами, проводящими научные исследования: медиками, биологами, географами, почвоведами и, конечно, геохимиками.

ЛИТЕРАТУРА

Основная (учебники)

1. *Барабанов В.Ф.* Геохимия. – Л.: Недра, 1985. – 407 с.
2. *Браунлоу А.Х.* Геохимия. – М.: Недра, 1984. – 451 с.
3. *Войткевич Г.В., Закруткин В.В.* Основы геохимии. – М.: Высшая школа, 1976. – 354 с.
4. *Гаврусевич Б.А.* Основы общей геохимии. – М.: Недра, 1968. – 324 с.
5. *Интерпретация* геохимических данных. – М.: Интермет инжиниринг, 2001. – 273 с.
6. *Мейсон Б.* Основы геохимии. – М.: Недра, 1971. – 301 с.
7. *Мияки Я.* Основы геохимии. – Л.: Недра, 1969. – 321 с.
8. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 397 с.
9. *Сауков А.А.* Геохимия. – М.: Госгеолиздат, 1950. – 343 с.
10. *Тугаринов А.И.* Общая геохимия. – М.: Атомиздат, 1973. – 278с.
11. *Щербина В.В.* Основы геохимии. – М.: Недра, 1972. – 294 с.
12. *Шварцев С.Л.* Общая гидрогеология. – М.: Недра, 1996. – 424с.
13. *Краткий* справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977. – 184 с.

Дополнительная

14. *Алексеенко В..А., Войткевич Г.В.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Недра, 1979. – 296с.
15. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 323 с.
16. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
17. *Браун Д., Массет А.* Недоступная Земля. – М.: Мир, 1984. – 246с.
18. *Булах А.Г.* Методы термодинамики в минералогии. – Л.: Недра, 1974. – 137 с.
19. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии // Избранные сочинения. АН СССР, 1954. – Т. I. – С. 5 – 392.
20. *Валяшко М.Г.* Эволюция химического состава воды океана // История Мирового океана. – М.: Наука, 1971. – С. 97 – 104.
21. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. – М.: Наука, 1968.
22. *Гинзбург А.И., Родионов Г.Г.* О глубинах образования гранитных пегматитов // Геология рудных месторождений. Т. 2. – № 1. – 1960. – С. 45 – 54.
23. *Глинка Н.Л.* Общая химия. – Л.: Химия, 1974. – 713 с.
24. *Григорьев Д.П.* Основы конституции минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1962. – 60 с.
25. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. – М., 1976.

26. *Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.Н., Натапов Л.М.* Тектоника литосферных плит территории СССР. Кн. 1. – М.: Недра, 1990. – 317 с.
27. *Зуев В.В.* Конституция и свойства минералов. – Л.: Наука, 1990. – 263 с.
28. *Иншин П.В* О механизмах дифференциации магмы. – М.: Наука, 1972. – 231 с.
29. *Историческая* геология и эволюционная география. – СПб., 2001. – 262 с. Оргкомитет МС ИГЭГ РГПУ им. А.И. Герцена.
30. *Коржинский Д.С.* Понятие о геохимической подвижности элементов. – Зап. ВМО, 1942. – Ч. 71. – № 3 – 4.
31. *Коржинский Д.П.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
32. *Кадик А А.* Отделение воды от магм в процессе их движения от поверхности Земли // I Международный геологический конгресс, 1972. – Т. I.
33. *Кононова В.А.* Якупирангит-уртитовая серия щелочных пород. – М.: Наука, 1976. – 203 с.
34. *Климишин И.А.* Астрономия наших дней: – М.: Наука, 1980. – 456 с.
35. *Клод Риффо.* Будущее – океан. – Л.: Гидрометеоиздат, 1978. – 272 с.
36. *Лебедев В.И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. – ЛГУ, 1957. – 329 с.
37. *Летувнинкас А.И.* Антропогенные и геохимические аномалии и природная среда. – Томск, 2002. – 260 с.
38. *Ляхович В В.* Акцессорные минералы горных пород. – М.: Недра, 1979. – 291 с.
39. *Маракушев А.А., Фельдман В.И., Феногенов А.Н.* Систематика метаморфических пород по фациям и количественному минеральному составу. – Бюлл. МОИП, отд. геол., 1987. – Т. 62. – Вып. 1. – С. 3 – 15.
40. *Маракушев А.А.* Петрогенезис и рудообразование. – М.: Наука, 1979. – 254 с.
41. *Маракушев А.А.* Периодическая система экстремальных состояний химических элементов. – М.: Наука, 1987. – 199 с.
42. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. – М.: Недра, 1974.
43. *Методы* минералогических исследований. – М.: Недра, 1985. – 472 с.
44. *Мейсон Б., Мелсон У.* Лунные породы. М.: изд. Мир, 1973. – 157 с.
45. *Муратов М В.* Проблема происхождения первичных и вторичных океанических впадин // История мирового океана. – М.: Наука, 1971. – С. 11 – 30.
46. *Метаморфизм и тектоника.* – М.: Интермет инжиниринг, 2001. – 202 с.
47. *Макагон В.М., Шмакин Б.М.* Геохимия главных формаций гранитных пегматитов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 194 с.
48. *Овчинников Л.Н.* Образование рудных месторождений. – М.: Недра, 1988. – 252 с.
49. *Овчинников Л.Н.* Прикладная геохимия. – М.: Недра, 1990. – 245с.
50. *Опарин А.И.* Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. – М.: Наука, 1968. – 173 с.

51. *Перельман А.И.* Химический состав Земли. – М.: Знание, 1975. – 61 с.
52. *Перельман А.И.* Биокосные системы Земли. – М.: Наука, 1977.
53. *Перельман А.И* Изучая геохимию (о методологии науки). – М.: Наука, 1987. – 149 с.
54. *Перельман А.И* Геохимия ландшафта. – М.: Высшая школа, 1975. – 333 с.
55. *Пущаровский Ю М., Меланхолина Е.Н., Моссаковский А А. и др.* Глубинная тектоника Земли: строение, структурная асимметрия, геодинамика геосфер // ДАН. – 1999. – Т. 366. – № 1. – С. 88 – 92.
56. *Ранкама К.* Изотопы в геологии. – М.: ИЛ, 1956. – 464 с.
57. *Ронов А.Б , Ярошевский А А* Новая модель химического строения земной коры // Геохимия. – 1976. – № 12. – С. 1763 – 1796.
58. *Родыгин А.И.* Динамометаморфические горные породы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. – 355 с.
59. *Родыгина В.Г.* Шлиховые поиски и минералогия россыпей. – Томск: ТГУ, 1999. – 374 с.
60. *Синяков В.И.* Общие рудогенетические модели эндогенных месторождений. – Новосибирск: Наука, 1986. – 232 с.
61. *Солнечная система* / Под ред. В.И. Морозова. – М.: Мир, 1978. – 199 с.
62. *Современные* физические методы в геохимии. – Л.: ЛГУ, 1990. – 379 с.
63. *Таусон Л.В.* Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М., 1977.
64. *Таусон Л В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах. – М.: АН СССР, 1969. – 230 с.
65. *Ферсман А.Е.* Пегматиты. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 639с.
66. *Ферсман А.Е.* Геохимия. – Т. I-V. – Изд. М., ОНТИ, Л., ТНТИХЛ, 1934 – 1939.
67. *Фации* метаморфизма. – М.: Недра, 1970. – 417 с.
68. *Хаин В.Е.* Место процессов океанообразования в тектонической эволюции Земли // История Мирового океана. – М.: Наука, 1971. – С. 31 – 45.
69. *Шабынин Л И* Формация магнезиальных скарнов. – М.: Наука, 1973. – 214 с.
70. *Шипулин Ф.К.* Магматизм и эндогенное рудообразование. – М.: Наука, 1975. – С. 11 – 53.
71. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 367 с.
72. *Яхонтова Л.К., Грудев А.П.* Зона гипергенеза рудных месторождений. – М.: МГУ, 1978. – 223 с.
73. *Яхонтова Л.К., Зверева В.П.* Основы минералогии гипергенеза. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 331 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ....3
ВВЕДЕНИЕ....5
Тема 1. **Из истории геохимии**....11
Тема 2. **Строение атома**....18
2.1. Строение ядра....18
2.2. Строение электронной оболочки....21
Тема 3. **Геохимическая классификация химических элементов**....27
Тема 4. **Распространенность химических элементов (кларки)**....35
4.1. Закономерности распространения элементов в земной коре....35
4.2. О происхождении элементов....38
4.3. Распределение химических элементов в Земле....41
4.4. Звезды....43
4.5. Планеты....48
4.6. Метеориты....53
Тема 5. **Изотопы**....58
5.1. Изотопы....58
5.2. Радиоактивность....60
5.3. Методы абсолютной (ядерной) геохронологии....62
5.4. Стабильные изотопы в геологии....71
Тема 6. **Основы кристаллохимии**....83
6.1. Радиусы атомов и ионов....84
6.2. Потенциал ионизации....88
6.3. Электроотрицательность....90
6.4. Химическая связь....91
6.5. Координационное число....98
6.6. Поляризация....99
6.7. Энергия кристаллической решетки....102
6.8. Остовно-электронная модель....107
6.9. Изоморфизм (равноформенность)....111

Тема 7. **Миграция химических элементов** 121
7.1. Внутренние факторы миграции 123
7.2. Внешние факторы миграции 127
7.2.1. Вода как среда миграции 127
7.2.2. Кислотность – щелочность среды (pH) 129
7.2.3. Окисление и восстановление (Eh) 135
7.2.4. Температура и давление 139

Тема 8. **Геохимия процессов** 142
8.1. Геохимия магматического процесса 144
8.1.1. Кристаллизационная дифференциация 147
8.1.2. Изоморфизм и рудообразование в породах протокристаллизации 154
8.1.3. Классификация магматических пород 160
8.1.4. Некоторые геохимические особенности гранитоидов 162
8.1.5. Щелочные горные породы 167
8.1.6. Магматические породы и геодинамическая обстановка 171
8.2. Геохимия пегматитового процесса 174
8.3. Геохимия гидротермального процесса 190
8.4. Геохимия метасоматического процесса 204
8.5. Геохимия метаморфического процесса 209

Тема 9. **Геохимия зоны гипергенеза** 223
9.1. Гипергенез горных пород 223
9.2. Окисление сульфидных руд (локальная кора выветривания) 232
9.3. Биогенная миграция. Биогеохимия и органическая геохимия 237
9.4. Геохимические барьеры 244
9.5. Ноосфера 252
9.6. Осадкообразование 254

Тема 10. **Геохимия гидросферы** 262

Тема 11. **Геохимия атмосферы** 276

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 283

ЛИТЕРАТУРА 283

Вера Георгиевна Родыгина

КУРС ГЕОХИМИИ

Учебник для вузов

Редактор *Н.И. Шидловская*
Верстка *Д.В. Фортес*

К-ОКП ОК-005-93, код продукции 953240

Изд. лиц. ИД № 04000 от 12.02.2001. Подписано к печати 27.11.2005.
Формат 60 × 84 $^{1}/_{16}$. Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Times».
Усл. п. л. 16,97. Уч.-изд. л. 19,01. Тираж 200 экз. Заказ № 47.

ООО «Издательство научно-технической литературы»
634050, Томск, пр. Ленина, 34а, тел. (382-2) 53-33-35

Отпечатано в типографии ЗАО «М-Принт», г. Томск, ул. Пролетарская, 38/1
Переплет ОАО «Издательство Асиновское», г. Асино, ул. Проектная, 24