

Н.К. Чертко

ГЕОХИМИЯ

Учебное пособие

для студентов геологических специальностей вузов

Минск

Издательский центр БГУ

2008

УДК 550.4 (075.8)
ББК 26. 30 я 73
Ч-50

Рецензенты:
кафедра географии Беларуси
Брестского государственного университета им. А. С. Пушкина
(зав. кафедрой профессор *Е. Н. Мешечко*);
доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик А. А. Махнач

Чертко Н.К.

Ч-50 Геохимия: учеб. пособие / Н. К. Чертко. Мн.: БГУ, 2008. – 170 с.
ISBN 978-985-485-

В учебном пособии рассматриваются закономерности миграции, концентрации и рассеивания химических элементов на Земле; геохимические факторы, процессы и условия формирования месторождений полезных ископаемых.

Для студентов высших учебных заведений геологических специальностей.

ISBN

УДК 540.4 (075.8)
ББК 26. 30 я 73

© Чертко Н.К., 2008
© БГУ , 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Важное значение в изучении закономерностей миграции химических элементов в геосферах Земли, природных и геохимических условий, которые приводят к концентрации их на геохимических барьерах (в геологическом времени на них обычно формируются некоторые месторождения полезных ископаемых), наддается курсу «Геохимия». Он читается студентам геологических специальностей университетов на четвертом курсе.

Основное внимание в данном учебном пособии уделено двум глобальным вопросам. Вначале детально рассматривается влияние внешних и внутренних факторов на миграцию химических элементов, затем проявление их влияния в геосферах Земли (геохимия литосферы, геохимия гидросферы, геохимия биосферы и геохимия атмосферы). Практические аспекты геохимии, а также геохимии и экологии химических элементов изданы автором (в соавторстве) в виде справочного пособия «Геохимия и экология химических элементов» (Минск, 2008).

Для успешного освоения программы при изучении курса «Геохимия» студент должен усвоить научную терминологию, а также обратить внимание на условия и процессы, которые приводят в движение атомы и молекулы. Необходимо уяснить конечный результат миграции – особенности концентрации химических элементов или их сочетаний, их роль в формировании месторождений различного генезиса. Полученные знания значительно облегчат практическое применение геохимических методов поисков полезных ископаемых.

Геолог в полевых условиях решает следующие основные задачи. Проводит геохимическое обследование территории в целях выявления геохимических, минералогических и петрографических особенностей. По составленным геохимическим картам устанавливаются ареалы концентрации отдельных химических элементов и определяется наличие месторождений полезных ископаемых. Геохимически некоторые элементы тесно связаны друг с другом и концентрируются совместно, например, полиметаллические руды. Существуют также элементы-индикаторы, или «наводчики» на залежи сырья: почвенный воздух обычно обогащен метаном над нефтяными и газовыми залежами.

При подготовке учебного пособия к изданию техническую помощь оказал А. А. Карпиченко, за что автор приносит ему искреннюю благодарность.

ВВЕДЕНИЕ

История миграции атомов на Земле и в космосе вызывает величайший интерес в XXI столетии. Перед естественнонаучными школами стоят немаловажные задачи в этой области. В настоящее время внедряются новые приборы, разрабатываются методы исследований микромира в целях реконструкции прошлой жизни природы и прогнозирования состояния микро- и макросистем при изменении условий и процессов. Атомы химических элементов создают невероятное множество соединений в гармоничной системе мироздания, в котором мы находим все, что необходимо живым организмам и человеку.

Среди разнообразных соединений природы геолог должен находить в концентрированном виде все химические элементы, имеющие широкое практическое применение в народном хозяйстве. Для этого необходимо знать природные и техногенные факторы и условия, геохимические процессы, которые приводят к концентрации, миграции и рассеянию химических элементов, а это возможно лишь при реализации теоретических проблем и практических задач такого научного направления, как геохимия.

Данное научное направление создано на базе знаний, систематизированных химией, и практических запросов геологии для поисков месторождений полезных ископаемых. Геохимия связана с десятками естественных дисциплин, которые обогащаются путем взаимного использования информации. Наиболее тесная связь существует между геохимией, минералогией и петрографией, поскольку в этих курсах в этих курсах ведущее место занимает изучение химического состава минералов и горных пород. Термин «геохимия» впервые употребил в 1838 г. швейцарский химик Х. Шёнбейн относительно содержания химических элементов на Земле.

В разные годы ученые каждый по-своему понимали и решали задачи геохимии. Напримар, Ф. Кларк в своей работе «Данные геохимии» (1924) определил предмет геохимии следующим образом: «Каждую породу ... можно рассматривать как химическую систему, в которой под действием различных агентов могут происходить химические изменения. Каждое такое изменение означает нарушение равновесия с образованием в конце концов новой системы, которая, находясь в новых условиях, будет в свою очередь стабильной. Исследование этих изменений является предметом геохимии. 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 (1954) считал, что основной задачей геохимии является количественное определение состава Земли и ее частей, установление законов, которые контролируют распределение определенных элементов.

В. И. Вернадский в «Очерках геохимии» (1954) писал: «Геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетические на нашей планете соотношения».

По мысли А. Е. Ферсмана (1956), «геохимия изучает историю химических элементов-атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических физико-химических условиях природы».

В современном учебнике А. И. Перельмана «Геохимия» (1989) дано определение дисциплины: «Геохимия изучает историю атомов Земли и других планет земной группы».

Подводя итоги определения научного направления геохимии можно сказать: *геохимия изучает миграцию, концентрацию и рассеяние химических элементов в геологических структурах под влиянием факторов и процессов при различных термодинамических физико-химических условиях.*

Миграцию химических элементов изучают по проявлению биологического и геологического круговоротов, геохимическим циклам. Температура, давление, концентрация, климат, орография влияют на особенности перемещения химических элементов, а геохимические процессы приводят к их концентрации или рассеянию.

Термин «геохимический цикл» был введен А. Е. Ферсманом (1922) и изменен В. И. Вернадским (1926). Он означал совокупность процессов, в котором элемент после целого ряда миграций возвращается в старое состояние и соединения, чтобы снова начать процесс. Одни круговые процессы протекают в пределах одной геосферы, другие связаны с миграцией вещества в различных оболочках и разных термодинамических условиях. Однако цикл не всегда замыкается и поэтому часть атомов не возвращается в исходные состояния.

Следует вспомнить предложение А. Е. Ферсмана о выделении *геохимических систем* – такого природного сочетания элементов, которые вызываются основными геотектоническими циклами земной коры или климатическим режимом определенных широтных зон.

Исходя из определений геохимии, можно сформулировать следующие теоретические и практические вопросы, рассматриваемые данным научным направлением.

Прежде всего, необходимо представлять происхождение химических элементов во Вселенной. Широкое использование изотопов в геологии привело к развитию нового направления – *изотопной геохимии*. Изучение закономерностей в химическом составе Вселенной, Земли и ее геосферах позволяет оценивать и прогнозировать различные геологические, геохимические и экологические ситуации. Для оценки результатов миграции элементов широко используется *кларк* – среднее содержание химических элементов в земной коре (термин введен А. Е. Ферсманом в честь Ф. Кларка, который впервые рассчитал средние величины для пород земной коры).

Для того чтобы представить поведение элементов, геохимия изучает связь строения атомов с их свойствами и геохимической классификацией при учете воздействия факторов и процессов.

В геосферах Земли изменяется соотношение между термодинамическими показателями (T – температура, P – давление, C – концентрация), поэтому на миграцию и концентрацию элементов влияют различные геохимические процессы, которые в обобщенной форме выделены в зонах действия магматизма, метасоматоза, метаморфизма, гидротерм и гипергенеза.

Зона гипергенеза изучена лучше, поэтому самостоятельно рассматривается геохимия гидросферы, осадкообразования, глин, газовой оболочки, биосферы.

В геологии важны практические аспекты геохимии, которые рассматриваются в отдельном издании (Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко, 2008). Это аналитические методы геохимии, особенности их применения, оценка их производительности и точности. Для поисков месторождений полезных ископаемых применяют геохимические методы. Проводится геохимическое картографирование и районирование как завершающая фаза исследований. На основе общих представлений в области геохимии необходимы обязательное изучение частных региональных вопросов (геохимия Беларуси), анализ условий миграции, концентрации и индикации каждого элемента, их экологии.

Методология, предмет и задачи геохимии. Геохимия является необходимым направлением в цикле геолого-минералогических наук и тесно связана с минералогией и петрографией. Методология геохимии базируется на общих законах диалектики и, в частности, на изучении закономерностей миграции химических элементов в геологиче-

ских системах. Предметом изучения геохимии являются атомы химических элементов Земли и космоса, их распределение и миграция в магматических, метаморфических и гипергенных системах под воздействием физико-химических процессов.

Научные задачи геохимии:

1. Изучение форм нахождения элементов, их миграции и концентрации в геосферах Земли и космоса.
2. Выявление законов и закономерностей распространения и концентрации химических элементов в геологических системах.
3. Термодинамика и геохимия магматических, метаморфических и гипергенных процессов.
4. Разработка эффективных геохимических методов поисков полезных ископаемых, элементов-индикаторов генезиса горных пород и месторождений полезных ископаемых.
5. Региональная геохимия.
6. Геохимия изотопов и их применение в геологических исследованиях.

Практические задачи геохимии:

1. Использование методов геохимии для поисков полезных ископаемых.
2. Применение геохимической информации об элементах для индикации некоторых процессов, генезиса пород и минералов.
3. Решение экологических проблем, выявление техногенных геохимических аномалий.

История геохимии, ее состояние и пути развития. До появления в печати термина «геохимия» (Х. Шёнбейн, 1838) ее корни уходят во времена средневековья. Алхимики и их последователи в Европе пытались познать химический состав природных тел (Т. Парацельс, 1541; Г. Агрикола, 1555). Английский врач и химик Р. Бойль (1691) интересовался химией океана и атмосферы. В 1676 г. Х. Гюйгенс высказал идею о единстве химического состава космоса. Э. Галлею (1742) принадлежит первая попытка определения возраста океана по накоплению в нем солей, приносимых реками с поверхности суши. В 1757 г. русский ученый М. В. Ломоносов опубликовал «Слово о рождении металлов от трясения Земли». Он пытался химическими процессами объяснить происхождение горных пород и минералов, рудных жил, высказал мысль о последовательности выделения минералов. Указания на тесную связь минералогии с химией встречаются в работе шведского химика Я. Берцелиуса «Минералогия есть химия земной коры» (цит. по В. В. Щербина, 1972).

Дж. Пристли и А. Лавуазье в середине XVIII в. установили химический состав воздуха, В конце этого столетия Г. Дэви исследовал газы рудничные и вулканов. В 1802 г. В. Говардом в Англии и в 1804 г. Т. Е. Ловицем в России были выполнены первые химические анализы метеоритов. Они обнаружили их минералогическое отличие от горных пород Земли, хотя по химическим элементам отличий не отмечено.

Горный деятель и технолог академик И. Ф. Германн (1789) описал технологию отдельных химических элементов, основанную на изучении химических и физических свойств элементов и их нахождении в природе. В 1815 г. английский минеролог В. Филлипс сделал попытку выяснить средний химический состав земной коры, правильно определил порядок распространения десяти ведущих, указал преобладание O, Si, Al, Fe, а в живых организмах – O, H, C, N.

Польский химик и врач А. Снядецкий в 1804 г. высказал мысль о закономерном круговороте всех химических элементов земной коры. Немецкий ученый К. Бишоф в 1847 г. в монографии по химической и физической геологии доказал значение воды в химических процессах Земли, описал историю многих элементов и их круговорота. Французский геолог Ж. Б. Эли-де-Бомон в XIX в. связал историю химических элементов с магматическими и вулканическими процессами; ввел понятие о вулканических эманациях; развил идеи о связи элементов с геологическими процессами; впервые выяснил концентрацию элементов в породах; нарисовал картину химической эволюции Земли.

В 1838 г. Х. Шёнбейн писал: «Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь *геохимию*, прежде чем может идти речь о настоящей геологической науке, которая, ясно, должна обращать внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их происхождение, по крайней мере, столько же, сколько и на относительную древность этих образований и в них погребенных остатков допотопных растений и животных» (цит. по Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин, 1976).

И. Брейтгаупт (1849) выяснил закономерности ассоциации минералов в месторождениях, назвал их парагенными. Понятие о *парагенезе* минералов и химических элементов прочно вошло в геологическую науку и геохимию.

Фундамент для возникновения геохимии подготовили открытия двух выдающихся ученых во второй половине XIX в.: открытие в 1859 г. Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом *спектрального анализа* и в 1869 г. Д. И. Менделеевым *периодического закона химических элементов*. В это же время утвердилась атомно-молекулярная теория в физике и

химии. Спектральный анализ, который и в настоящее время является ведущим методом, резко увеличил возможности познания химического состава Земли и космоса, включая редкие и рассеянные элементы. Периодический закон химических элементов, сформулированный русским ученым Д. И. Менделеевым, отразил естественную классификацию элементов и стал ключом к расшифровке строения атома, основой геохимии. Д. И. Менделеев занимался также исследованиями *изоморфизма*, химией силикатных минералов, вопросами генезиса нефти.

В конце XIX в. Я. Г. Вант-Гофф установил закономерности сложных солевых равновесий в период образования соляных месторождений. В 1873–1876 г. экспедиция на судне «Челленджер» собрала пробы морских грунтов и воды в Мировом океане, что позволило определить средний химический состав гидросферы, установить постоянство соотношений главных компонентов морской воды на всех географических широтах.

Первая сводная таблица среднего химического состава земной коры была издана Ф. Кларком в 1889 г. Капитальная сводка по геохимии «Data of Geochemistry» вышла в 1908 г. В ней суммированы результаты работ всех исследователей по составу горных пород, почв, вод, приведен баланс основных элементов в коре выветривания. В 1924 г. совместно с геологом Г. Вашингтоном он публикует последнюю уточненную таблицу средних величин распространения элементов в верхнем 16-километровом слое Земли. Эти величины мало изменились и используются в настоящее время. До этого геологи и химики скептически относились к возможности применения принципов и методов физики и химии к минералам.

В 1900 г. периодическая система Д. И. Менделеева была заполнена, за исключением некоторых редких элементов Eu, Lu, Hf, Re. Крупным вкладом явилось открытие Мозли (1914) корреляции между рентгеновскими спектрами и атомными номерами элементов.

К этому времени выросла новая геохимическая школа в Норвегии, возглавляемая Дж. Х. Фоггом и В. Брэггером. Она получила мировую известность, благодаря работам В. М. Гольдшмидта. Его докторская диссертация «Контактный метаморфизм в районе Христиании» стала основополагающей в геохимии. При анализе минеральных превращений в зоне контактного метаморфизма он использовал правило фаз, сформулированное Б. Розенбумом, и показал, что эти изменения можно интерпретировать с позиций принципов химических равновесий. Им были заложены основы экспериментальной геохимии.

Открытие М. Лауэ в 1912 г., заключающееся в том, что правильное расположение атомов в кристаллах приводит к служению кристаллов в качестве дифракционных решеток для рентгеновских лучей, позволяло определять атомную структуру твердых веществ, т. е. в твердых фазах.

На рубеже XIX–XX вв. возникает геохимическое направление в России. Его развитие связано с именем В. И. Вернадского (1863–1945). Согласно его точке зрения представление о геохимии как науке возникло на фоне новой атомистики, физики и химии в тесной связи с минералогией. Работы В. И. Вернадского охватывают практически все разделы геохимии, освещают важную роль живого вещества в миграции элементов и термодинамику процессов. С его представлениями в области геохимии связано начало дифференциации науки – создание радиогеологии, ядерной геологии, биогеохимии.

Многочисленные работы А. Е. Ферсмана (1883–1945), обобщенные в фундаментальном четырехтомном труде «Геохимия», посвящены изучению миграции химических элементов в зависимости от строения их атомов и физико-химических свойств. Он определил факторы миграции элементов, дал классификации геохимических процессов, выявил последовательность выделения минералов из растворов и расплавов при понижении температуры в зависимости от величины энергии кристаллической решетки, основал геохимические методы поисков полезных ископаемых, подготовил обширный круг своих учеников-геохимиков: В. В. Щербину, А. А. Саукова, К. Власова, Б. А. Гаврусевича, М. Н. Иванишина.

Основоположниками современной геохимии являются Ф. Кларк, В. М. Гольдшмидт, В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман. В изучение химических процессов на Земле в XX в. большой вклад внесли русские ученые Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (автор химического направления в петрографии), А. П. Виноградов (работы по биогеохимии, редким и рассеянными элементами), Д. С. Коржинский (разработка теории метасоматоза, изучение факторов минеральных равновесий), К. А. Власов (геохимия десилицированных пегматитов и редких рассеянных химических элементов), В. И. Лебедев (изоморфизм, геохимия силикатов), А. А. Сауков (геохимические поиски месторождений), В. С. Соболев (энергия решетки, петрологическая геохимия, физико-химическая интерпретация изоморфизма), А. Ф. Капустинский (второй принцип кристаллохимии), В. В. Щербина (миграция элементов и процессы минералообразования), Л. В. Пустовалов (осадочные геохимические фации), Н. М. Страхов (общая теория литогенеза), А. Н. Заварицкий

(петрохимия) А. И. Тугаринов (изотопная геохимия, металлогенические провинции), А. Г. Бетехтин (рудные месторождения гидротермального генезиса), В. А. Жариков (термодинамика геохимических процессов), Г. В. Войткевич (радиоактивная модель Земли, трансурановые химические элементы), Д. П. Малюга и В. А. Алексеенко (методы поисков месторождений различных полезных ископаемых). Геохимии зоны гипергенеза, почв и ландшафтов посвящены работы Б. Б. Польшова, В. А. Ковды, В. Б. Сочавы, А.И. Перельмана, М. А. Глазовской, Н. С. Касимова, В. А. Снытко, Ю. М. Семенова, Г. Б. Паулюквичуса, В. В. Добровольского, Е. Г. Нечаевой, О. П. Добродеева, С. Л. Шварцева, Н. Ф. Глазовского, Ю. Е. Саэт и др.

Из зарубежных ученых весомый вклад в развитие геохимии внесли Н. Боуэн (равновесия многокомпонентных силикатных систем), Э. Ингерсон (эксперименты, геологические термометры, геохимия радиоактивных изотопов), Б. Мейсон (исследования метеоритов), Р. Гаррелс (термодинамические расчеты геохимических процессов), П. Бартон (геохимия рудообразующих процессов на основе физико-химических констант) и др.

Таким образом, разрозненная информация по химическому составу Земли послужила основой формирования геохимии – нового научного направления.

Геохимическая школа Беларуси. В истории развития геохимии в Беларуси, по обобщениям В. А. Кузнецова (1978), выделяются четыре периода, различающиеся научными направлениями. Первый период – становления геохимии как науки – относится к 1953–1956 гг. (с момента организации и работы кафедры геохимии и полезных ископаемых в БГУ под руководством академика К. И. Лукашева. Второй период (1957–1962 гг.) связан с организацией геохимических исследований в Академии наук Беларуси. В 1957 г. была создана лаборатория геохимических проблем. В третий период (1963–1970 гг.) были развернуты широкомасштабные исследования по геохимии с подключением ряда других организаций (БелНИГРИ, Институт почвоведения и др.). Четвертый этап новейших геохимических исследований начинается с 1971 г. Возросла роль глубинных геохимических исследований. Далее приводятся важнейшие их направления.

Отдельные сведения по геохимии кристаллических пород на базе выступа их фундамента у д. Глушковичи Лельчицкого района появились до 1945 г. С 1953 г. началось детальное комплексное исследование геохимии кристаллического фундамента, осадочного чехла и зоны гипергенеза.

Лаборатория литологии и геохимии под руководством академика А. С. Махнача изучала вещественный состав платформенного чехла и кор выветривания, геохимию месторождений полезных ископаемых, палеогеохимическое ландшафтное районирование и эколого-геохимическое картографирование Беларуси. В. Е. Бордон обобщил исследования по геохимии кристаллического фундамента и осадочного чехла.

Под руководством геохимиков К. И. Лукашева, Г. В. Богомолова, В. А. Кузнецова, В. Е. Бордона, В. К. Лукашева, В. А. Ковалева и М. П. Оношко исследовались эволюция геохимической среды лито- и педогенеза в голоцене и ее роль в формировании геоэкологических условий; геохимические процессы перераспределения радионуклидов; геохимия зоны гипергенеза, биосферы, озерно-болотного литогенеза, геохимические методы поиска полезных ископаемых; искусственные сорбенты; геохимия отдельных элементов.

В лаборатории гидрогеологии под руководством А. В. Кудельского, М. Ф. Козлова проведены исследования по геохимии и подземных вод и рассолов, минеральных вод, радиационного состояния гидросферы, составлены первые гидрогеохимические карты.

Лаборатория литогидрогеохимии, организованная в 1991 г., под руководством А. А. Махнача исследует геохимию системы «порода–вода» в процессах формирования осадочных пород и полезных ископаемых; геохимию подземных рассолов и стабильных изотопов; радиоуглеродный мониторинг окружающей среды республики.

Геохимические анализы выполняются в лаборатории физико-химического анализа под руководством В. А. Кузнецова и В. П. Самодурова.

Геохимические исследования зоны гипергенеза проводятся в БГУ на кафедрах динамической геологии (О. В. Лукашев), почвоведения и геологии (Н. К. Чертко), в Гомельском государственном университете имени Ф. Скорины на кафедре геологии и разведки полезных ископаемых (В. В. Коцур).

1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. Эволюция звезд

Современный научный взгляд на эволюцию звезд обобщен Б. С.Ишхановым, И. М. Капитоновым, И. А.Тутынь (1999). В настоящее время общепризнанной считается точка зрения, что элементы Солнечной системы образовались в ходе звездной эволюции (наша галактика – Млечный Путь – насчитывает около 200 млрд звезд). Хотя Вселенная образовалась приблизительно 15 млрд лет тому назад, но и в современную эпоху рождаются звезды. Они конденсируются под действием гравитационных сил из гигантских газовых молекулярных облаков, первичное вещество которых состоит преимущественно из ядер водорода с небольшой примесью ядер гелия. Последние образовались в результате первичного нуклеосинтеза (синтеза ядер) в дозвездную эпоху. Большая туманность Орион – пример такого облака. Звезды образуются из отдельных неоднородностей в компактных зонах облаков. Сжатие их начинается с коллапса внутренней части, т. е. со свободного падения вещества в центре зоны. Гравитационные силы сближают атомы в меньшие и более плотные сгустки.

«Падая» на центр притяжения, молекулы приобретают энергию и при их взаимодействии (столкновении) разрушаются на отдельные атомы. Гравитационное сжатие увеличивает температуру сгустка. Когда соответствующая энергия превосходит энергию активизации атома водорода, в результате столкновений начинают возбуждаться его атомы. Постепенно область коллапса перемещается к периферии, охватывая всю зону. Начинается процесс звездообразования. Переходя в основное состояние, атомы водорода начинают излучать свет с характерными для него спектральными линиями. Объект становится светящимся. Дальнейшее сжатие вещества повышает температуру и оно переходит в ионизированное состояние. Излучение увеличивается на несколько порядков. Образовавшийся сгусток в центре коллапсирующего облака называют *протозвездой*. Падающий на поверхность протозвезды газ (это явление носит название аккреции) образует ударный фронт, что приводит к разогреву газа до 10^6 °С. Затем газ в результате излучения быстро охлаждается до 10^4 °С, образуя последовательные слои вещества протозвезды. Когда масса вещества звезды в результате аккреции достигает 0,1 массы Солнца, температура в центре звезды достигает 10^5 °С, и в жизни звезды

начинается новый этап реакции термоядерного синтеза. При такой температуре протекает реакция слияния дейтерия ($D = {}^2\text{H}$): ${}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + n + Q$ (3,26 МэВ). Горящий дейтерий перемещается к периферии, разогревает внешнюю непрозрачную оболочку протозвезды, что приводит к ее увеличению. Лишняя масса удаляется «звездным ветром». Обнажается плотная светящаяся часть – звезда.

Сжатие звезды за счет гравитационных сил повышает ее температуру в центре до 10–15 млн °С и создает условия для начала ядерной реакции горения водорода. Выделяемое тепло создает давление, противодействующее сжатию. Звезда приобретает стабильные размеры и светимость. Если масса ее близка к массе Солнца, то жизнь звезды продолжается миллиарды лет, пока идет горение водорода. Это самая длительная стадия в эволюции звезды. Когда запасы водорода истощаются, образовавшийся гелий формирует гелиевое ядро, которое нагревается сильнее водородного. Горение гелия приводит к образованию ядер углерода, который продолжает гореть при более высокой температуре. По мере горения элементов с большим порядковым номером температура и давление в центре звезды увеличиваются с возрастающей скоростью. При массе звезды, равной 25 массам Солнца, реакция горения водорода продолжается несколько миллионов лет, гелия – в 10 раз быстрее, кислорода – примерно 6 месяцев, кремния – сутки. На завершающем этапе горения кремния образуются ядра железа – конечный этап термоядерного синтеза и жизни звезды (рис. 1).

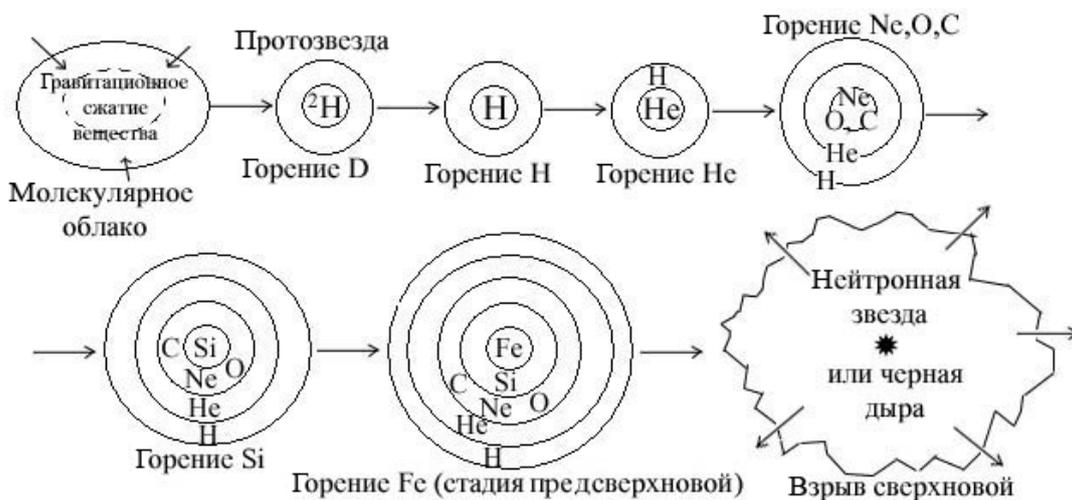


Рис. 1. Основные этапы эволюции массивной звезды ($M > 25 M_{\odot}$)

Масса звезды определяет величину гравитационных сил сжатия, что определяет максимально достижимую температуру и плотность в

центре звезды. Поэтому полная последовательность ядерных реакций синтеза возможна лишь в массивных звездах (табл. 1).

Таблица 1

Теоретические расчеты возможных ядерных реакций в звездах различной массы

Масса, M_{\odot}^1	Возможные ядерные реакции
0,08	Нет
0,3	Горение H
0,7	Горение H, He
5,0	Горение H, He, C
25,0	Все реакции синтеза с выделением энергии

Примечание 1: M_{\odot} – единица измерения массы звезд, соответствующая массе Солнца

Запасов водорода на Солнце при современном темпе его горения могло бы хватить на 100 млрд лет. Однако водород сгорает только в центре Солнца, где его запасов достаточно на 5 млрд лет, после чего оно превратится в красный гигант с возрастанием радиуса в 200 раз. Его внешняя оболочка приблизится к Земле.

При взрыве сверхновой температура резко повышается. Во внешних слоях звезды, где происходят ядерные реакции (взрывной нуклеосинтез), образующиеся потоки нейтронов приводят к появлению химических элементов в области массовых чисел более 60. Химические элементы рассеиваются в окружающее пространство. За последние 1000 лет в нашей Галактике было замечено три вспышки сверхновых.

Самое грандиозное по мощности явление в природе – это слияние двойных нейтронных звезд (в диаметре несколько километров) с образованием огненного шара, напоминающего свечение при взрыве атомной бомбы с испусканием гамма-всплесков.

Темп слияния нейтронных звезд на одну галактику – один раз в 10000 лет. Всего во Вселенной 10 млрд галактик, поэтому каждую минуту сливается одна пара нейтронных звезд. Всплеск дают звезды с аномально великими магнитными полями. Для них характерно пульсарное излучение.

1.2. Происхождение химических элементов

Проблема относительной распространенности химических элементов на Земле и во Вселенной волновала ученых еще до рождения ядерной физики. Вселенная состоит из единого материала, разложенного по ячейкам Периодической системы Д. И. Менделеева: 76 (70) % H, 23 (28) He и 1 (2) % приходится на долю более тяжелых элементов. **Относительная распространенность тяжелых элементов качест-**

венно совпадает для всех космических объектов, звезд, метеоритов, межзвездного пространства.

Во Вселенной преобладают *легкие элементы*. Из *средних по массе элементов* выделяется железо. Чаще других встречаются O, K, Pb. Содержание элементов в природе и их происхождение связано с *законами, управляющими ядерным веществом*.

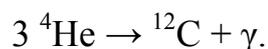
Физики связывают эволюцию элементов с определенными реакциями, в которых из более простых ядер рождаются сложные. *Эволюция элементов* – результат определенной последовательности ядерных реакций, протекающих во Вселенной, где есть подходящие условия. Предложенные гипотезы образования химических элементов можно разделить на две группы.

Согласно первой группе гипотез все химические элементы образовались в течение нескольких минут из сверхплотной материи при расширении Вселенной путем ядерных реакций между элементарными частицами: протонами, нейтронами, электронами, позитронами, мезонами.

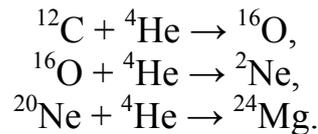
По другой группе гипотез образование химических элементов происходило в массивных звездах, в которых высокая температура и давление создали условия для ядерных реакций и превращения одних элементов в другие. Эта группа гипотез в настоящее время общепризнанна. Исходным материалом для построения всех элементов считается водород – господствующий элемент Вселенной.

Для рождения атомных ядер необходим исходный материал и достаточное количество энергии. Гравитационные силы, сжимая вещество, могли разогреть водородный газ до температуры в несколько миллионов градусов. В ходе ядерных реакций он превращался в гелий. В дальнейшем природе предстояло создать из них элементы Периодической системы Д. И. Менделеева.

После начала синтеза элементов его продолжили гравитационные и ядерные силы. В сердцевине звезды выгорает водород (*N-Процесс*), падает давление, новое гравитационное сжатие поднимает температуру еще выше – до 100 млн °C (*H-Процесс*). При такой температуре роль топлива продолжил вновь образованный из водорода гелий. Ядра гелия приобретали энергию, достаточную для преодоления более высокого, чем у протона водорода, электростатического барьера – α -частицы (*He-Процесс*):



Ядра элементов, захватывая α -частицы, создавали новые химические элементы (*C-, O-Процессы*) до железа включительно:



Процесс с участием α -частиц завершается, видимо, к концу активной жизни звезды. Дальше начинали действовать накопившиеся в продуктах горения кремния нейтроны (n -Процесс). Сложные ядра оказались, как бы погружены в «ванну» из этих частиц.

Если звезда остается реакционно устойчивой, после завершения α -Процесса она испытывает дальнейшее сжатие, при котором возникают термоядерные реакции в обстановке статического равновесия. В этих условиях образуются ядра с наиболее устойчивой связью около железа-56. Процесс образования ядер этой группы химических элементов назван e -процессом.

Захватывая нейтроны, атомные ядра начали расти по массе, образуя новые средние и тяжелые элементы. Их синтез связан с реакциями нейтронного захвата при еще более высоких температурах (n -, s -, r -Процессы). Процесс нейтронного захвата (n) может происходить у ядер с массовыми числами от $A = 20$ до $A = 56$. При достаточном количестве в звездах элементов группы железа цепь нейтронного захвата с последующим β -распадом может продлиться до тех пор, пока не возникнут α -активные изотопы с массовым числом $A > 209$.

В условиях звездных недр может протекать медленный s -Процесс и быстрый r -Процесс захвата нейтронов. Последний протекает за короткое время (секунды, минуты, часы) в период вспышки сверхновой звезды, аналогично взрыву водородной бомбы, с образованием элементов до ${}^{254}\text{Cf}$. Допускается мощная концентрация нейтронов, возникающих в ходе термоядерной реакции.

Самые тяжелые ядра, как предполагают ученые, возникают при вспышке Сверхновой звезды, в которую превращается старая звезда, когда после выгорания топлива внутри ее падает давление. Резкое гравитационное сжатие приводит к взрыву оболочки с захватом глубоких областей звезды. Скопившиеся там долгие миллиарды лет сложные ядра – драгоценный продукт эволюции звезды, – проносясь сквозь нейтроны, попадают в межзвездное пространство.

Считается, что нейтроны во время вспышки Сверхновой, подобно песку, заполняющему любую трещину во время самума, быстро в большом количестве забивают сложные ядра, переводя их в разряд самых тяжелых и неустойчивых. Может быть, они как кристаллы в перенасыщенном растворе «растут» постепенно. По первому варианту предпочтение отдается образованию ядер платины, по второму – ядер

свинца. Так действовали две модели нуклеосинтеза элементов. Некоторые теоретики допускают, что нейтронная звезда представляет собой остаток Сверхновой и является космической фабрикой, специализирующейся на производстве тяжелых элементов.

Среди тяжелых химических элементов имеются изотопы, относительно обогащенные протонами, которые не могли образоваться под влиянием рассмотренных выше процессов. Для объяснения их образования был предложен процесс протонного захвата (*p*-Процесс). Он может происходить при взрыве Сверхновой, которая содержит много водорода. Есть предположения, что синтез химических элементов непрерывно идет во Вселенной. На Земле новые элементы, возможно, образуются в ее ядре.

В итоге можно заключить, что в синтезе химических элементов участвуют следующие космические процессы, которые обозначаются буквами латинского алфавита.

1. *N* – горение водорода при высоких температурах.
2. *H* – сгорание водорода с образованием He.
3. *He* – горение He с образованием ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne . Процессы с α -частицами, при которых образуются ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{32}S , ^{36}Ar , ^{40}Ca , в результате последовательного захвата α -частиц ядрами ^{16}O и ^{20}Ne .
4. *C* – взрывное горение углерода.
5. *O* – взрывное горение кислорода.
6. *Si* – взрывное горение кремния.
7. *n* – обогащение нейтронами продуктов горения кремния.
8. *e-Процесс* равновесный – статическое равновесие между ядрами, протонами и нейтронами при высокой температуре, объясняющее пик распространенности для Fe.
9. *s-Процесс* медленного захвата нейтронов с образованием элементов до ^{209}Bi включительно.
10. *r-Процесс* быстрого захвата нейтронов с образованием элементов до ^{254}Cf .
11. *p-Процесс* образования богатых протонами ядер.
12. *x-Процесс* с образованием Li, Be и B путем взаимодействия космических лучей с атомными ядрами межзвездной среды.
13. *U-Процесс* космологического нуклеосинтеза до образования звезд.

В зарождении химических элементов участвуют от одного до четырех космических процессов.

По современным представлениям в зарождении конкретных химических элементов участвовали следующие космические процессы.

Химические элементы:	Космические процессы:
H, He	– <i>U</i>
Li	– <i>x, H, U</i>
Be, B	– <i>x</i>
C	– <i>He, H</i>
N	– <i>H</i>
O	– <i>He, H</i>
F	– <i>N</i>
Ne	– <i>O, He, N</i>
Na, Mg, Al	– <i>C</i>
Si	– <i>O, Si</i>
P	– <i>O</i>
S, Cl, Ar, K	– <i>O, Si</i>
Ca	– <i>O, Si, s, N</i>
Sr	– <i>Si, e</i>
Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	– <i>e</i>
Ga, Ge	– <i>e, s</i>
As, Br, Rb, Y, Nb, Zr, Rh	– <i>s, r</i>
Th, U	– <i>r</i>
Se, Kr, Sr, Mo, Ru, Pd, Cd, Zn, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La и лантаноиды, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Te, Pb и Bi	– <i>p, s, r</i>

В микромире судьбу атомных ядер решают в основном ядерные и электромагнитные силы. Лишь изредка заметную роль играет слабое взаимодействие. На атомные ядра влияют пи-мезоны с положительным электрическим зарядом. Проскальзывая через ядро, пи-мезон вступает в реакцию с двумя нейтронами. Он преарачает их в протоны, а сам покидает ядро в виде отрицательно заряженной частицы. Оставшееся ядро, не потеряв ни одного нуклона, превращается в новый изотоп химического элемента, который в Периодической системе Д. И. Менделеева находится на две клеточки дальше от элемента его породившего.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ

2.1. Химический состав космических тел

Объекты космохимии представлены звездами (95 % массы вещества Вселенной), газовыми и пылевидными туманностями, межзвездным газом, рассеянной космической пылью, планетами, кометами, метеоритами, нейтронами, протонами, электронами, кварками. Они сгруппированы в галактики, которых насчитывается около 1500. По форме преобладают спиральные галактики (61 %), реже встречаются линзовидные (22 %), эллиптические (13 %), неправильные (4 %). В нашей галактике насчитывается около 10^{11} звезд. Планета Земля находится в одном из рукавов спирали.

Химический состав космических тел отражает сложные пути их эволюции и определяется рядом физических и химических факторов: образованием и преобразованием атомов во времени; распределением атомов под влиянием космических причин (тяготение, световое давление, электромагнитные поля и др.); физико-химическим перераспределением групп атомов, электронов, молекул. Н Кларки солнечной атмосферы принято относить к кларкам космоса, которые рассчитывают на 10^6 атомов Si или H. В спектре солнечной атмосферы открыто более 70 элементов с преобладанием H (70 % по массе), He (28), на долю остальных приходится 2 %. Очень мало тяжелых элементов после железа. Согласно Л. Аллерому и Дж. Россу (1976), для 13 элементов получены следующие данные: H – 10^6 %, He – $6,3 \cdot 10^4$, O – $6,9 \cdot 10^2$, C – $4,2 \cdot 10^2$, N – 87, Si – 45, Mg – 40, Ne – 37, Fe – 32, S – 16, Ca – 2,2, Ni – 1,9, Ar – 1,0 %.

При давлении в центре звезды 10^{16} Па и температуре 10^7 К вещество состоит из свободных ядер и электронов (ионизированная водородно-гелиевая плазма). Возможно нейтронное сосуществование, например, пульсары – источники мощного пульсирующего радиоизлучения. Ядерные реакции зависят от температуры звезд. Энергетически более выгодно образование устойчивых ядер с небольшим числом четного количества протонов и нейтронов, поэтому в космосе и на Земле преобладают элементы с небольшими атомными массами.

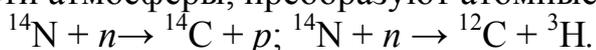
Солнце представляет собой водородно-гелиевый раскаленный шар с плотностью $1,41 \text{ г/см}^3$, который каждую минуту теряет 240 млн т массы путем излучения. Каждый квадратный сантиметр его поверхности излучает 375 859,48 Дж/мин. Отличие по химическому составу поверхности и глубинных частей незначительное. Состав Солн-

ца по углероду и инертным газам близок к составу Земли, что указывает на генетическое единство всех тел солнечной системы. Космохимия звезд однообразнее и проще геохимии Земли.

В настоящее время Солнце движется между рукавами созвездия Стрельца и пройдет это расстояние через 4,6 млрд лет. При вхождении в спиральный рукав условия для живых организмов ухудшаются, так как в них образуются новые звезды. Здесь вспышки Сверхновых звезд выбрасывают высокоэнергетические лучи, что губительно для всего живого.

Газовые туманности состоят из сильно разреженных газов, представляющих собой извержения из звездной материи. Соотношение Н : Н : О в газовых туманностях 1000 : 10 : 0,01.

Космические лучи – это поток частиц и атомных ядер очень высокой энергии, состоящих в основном из протонов p (90 %). Многие космические частицы обладают электрическим зарядом, поэтому отклоняются магнитным полем планеты. С ростом магнитной жесткости частицы будут глубже проникать в магнитное поле. В земной атмосфере они образуют вторичное излучение, в котором встречаются все элементарные частицы с высокой проникающей способностью. Поток космических лучей за пределами Земли составляет 10 частиц/см²/мин. Космические нейтроны (n) образуют вторичные радиоактивные изотопы в верхней части атмосферы, преобразуют атомные ядра азота:



Образуются таким путем и радиоактивные изотопы: ^{10}Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar .

Космические частицы – по сравнению с Солнечной системой беднее H, He, Li, Be, B, но богаче тяжелыми металлами. За сутки на поверхность Земли поступает до 100 т космической пыли, метеоритов.

Метеориты – обломки космической материи. Изотопный состав по C, O, Si, Cl, Fe, Ni, Co, K, Cu, Ga, U такой же, как изотопный состав этих элементов земного происхождения. Различие в изотопах по некоторым редким элементам и инертным газам (He, Ne, Kr, Xe) образуется из-за облучения метеоритов космическими лучами.

По составу метеориты бывают металлические (Fe, Ni), силикатные (Si, Al), сульфидные (FeS и др.). Самые распространенные каменные (аэролиты) метеориты (90 %). Среди каменных преобладают хондриты, для силикатной части которых характерны «хондры» – шарики диаметром около одного миллиметра из стекла или нераскристаллизованного материала. «Хондры» не встречаются в земных условиях

и могут выполнять роль индикатора при изучении генезиса метеоритов.

Редко встречаются углистые хондриты с добавлением графита, органического вещества и аминокислот, еще реже – ахондриты без «хондр», близкие по составу к земным изверженным породам.

Средний состав хондритов следующий: O (33,24 %), Fe (27,24), Si (17,19), Mg (14,29), S (1,93), Ni (1,64), Ca (1,27), Al (1,22), Na (0,64), Cr (0,29), Mn (0,25), P (0,11), K (0,08 %) (Б. Мейсон, 1971).

Считается, что хондритовые метеориты возникли между Марсом и Юпитером при распаде астероидов с радиусами до 370 км. Относительная частота выпадения метеоритов разных классов по Дж. Вуду (1971) следующая: хондриты (85,7 %), ахондриты (7,1), железные (5,7), железо-каменные 1,5 %. Поверхности Земли ежегодно достигает 500 метеоритов размером меньше 10 см в диаметре. На Земле известно 150 кратеров от падения метеоритов: в Северной Америке 52, Европе 36, Азии 20, Австралии 18, Африке 16, Южной Америке 8. Известен кратер от астероида диаметром 1,2 км в штате Аризона (США), образовавшийся 50 тыс. лет назад. Кратеров диаметром более 10 км насчитывается 60, меньше 10 км – 90. Для глобальной катастрофы достаточно падения метеорита диаметром 1 км с радиусом разрушения 200–300 км. При падении его в океан высокие волны затопят участки суши на низменностях. В марте 1989 г. астероид диаметром около 300 м пересек орбиту в точке, где всего лишь 6 часов назад находилась Земля. Наземные службы зарегистрировали его лишь после удаления от планеты. Поэтому необходимо направлять усилия на усовершенствование сети наблюдений за небесными телами и разработку способов нейтрализации небесных тел, появляющихся в зоне притяжения Земли.

Метеориты позволяют получать данные по абсолютной распространенности нелетучих компонентов при наличии представительных аналитических данных.

Планеты солнечной системы

Геохимия планет изучена недостаточно. Лишь во второй половине XX в. наблюдения за планетами с Земли дополняются информацией со спутников и межпланетных станций. Рассмотрим особенности химического состава планет, за исключением Земли, о которой информация будет изложена в последующих главах.

Планеты отличаются по размеру, плотности, массе, расстоянию от Солнца и другим параметрам. Они делятся на две группы: внутренние (Меркурий, Венера, Земля, Марс) и внешние (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун). Их разделяет кольцо астероидов между Марсом и Юпитером. По мере удаления от Солнца планеты, вплоть до Земли, увеличиваются и становятся более плотными ($3,3-3,5 \text{ г/см}^3$), а внешние планеты уменьшаются, начиная с Юпитера, и менее плотные ($0,71-2,00 \text{ г/см}^3$). Во внутренних планетах выделяются силикатная и металлическая фаза, последняя выражена у Меркурия (62 %). Чем ближе к Солнцу планета, тем больше она содержит металлического железа. Внешние планеты сложены газовыми компонентами (H, He, CH₄, NH₃ и др.). Планеты имеют по одному и более спутнику, за исключением Меркурия и Венеры. Химический состав планет приведен по Д. Ротери (2005).

Меркурий. Ось вращения перпендикулярна плоскости его орбиты, поэтому времена года отсутствуют. Период вращения вокруг оси совпадает с периодом вращения вокруг Солнца. Меркурий повернут одной стороной к нему.

Поверхность покрыта кратерами. Имеются узкие и длинные хребты. Кора андезитовая, как на Луне, возраст 3,9–4,4 млрд лет. Ядро массивное металлическое с радиусом, равным $3/4$ радиуса планеты. Атмосфера разреженная и содержит O, Na, He, K. В нее заходят газовые струи от Солнца, состоящие из H и He. Из-за высокой температуры на освещенной стороне горные породы выделяют в атмосферу натрия. Исследовал планету аппарат «Маринер-10».

Венера вращается в противоположную сторону, по сравнению с Землей. Сила тяжести почти такая же, как на Земле. Отсутствует смена времен года. По размерам, плотности, а также давлению и температуре на высоте 50 км она сходна с Землей, а солнечной энергии получает в два раза больше.

Атмосфера состоит из CO₂ (96,5 %), N₂ (3,4) вулканического происхождения, около 0,1 % приходится на H₂, O₂, H₂O, CO, COS, SO₂, S₂, H₂S, SF₆, HCl, HF, Ne, Ar, Kr, Xe. Предположительно облака состоят из паров и капелек серной кислоты. Процесс образования сернокислого тумана замедленный. За день образуется 25 капель на 1 см³ с диаметром 1,5 мкм. В нижних слоях атмосферы из-за высокой температуры кислота разрушается. Оксид углерода реагирует с серным ангидридом и образует углекислый и сернистый газ. У поверхности планеты оксид углерода отнимает у сернистого газа кислород с образованием газообразной серы. В наэлектризованной атмосфере зареги-

стрировано 50 молний в секунду в одном месте, а на всей Земле для сравнения – 100. Атмосферное давление в 100 раз выше земного. На высоте облаков атмосфера планеты вращается со скоростью 100 км/с, ниже 10 км – 1 м/с, на поверхности – не более 1 м/с, но эта скорость валит с ног из-за высокой плотности. Господствует западное направление ветра. Дневное освещение аналогично пасмурному дню.

Поверхностный грунт состоит на 50 % из SiO_2 . В нем отождествлены элементы Al, Mg, Ca, Fe, K, Mn, Ti, S, Cl, U. Породы близкие к гранитоидам. Горы занимают 8 % всей поверхности, максимальная высота до 11 км (г. Максвелла). Преобладает низменная и волнистая равнина с множеством кратеров диаметром до 280 км, плоскогорья на высотах примерно 3500 м.

Луна – спутник Земли. Поворот вокруг оси совпадает с поворотом вокруг Земли (27,3 суток). Атмосфера отсутствует. На поверхности реголит (пыль) мощностью до нескольких метров. Реголит состоит из осколков магматических пород, шлакообразных частиц и застывших капель расплавленной магмы, спекшихся друг с другом и образовавших губчатую массу. «Материки» занимают 85 %, «моря» (пониженные места) 15 % и представлены базальтовой породой. Химический состав отражает высокотемпературные условия его образования. Исследованные породы изверженные, они кристаллизовались при температуре 1210–1060 °С с силикатного расплава, обогащенного железом. Ведущие минералы: пироксен, плагиоклаз, ильменит, оливин. Малоизвестные для земных условий минералы: пироксенманганит (обогащен Mn), феррапсевдобрукит (Fe, Mo, Ti), транквилитит (TiZrO_4) и др. В породах среди O, Si, Fe, Ca, Mg, Al, Ti повышенное количество Fe, Ti, Zr и редких земель. Выделяются элементы группы железа (V, Cr, Mn, Co, Ni), молибдена (Y, Zr, Nb, Ta).

Марс обращается вокруг Солнца против хода часовой стрелки и каждые 780 дней находится на минимальном расстоянии (противостояние) с Землей – 55 млн км, на максимальном 102 млн км. Ось вращения наклонена к плоскости орбиты под углом 65 °.

Атмосфера разреженная, давление в 160 раз меньше, чем на поверхности Земли. У полюсов облака голубые и состоят из CO_2 , небо тускло-розового цвета. Атмосфера состоит из CO_2 на 95 %, по другим источникам – на 75 и 50 %, N_2 (2,5), Ar (1,6), O_2 (0,1–0,4), CO (0,06), H_2O (0,03 %), очень мало Ne, Kr, Xe. Имеются пары воды, аэрозоли образуются за счет пылевых бурь. Скорость ветра около 100 м/с. Лед состоит из CO_2 и частично H_2O . Ядро малое (5–9 % массы планеты), литосфера мощная. Выделяют древнюю кратерированную кору и базальтовые «моря» в депрес-

сиях. Высота гор до 27 км, они занимают 2 / 3 поверхности планеты. В грунте Марса содержится Fe – 12–14 %, Si – до 20, Ca – 4, Al – 2–4, Mg – 5, S – 3 %, а также другие элементы.

Юпитер – самая большая планета Солнечной системы и близкая по размерам (в 10 раз меньше диаметра Солнца) и массе к небольшой звезде, имеет низкую плотность. Совершает оборот вокруг своей оси за 10 часов. Имеет 16 спутников. В атмосфере образуются неподвижные вихревые образования и оглушительные раскаты грома и молнии.

Атмосфера на 90 % состоит из H_2 и на 10 % из He с незначительной примесью метана, аммиака, воды. Магнитное поле в 50 раз сильнее земного, поэтому вокруг планеты имеются мощные пояса заряженных частиц. Характерны полярные сияния и мощные радиоизлучения в виде шумов. Поверхность представлена металлическим водородом (80 %) в твердой фазе и гелием (20 %). На глубине 0,02 радиуса планеты находится жидкий слой молекулярного водорода. Ядро Юпитера железосиликатное. Внутреннее излучение планеты на 60 % больше, чем приток энергии от Солнца. При высокой температуре и давлении атом водорода разрушается и ведет себя как металл, создавая магнитное поле.

Сатурн уступает Юпитеру по массе и размерам с самой низкой плотностью ($0,71 \text{ г/см}^3$) среди планет. Имеет 17 спутников. Толщина всех колец вокруг планеты 2 км. Это камни, покрытые льдом в поперечнике до 10 м, ширина всех колец 400 тыс. км. Атмосфера состоит из водорода (97 %) и гелия (3 %), аммиака, метана, этана и ацетилена. Скорость ветра достигает 1800 км/ч, что в 20 раз больше штормового ветра на Земле. Мощность газовой атмосферы 1000 км. Поверхность представлена океаном из H_2 и He. Ядро расплавленное силикатно-металлическое.

Уран и *Нептун* по химическому составу сходны с Юпитером и Сатурном. Уран движется в Солнечной системе лежа на боку, и ось вращения лежит почти в плоскости его орбиты. Атмосферы планет состоят из водорода (80–83 %), гелия (15–18), метана (3), аммиака, этана, ацетилена, воды. Отмечены перистые облака из метана, которые придают голубой цвет планетам. Недр этих планет на 20 % состоят из He и H_2 , на 80 % из более тяжелого вещества железо-силикатного состава.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОБОЛОЧЕК

Строение и состав Земли

Земля делится на несколько оболочек (слоев), имеющих близкие особенности условий существования химических элементов и характерных геохимических процессов: ядро (твердое и жидкое), мантия (нижняя и верхняя), астеносфера, поверхность Мохоровичича (промежуточный слой), литосфера (нижняя – базальтовый слой, граница Конрада, средняя – гранитный, гранитоиды, верхняя – метаморфическая зона и кора выветривания. Геохимия сфер Земли, термодинамика и геохимия ядра и мантии представлена в работах Н. П. Семененко (1987), О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова (1982).

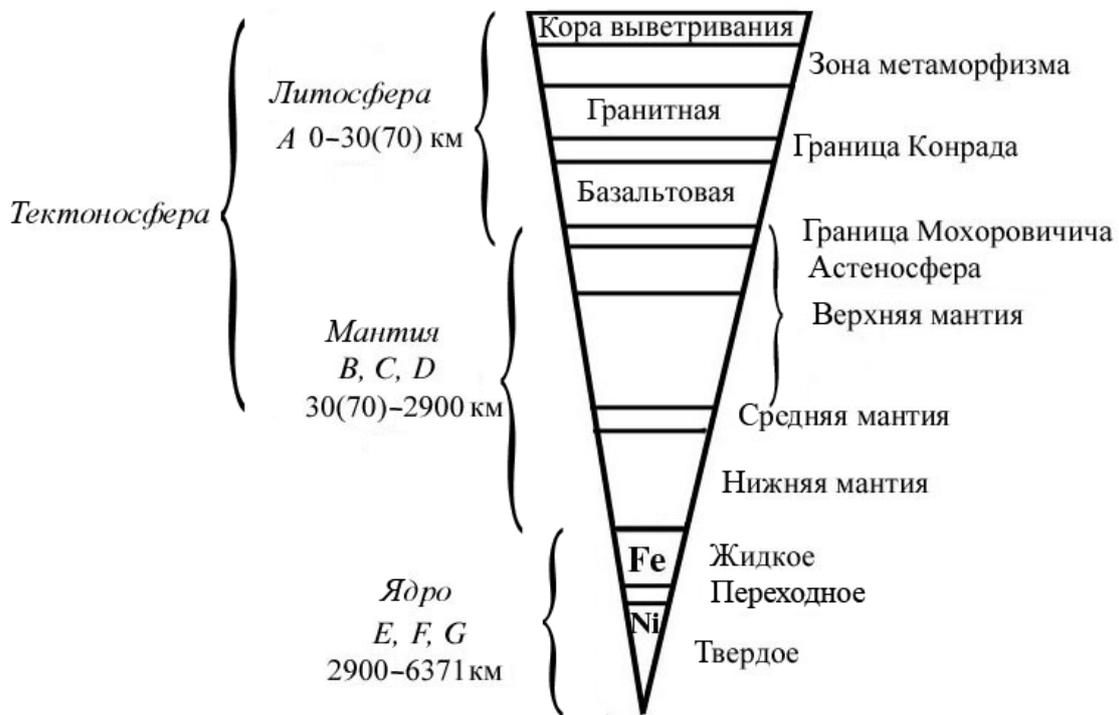


Рис. 2. Строение Земли

Ядро предположительно твердое (G 5100–6371 км) с плотностью 12–13 г/см³, верхняя (E 2900–5000 км) часть его – жидкая. Переходное ядро F на глубине 5000–5100 км. Считают, что состав ядра соответствует железным метеоритам (Fe 80,78 %, Ni 8,59, Co 0,63 %). По предположению В. А. Рудника, Э. В. Собоновича, в ядре содержание железа около 90,2 %, никеля 9,04 %. Возможно, в железо-никелевом ядре

имеется примесь легких элементов (Si, S, Al, O). Существует также мнение о гидридном (соединение элементов с водородом) и карбидном (металлы + неметаллы + C, SiC, Fe₃C, WC, TiC, CaC₂) ядре Земли. Согласно А. Ф. Капустинскому, в ядре Земли вещество состоит из ядер атомов в электронной плазме, поэтому его называют зоной «нулевого химизма», «центросферой». По экспериментальным данным О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова (1982), внешнее ядро может быть железо-никелевым, внутреннее – состоять из чистого железа. Кремний является одним из наиболее приемлемых элементов-примесей во внешнем ядре. В нем могут быть углерод, сера, возможно, кислород.

Нижняя мантия (слой *D* 1000–2900 км) считается силикатно-сульфидной. Ее химический состав соответствует каменным метеоритам: O – 35 %, Fe – 25, Si – 18, Mg – 14, S – 2, Ca – 1,4, Al – 1,3, Ni – 1,35, Na – 0,7, Cr – 0,25, Mn – 0,20 %. А. П. Виноградов подвергает сомнению существование сульфидной оболочки, исходя из изотопного состава свинца, подтверждающего разновозрастность рудных образований. В мантии, по О. Л. Кускову и Н. И. Хитарову (1982), согласно первой гипотезе процессы восстановления невозможны, а по второй – происходит восстановление силикатов до железокремниевоего состава, формирующего впоследствии внешнее ядро Земли.

Переходная зона (слой *C* 400–1000 км) имеет, возможно, силикатно-магнезиальный состав. Ее большую плотность объясняют формированием минералов с более плотной упаковкой (стишовит, шпинель, периклаз и др.). Основным компонентом допускается оливин Mg₂SiO₄.

Верхняя мантия (слой *B* от 30 до 400 км) считается неоднородной по элементарному и изотопному составу. Ряд авторов приравнивают ее состав к хондритам. На глубине до 200 км расположен мягкий пластичный слой с пониженной скоростью распространения сейсмических волн, получивший название *астеносферы*. Она выражена в складчатых областях (осадочные отложения) и практически отсутствует на платформах. Считается, что перемещение вещества в астеносфере – причина вулканизма и тектонических подвижек.

В мантии вещество близко до металлического состояния. Породы верхней мантии соответствуют ультрабазитам, имеют разный состав и при выходе на поверхность близкие к пиролиту (пироксено-оливиновая порода). При плавке пиролит образует базальтовую магму и остаточный перидотит.

Граница Мохоровичича по одной гипотезе разделяет химически разные слои, по другой – это поверхность фазового перехода, но она не исключает наличия химической границы.

Литосфера (слой *A* от 0 до 30–70 км) залегает выше астеносферы и у поверхности в зоне окисления называется *корой выветривания*. По изменению скорости сейсмических волн литосферу делят на верхнюю часть (гранитный слой) и нижнюю часть более тяжелую (базальтовый слой). Их разделяет *поверхность Конрада*.

Тектоносфера выделена В. В. Белоусовым, объединяет литосферу, астеносферу и верхнюю мантию, с которой связаны тектонические и магматические процессы. Ю. М. Пушаровский (1999) распространяет понятие тектоносферы на всю мантию. Сойферт (1990) включает область Земли, занимаемую плитами мощностью 400–700 км.

Причины, вызвавшие разделение литосферы и мантии, пока не ясны. Считается, что часть мантии, сформировавшейся в результате низкотемпературной аккреции космической пыли, претерпела вторичное расплавление под воздействием тепла, генерируемого радиоактивными элементами. В результате этого вещество с малым удельным весом постепенно переместилось к внешней поверхности Земли. Эти породы имеют менее плотную упаковку и обогащены U, Th и ⁴⁰K.

По геотермическим исследованиям В. А. Магницкого (1965), наиболее вероятны следующие температуры глубин Земли:

100 км – 1100–1300 °С,
400 км – 1400–1700 °С,
2900 км – 2200–4700 °С.

Мантия и ядро примерно одинаковы по мощности (~ 3000 км), а литосферу можно представить лишь в виде узкой полоски. Плотность пород увеличивается от поверхности к ядру (табл. 2).

Таблица 2

**Основные свойства оболочек Земли
(Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин, 1976)**

Оболочка	Индекс слоя	Интервал глубин, км	Интервал плотности, г/см ³	Доля от объема Земли, %	Масса, 10 ²⁵ г	Масса, %
Литосфера (кора)	<i>A</i>	0-30 (70)	2,7-3,0	1,55	5	0,8
Верхняя мантия	<i>B</i>	30 (70)-400	3,32-3,65	16,67	62	10,4
Переходная зона мантии	<i>C</i>	400-1000	3,65-4,68	21,31	98	16,4
Нижняя мантия	<i>D</i>	1000-2900	4,68-5,69	14,28	245	41,0
Верхнее жидкое ядро	<i>E</i>	2900-5000	9,40-11,50	15,16		
Переходная зона ядра	<i>F</i>	5000-5100	11,5-12,0	0,18	188*	31,5*
Центральное твердое	<i>G</i>	5100-6371	12,0-12,5	0,76		

ядро

* – для всего ядра

По объему пород лидирует мантия, занимая половину объема Земли, а по массе (67,4 %) еще больше превосходит ядро и литосферу. Мантия по химическому составу ближе к литосфере. Содержание O, Si, Mn, P у них примерно одинаковое. По сравнению с мантией литосфера обеднена Mg, Cr, а концентрация Fe лишь незначительно ниже.

Общий химический состав Земли (табл. 3) в массовых процентах кремниево-кислородно-железистый, литосфера – алюминиево-кремниево-кислородная, метеориты (табл. 4) – кремниево-железисто-кислородные, что подтверждает общность их природы с Землей.

Сравнительное содержание химических элементов, по данным Г. Вашингтона и А. Е. Ферсмана (см. табл. 3), показывает сходство количественного содержания элементов. Существенное различие получено для серы, кобальта, марганца. Возможно, объем выборок по этим элементам у авторов был разным. Кроме того, анализы выполнялись в разных лабораториях, что повлияло на точность определения химических элементов.

Таблица 3

Общий химический состав Земли, мас. %

Элемент	По		Элемент	По	
	Г. Вашингтону	А. Ферсману		Г. Вашингтону	А. Ферсману
Fe	39,76	39,90	Na	0,39	0,52
O	27,71	28,55	Cr	0,20	0,26
Si	14,53	14,47	Co	0,23	0,06
Mg	8,69	11,03	P	0,11	0,12
Ni	3,16	2,96	K	0,14	0,15
S	0,64	1,44	Ti	0,02	–
Ca	2,52	1,38	Mn	0,07	0,18
Al	1,79	1,22			

Первичная дифференциация элементов

По последовательности преобладающих химических элементов Земля в целом и метеориты практически дублируют друг друга. Отдельно следует выделить распределение элементов на Солнце и в литосфере.

В табл. 4 приведено последовательное убывание 14 элементов, из которых практически полностью построена Земля, доля других составляет лишь 0,1 % от массы планеты. В других объектах Вселенной

эти же элементы также ведущие, за исключением Н и He на Солнце, хотя последовательность их по содержанию другая. Обычно Fe, Si, Mg являются лидерами, за ними следуют Ni, Na, Ca, Al. Ни один элемент с номером более 30 не появляется в объектах, за исключением Ba в литосфере. Основные различия валового химического состава Земли и литосферы в том, что Fe и Mg менее распространены в литосфере, нет среди ведущих элементов Ni и S, но увеличена доля Al, Ca, Na. Это позволяет предположить, что дифференциация вещества Земли привела к концентрации относительно легких и легкоплавких алюмосиликатов щелочных металлов на поверхности.

Таблица 4

Относительная последовательность понижения распространенности элементов, вес. % (Б. Мейсон)

Солнце	Метеориты	Земля в целом	Литосфера
H	O	Fe	O
He	Fe	O	Si
O	Si	Si	Al
C	Mg	Mg	Fe
N	S	Ni	Ca
Si	Ni	S	Na
Mg	Ca	Ca	K
S	Al	Al	Mg
Fe	Na	Na	Ti
Ca	Cr	Cr	H
Ni	Mn	Mn	P
Na	P	Co	Mn
Al	Co	P	F
Cu	K	K	Ba

Первичная дифференциация элементов Земли представляется следующим образом. Если хондриты рассматривать как планетезимали (твердые тела во Вселенной), сохранившиеся со времен допланетной стадии существования Солнечной системы, то Земля образовалась в результате их постепенного слипания, что подтверждается табл. 4 по сходству и расположению в них ведущих элементов. Хондритовые метеориты состоят из трех групп твердой фазы: металла в виде никелистого железа, что соответствует ядру Земли, сульфидов с преобладанием железа (состав нижней мантии) и силикатов в виде оливина и пироксена (преобладают в литосфере). Другие элементы распределяются между этими группами в соответствии с их относительным сродством к металлу, сульфиду или силикату. Состав этих групп в метеоритах по существу определяется равновесием в системе Fe–Mg–Si–

O–S, в которой кислорода больше, чем серы, но их вместе недостаточно, чтобы связать катионы элементов. Поскольку Fe имеет большую распространенность, чем Mg и Si, легче восстанавливается до металла и обладает большим сродством к сере, то система сводится к равновесию несмешивающихся фаз – железо-магниевого силиката, сульфида железа и свободного железа, а количество связанного Fe зависит от количества O и S. Из силикатной фазы железо вытесняется более электроположительными элементами.

Распределение остальных электроположительных элементов контролируется реакциями типа:



т. е. соотношениями свободных энергий соответствующих силикатов и сульфидов со свободной энергией сульфида и силиката железа.

Таким образом, распределение элементов в гравитационном поле Земли контролируется их сродством к основным трем твердым фазам (железо, сульфиды, силикаты). Это сродство, в свою очередь, контролируется строением электронных оболочек атомов. Например, уран и торий концентрируются в форме оксидов и силикатов. Золото и платина легко образуют сплавы с железом, медью. Поэтому они чаще встречаются в более глубоких сферах Земли. Гравитация в этих случаях лишь косвенно контролирует положение трех твердых фаз.

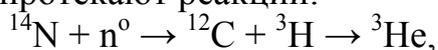
ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ

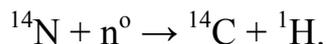
Закономерности изменения и распространения изотопов

В геологической науке большое значение имеет восстановление картины прошлой жизни горных пород, их генезиса, условий в которых они образовались, времени формирования. Эти вопросы оставались бы загадкой и сейчас, но в 1918 г. Ф. Содди предположил существование изотопов («то же самое место»), с помощью которых они решаются. *Изотопы* – это *ядерные виды* или *нуклиды* с одним и тем же атомным номером, но с разными массами, занимающие одну и ту же клетку в Периодической системе. Поэтому атомная масса химического элемента определяется как среднее из суммы масс атомов природных изотопов и выражается в *атомных единицах массы* (а. е. м.). Изотопы бывают стабильные (260) и нестабильные (около 1400). По одному изотопу имеют 21 элемент (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th). Относительное содержание количества природных изотопов одного химического элемента выражается в процентах. Например, если содержание изотопа $^{85}_{37}\text{Rb}$ составляет 72,15 %, то из 10 000 атомов рубидия в каком-либо образце на долю этого нуклида приходится 7 215 атомов.

Все известные изотопы делятся на четыре типа в зависимости от четного или нечетного числа протонов (P) и нейтронов (N) в их составе соответственно: четный-четный, четный-нечетный, нечетный-четный, нечетный-нечетный. Изотопы типа четный-четный наиболее распространены в природе и стабильны. Некоторые из них имеют массовое число кратное четырем (^{16}O , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{56}Fe) и входят в состав главных химических элементов литосферы.

По изотопному составу элементов отмечены следующие закономерности (Н. А. Титаева, 2000). У большинства элементов преобладают изотопы с четным атомным номером и только у семи, преимущественно легких элементов (H, Li, B, K, V, La, Ta), – с нечетным атомным номером. Следующие элементы – Cl, Cu, Ga, Br, Rb, Ag, Sb, Eu, Ta, Re, Ir, Tl – состоят из изотопов только с нечетными атомными номерами. Наиболее богаты изотопами элементы в средней части Периодической системы: Sn (10 изотопов), Xe (9), Te, Cd (по 8), многие тяжелые элементы имеют по 7 изотопов. Под действием космического облучения в атмосфере протекают реакции:





Они являются источником ^{14}C , ^3T , ^3He . В течение геологических отрезков времени атомы разрушаются и образуются, превращаются в другие и распадаются.

Все тяжелые изотопы начиная с порядкового номера $Z > 82$ радиоактивны. Ядра неустойчивых атомов распадаются самопроизвольно, сопровождаясь эмиссией частиц (α , β) или излучением энергии (γ). Этот процесс называется *радиоактивностью*. Альфа-лучи представляют собой потоки высокоскоростных частиц – ионов гелия, бета-лучи – потоки электронов, гамма-лучи – электромагнитные волны с большой энергией. Некоторые атомы распадаются двумя или тремя способами, большинство – одним, что приводит к превращению атома одного элемента в атом другого, чаще стабильного. Массовое число этих изотопов уменьшается на четыре после каждого акта α -распада. Типы изотопов при этом не изменяются.

Количество природных изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{40}K , ^{87}Rb в ранние стадии существования планеты было значительно больше. За геологическое время их атомы распадались, увеличив количество изотопов свинца с атомными массами 206, 207 и 208, аргона-40, стронция-87 и др. Некоторые атомы – продукт распада трансураниевых элементов нептуниевого ряда. Часть ^{40}Ca образуется вследствие β -распада ^{40}K , часть атомов молибдена является конечным продуктом деления атомов урана, повышение ксенона-129, 131 – следствие радиоактивного распада.

Для некоторых изотопов, начиная с ^{84}Po , характерна природная радиоактивность (нестабильные изотопы). Радиоактивные свойства атомов определяются строением ядер, а не структурой электронных оболочек.

Основной характеристикой радиоактивных изотопов является константа распада – *период полураспада* ($T_{1/2}$). Это время, в течение которого распадается половина атомов любого радиоактивного изотопа. Период полураспада определяется внутренними свойствами радиоактивных изотопов.

Изотопы одного элемента имеют различные энергии химической связи и активации в химических реакциях. Это влияет на скорость химических реакций, в которых участвуют молекулы с разными изотопами и определяет разную подвижность изотопно-разных атомов или молекул, что является причиной их разделения в процессе миграции. Такое разделение называется *изотопным фракционированием* и несет важную информацию о геохимических процессах.

Правильная интерпретация результатов изотопного фракционирования должна учитывать многофакторность этого процесса. Например, фракционирование может быть результатом испарения, физической абсорбции, растворения, плавления, кристаллизации, различных химических реакций, включая биогеохимические и катализируемые ферменты. Наибольшее фракционирование присуще для легких элементов, так как у них значительная разница между массами изотопов. Например, изотоп водорода протий (^1H) и дейтерий (^2H или D) различаются по массам в два раза или на 100 %, тогда как разница масс изотопов тяжелых химических элементов не существенна. Для урана (238 и 235) она составляет 1,28 %.

Геохимия некоторых изотопов и их использование в геологии

Главной задачей изучения геохимии изотопов является установление условий их *фракционирования*, изменения их отношений при различных физико-химических, биохимических и радиохимических процессах в земной коре (Г. Фор, 1989). Фракционирование и установление отношений стабильных изотопов используется для выявления генезиса, физико-химических условий, а нестабильных (радиоактивных) – для определения возраста отложений, формирования геологической системы.

Отношение стабильных изотопов измеряется по отношению к стандарту и выражается в частях на 1000 (промилле, ‰). Это отношение обозначается величиной δ . Для кислорода это отношение определяется следующим образом:

$$\delta^{18}\text{O}/\text{‰} = \left\{ \left[\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{(\text{образец})} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{(\text{стандарт})} \right] / \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{(\text{стандарт})} \right\} \cdot 1000.$$

Значение δ , равное +10 ‰, означает, что образец обогащен изотопом ^{18}O по отношению к стандарту на 1 %. Аналогично вычисляются отношения изотопов для других элементов.

Физиологические и биохимические процессы в живых организмах способны изменять изотопный состав (отношение) в первую очередь биофильных элементов (Н, С, О, S). Он отличается от изотопного состава в битумах, угле, графите, нефти.

Водород имеет три изотопа: ^1H 99,985 %, ^2H (D) 0,015 %, ^3H (Т). Трития очень мало. Он образуется в верхних слоях атмосферы при взаимодействии азота с нейтронами космических лучей. Его отношение к водороду (Т / Н) составляет $1 \cdot 10^{-18}$. При повышении в воде содержания дейтерия замедляются реакции в организме в 13 раз. В природной воде комбинации изотопов водорода могут создавать 18 раз-

новидностей молекул. Однако состав воды представлен преимущественно H_2O^{16} ($1,4 \cdot 10^{18}$ т) и D_2O^{16} ($2 \cdot 10^{14}$ т). На стакан воды приходится лишь несколько тысяч молекул T_2O^{16} . Дейтерием богаты воды гейзеров, фумарол и горячие подземные.

Углерод в природе представлен тремя изотопами: ^{12}C 98,90 %, ^{13}C 1,10 %, ^{14}C (следы) – с периодом полураспада 5730 лет. Радионуклид образуется при взаимодействии атмосферного азота с нейтронами, а при реакции β -распада вновь переходит в азот. Изотоп ^{13}C накапливается в карбонатах, а ^{12}C концентрируется в органических соединениях в процессе фотосинтеза. Поэтому отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ позволяют установить генезис карбонатных пород.

Кислород имеет в природе три стабильных изотопа: ^{16}O 99,76 %, ^{17}O 0,048, ^{18}O 0,20 %. Генетическое значение имеет соотношение $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, колебания для которых составляют до 5 %. В воде больше ^{16}O , в атмосфере ^{18}O . Морские воды более тяжелые по кислороду (^{18}O). Магматические воды содержат меньше ^{18}O , чем осадочные. Зависимость от температуры констант равновесия реакций фракционирования изотопов позволяет считать их как основу при установлении палеотемператур древних морей.

Сера представлена в природе следующими стабильными изотопами; ^{32}S 95,02 %, ^{33}S 0,75, ^{34}S 4,21, ^{36}S 0,02 %. Изотопный состав серы позволяет правильно определить генезис природных соединений. За стандарт, относительно которого рассматривается изотопный состав серы, принята сера троилита метеоритов с постоянным отношением $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 22,22. Изотопы серы заметно разделяются в геохимических и биохимических процессах окисления и восстановления, причем легкий изотоп-32 обогащает сульфиды и накапливается в биологических структурах, а более тяжелый-34 – в сульфатах морской воды (гипс). В природной среде соотношения изменяются у $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$ до 2,5 %, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ до 5, $^{32}\text{S}/^{36}\text{S}$ до 10 %.

Изотопная геохимия используется в геологии, геохимии, геолого-разведке и позволяет выполнять следующие задачи.

1. Выяснение предыстории химического элемента в месторождении, которую не представляется возможным восстановить на основании только геолого-минералогических наблюдений или данных химического анализа.

2. Определение «абсолютного» геологического возраста минералов и горных пород с помощью «изотопных» часов – методов изотопной геохронологии, которые базируются на природных радиоактивных преобразованиях и накоплении стабильных радиогенных изото-

пов в минералах. Они позволяют датировать геологическое событие от сотен или тысяч лет до миллиардов лет назад с точностью в десятые доли процента.

3. Использование изотопов как естественных «меченых атомов» при исследовании природных процессов. В основе этого лежит геохимическое поведение радиоактивных изотопов. В одних породах они концентрируются, в других – выносятся. Соответственно изменяются концентрации продуктов их распада – от радиогенных добавок до химических элементов. Например, породы земной коры, которые обогащены рубидием, в сравнении с глубинными мантийными породами содержат значительно больше радиогенного стронция-87 – продукта распада рубидия. Таким образом, изотопный состав стронция пород указывает на происхождение их первоначального вещества, и необходимо только знать, как пользоваться этими обстоятельствами в геологических исследованиях.

4. При условии термодинамического изотопного равновесия распределение определенным образом стабильных изотопов (например, кислорода) между минеральными фазами определенным образом в зависимости от температуры, окислительно-восстановительных условий, кислотности растворов, их концентрации и т. д. Это позволяет по изотопному составу объекта исследования, «меченого» стабильными изотопами, судить об источниках вещества, которое принимало участие, например, в процессах рудообразования.

5. Проведение по изотопному составу химических элементов реконструкции физико-химических параметров геологических процессов, протекавших миллионы лет назад, например: установление температуры древних морей и ее колебания на протяжении времен года по изотопам кислорода.

6. Изучение механизма химических реакций минералообразования и других природных процессов. Установлено, что гидрат закиси железа окисляется до гидрата окиси не за счет свободного кислорода воздуха, а гидроксидом воды с более легким кислородом.

7. Использование в органической геохимии распределения стабильных изотопов Н, О, С, S в качестве генетических индикаторов.

8. Эффективность изотопного анализа гелия как индикатора мантийного источника газов.

9. Широкое применение в геологоразведочном деле радиоактивного каротажа скважин для установления литологического состава пород без подъема керна, а также для распределения зон пористых и трещиноватых пород. Введение в скважину радиоактивных изотопов (метод меченых

атомов) используют для контроля состояния скважин, наблюдения за циркуляцией вод и т. д.

Измерительная аппаратура в области изотопной геохимии постепенно совершенствуется. Созданы электростатические тандемные ускорители масс-спектрометров, которые позволяют точно измерить распространение космогенных радионуклидов ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ag . Новые геохронометры, которые основаны на распаде ^{147}Sm до ^{143}Nd , ^{176}Lu до ^{176}Hf , ^{187}Re до ^{187}Os , ^{40}K до ^{40}Ca , дополняют более старые методы определения возраста пород и позволяют эффективно изучать процессы образования магматических пород и геохимическую дифференциацию Земли.

В настоящее время используются следующие методы установления возраста и процессов: $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$, $^{87}\text{Ru} / ^{87}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm} / ^{143}\text{Nd}$, $^{176}\text{Lu} / ^{176}\text{Hf}$, $^{187}\text{Re} / ^{187}\text{Os}$, $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ca}$, $^{238}\text{U} / ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} / ^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th} / ^{208}\text{Pb}$, ^{14}C -метод.

ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основной геохимический закон В. М. Гольдшмидта гласит: **кларки элементов зависят от строения атомного ядра, а их миграция – от наружных электронов, определяющих химические свойства элементов.**

Кларк – это среднее взвешенное содержание химического элемента в земной коре. В настоящее время установлены кларки элементов в водах и растительности.

Рассмотрим, как положения этого закона реализуются в природе. Каждый атом представляет собой индивидуальную электромагнитную систему. Протоны и нейтроны удерживаются ядерными силами на расстоянии 10^{-13} см, т. е. в границах соседних частиц. Но их стремятся разъединить кулоновские силы. Если ядерные силы превышают кулоновские, то ядро имеет высокую прочность при равном количестве нейтронов и протонов. Ядерные силы генерируются при обмене нуклонов на третью частицу π -мезон. В результате нейтрон преобразуется в протон и наоборот.

Движение вокруг ядра электронов обеспечивается центробежной силой, которая уравнивается электростатическим притяжением электрона к ядру. Электрон имеет свойства частицы и волны, поэтому его представляют в виде «размытого облака», которое имеет сгущение и разреживание. Пока не разработаны экспериментальные методы, позволяющие определить орбитальные радиусы. Согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке вокруг ядра атома, в том числе и на значительном от него отдалении, поэтому границы атомов расплывчаты. Чем ближе *валентный электрон* к ядру атома, тем прочнее он удерживается в атоме. Радиус внешней орбитали атома или иона определяет атомный или ионный орбитальный радиус, обозначаемый соответственно как $r_{орб}$ и $r_{орб}^{n+}$. Число электронов в пределах одной подоболочки следующее: $s(2)$, $p(6)$, $d(10)$, $f(14)$. Элементы с недостроенной электронной оболочкой представлены близкими атомами и ионами. Они по размерам и в природе часто образуют совместную концентрацию (группа железа, лантаноидов, платины и т. д.)

Раскаленные атомы каждого элемента дают спектр, характерный только для него, по которому методом спектрального (атомно-эмиссионного) анализа мы определяем химический состав.

В зависимости от строения и заполненности электронных оболочек Спайс выделил шесть классов элементов:

1. Инертные газы с 8-электронной оболочкой.
 2. Сильно электроположительные (катионы) металлы, которые имеют от одного до трех электронов сверх конфигурации инертных газов. Это щелочные элементы I и II группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) и большая часть III группы (Al, Sc, Y, La, Ac).
 3. Неметаллы (анионы) – у них недостает от одного до четырех электронов до конфигурации инертных газов: F, Cl, Br, I, At; O, S, Se, Te; N, P, As; C, Si.
 4. Переходные металлы с переменной валентностью и ковалентной связью. Для химических связей используют d -электроны предпоследнего слоя: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd; Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.
 5. Лантаноиды и актиноиды, атомы которых имеют незаполненные d - и f -слои. Лантаноиды образуют трехвалентные катионы с электронной конфигурацией слоя $4f^n$. Они дают устойчивые соли и слабо гидролизуются в растворах, подобны солям Sc, Y.
 6. Металлы (катионы) побочных подгрупп. В них от одного до трех электронов выше 18 электронов в предыдущей оболочке: Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl. В них связь образуют электроны d -слоя.
- При образовании соединений основным «мотивом» всех атомов является тенденция к достижению такой конфигурации, как у ближайшего инертного газа в этом ряду.

Физико-химические свойства химических элементов

Для геохимии элементов представляют интерес следующие их свойства: величина атомного ядра и ионного радиуса, валентность, способность элемента к окислению или восстановлению, к образованию типов химических связей комплексных соединений, электроотрицательность, энергия сродства к электрону, энергия или потенциал ионизации.

В радиусах выражены объемы атомов – функция порядкового номера или атомной массы:

$$V_a = M/P \text{ или } V_a = M \cdot V_y,$$

где V_a – атомный объем, г/см³ – объем, занимаемый 1 грамм-атомом; M – атомная масса, г; P – плотность элемента, г/см³; V_y – удельный объем, г/см³ – объем, занимаемый 1 г вещества;

Ионные радиусы измеряются в нанометрах (нм) – 10^{-9} м, пикометрах (пм) – 10^{-12} м. Устаревшая единица – ангстрем, равный 0,1 нм. Для вычисления ионных радиусов всех элементов необходимо сначала определить один из них. С помощью рентгеноструктурного анализа определяют межатомное расстояние. Из межатомного расстояния вычитают величину известного ионного радиуса. Чаще всего используют величину ионного радиуса кислорода (0,132–0,140 нм) в оксидных соединениях. В группах Периодической системы Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера ионный радиус увеличивается, в периодах – уменьшается (рис. 3):

в группе – Li^+ 0,068; Na^+ 0,098; K^+ 0,133; Rb^+ 0,149; Cs^+ 0,165 нм;
в периоде – Na^+ 0,098; Mg^{2+} 0,074; Al^{3+} 0,057; Si^{4+} 0,039 нм.

По диагонали соседние элементы имеют близкие ионные радиусы (по А. Е. Ферсману, «правила диагональных рядов» – сходная роль в гипергенных минералах, возможен изоморфизм): Li и Mg, Be и Al, Na и Ca, Ti и Nb и др.

Атомные радиусы бывают металлические (в металлах) и ковалентные (в неметаллах). Величины ковалентных радиусов изменяются в зависимости от характера кристаллической решетки, поэтому отличаются октаэдрические, тетраэдрические и другие радиусы.

Состояние атомов и ионов в минералах могут характеризовать современные методы спектроскопии твердого тела: масс-бауэровская, рентгеновская, рентген-электронная, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Увеличение ионного радиуса ($>0,16$ нм) уменьшает силу связи между атомами, поэтому такие соединения легко растворимы и активно мигрируют. Аналогично ведут себя элементы с очень малыми радиусами ($<0,04$ нм) – B, N, C, Be, Se, лантаноиды и актиноиды.

У одного и того же элемента, меняющего знак заряда (As^{3+} , As^{3-}), миграционная способность увеличивается в соединениях с отрицательным зарядом элемента (в нашем примере мышьяка). Для элементов с переменной валентностью и зарядом (Fe^{2+} , Fe^{3+}) миграция увеличивается в случаях, когда уменьшается валентность (величина заряда – Fe^{2+}). Исключение составляют V и Cr (растворимость их соединений и миграция увеличиваются с увеличением заряда и валентности).

ПЕРИ- ОДЫ	П О Д Г Р У П П Ы																						
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		IB	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb						
1																	H 1 ⁺ 0,136 0,00	He 0 0,122					
2	Li 1 ⁺ 0,068	Be 2 ⁺ 0,034																B 3 ⁺ (0,020)	C 4 ⁺ 0,02 4 ⁺ (0,015) 4 ⁻ (0,260)	N 3 ⁺ 5 ⁺ 0,015 3 ⁻ 0,148	O 2 ⁺ 0,136 2 ⁻ 0,136	F 1 ⁻ 0,133	Ne 0 0,160
3	Na 1 ⁺ 0,098	Mg 2 ⁺ 0,074																Al 3 ⁺ 0,067	Si 4 ⁺ 0,039	P 5 ⁺ 0,035 3 ⁻ 0,166	S 2 ⁺ 0,162 4 ⁺ 0,0129 6 ⁺ 0,0129	Cl 1 ⁻ 0,181 3 ⁻ 0,026	Ar 0
4	K 1 ⁺ 0,133	Ca 2 ⁺ 0,104	Sc 3 ⁺ 0,083	Ti 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,069 4 ⁺ 0,064	V 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,061 5 ⁺ 0,04	Cr 2 ⁺ 0,083 3 ⁺ 0,064 6 ⁺ 0,035	Mn 2 ⁺ 0,091 3 ⁺ 0,070 4 ⁺ 0,052 6 ⁺ 0,046	Fe 2 ⁺ 0,080 3 ⁺ 0,067	Co 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,064	Ni 2 ⁺ 0,074	Cu 1 ⁺ 0,098 2 ⁺ 0,080	Zn 2 ⁺ 0,083	Ga 3 ⁺ 0,062	Ge 2 ⁺ 0,065 4 ⁺ 0,044	As 3 ⁺ 0,069 5 ⁺ (0,047) 3 ⁻ (0,19)	Se 2 ⁺ 0,193 4 ⁺ 0,069 6 ⁺ 0,035	Br 1 ⁻ 0,196 3 ⁻ 0,039	Kr 0 0,198					
5	Rb 1 ⁺ 0,149	Sr 2 ⁺ 0,120	Y 3 ⁺ 0,097	Zr 4 ⁺ 0,082	Nb 4 ⁺ 0,067 5 ⁺ 0,066	Mo 4 ⁺ 0,068 5 ⁺ 0,065	Tc	Ru 4 ⁺ 0,062	Rh 3 ⁺ 0,075 4 ⁺ 0,065	Pd 4 ⁺ 0,064	Ag 1 ⁺ 0,113	Cd 2 ⁺ 0,099	In 1 ⁺ 0,130 3 ⁺ 0,092	Sn 2 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,067	Sb 3 ⁺ 0,090 5 ⁺ 0,062 3 ⁻ 0,208 5 ⁻ (0,059)	Te 2 ⁺ 0,211 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ 0,059	I 1 ⁻ 0,220 3 ⁻ (0,050)	Xe 0 0,218					
6	Cs 1 ⁺ 0,165	Ba 2 ⁺ 0,138	La 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,09	Hf 4 ⁺ 0,082	Ta 5 ⁺ 0,066	W 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,055	Re	Os 4 ⁺ 0,065	Ir 4 ⁺ 0,065	Pt 4 ⁺ 0,064	Au 1 ⁺ 0,137	Hg 2 ⁺ 0,112	Tl 1 ⁺ 0,136 3 ⁺ 0,105	Pb 2 ⁺ 0,126 4 ⁺ 0,076	Bi 3 ⁺ 0,120 5 ⁺ 0,074 3 ⁻ 0,213	Po	At	Rn 0					
7	Fr	Ra 2 ⁺ 0,144	Ac 3 ⁺ 0,111	Ku																			

ЛАНТАНОИДЫ	Ce 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,068	Pr 3 ⁺ 0,100	Nd 3 ⁺ 0,099	Pm 3 ⁺ (0,098)	Sm 3 ⁺ 0,097	Eu 3 ⁺ 0,097	Gd 3 ⁺ 0,094	Tb 3 ⁺ 0,089	Dy 3 ⁺ 0,088	Ho 3 ⁺ 0,086	Er 3 ⁺ 0,085	Tm 3 ⁺ 0,085	Yb 3 ⁺ 0,081	Lu 3 ⁺ 0,080
АКТИНОИДЫ	Th 3 ⁺ 0,108 4 ⁺ 0,095	Pa 3 ⁺ 0,106 4 ⁺ 0,091	U 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,089	Np 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,088	Pu 3 ⁺ 0,101 4 ⁺ 0,086	Am 3 ⁺ 0,100 4 ⁺ 0,085	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 3. Ионные радиусы (нм) (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию).
В скобках приведены значения вычисленных радиусов. Для благородных газов даны значения атомных радиусов

При растворении некоторых соединений в жидкое состояние переходят иногда не отдельные ионы (Cl^- , Na^+), а их соединения простые (NH_4^+ , PO_4^{3-}) и сложные – $\text{K}_2^+[\text{BeF}_4]^{2-}$. В зависимости от знака заряда различают следующие комплексы: анионные – $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, катионные – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, смешанные – $\text{K}^+[\text{BF}_4]^{2-}$, аквакомплексные – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и нейтральные – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. К комплексным соединениям относится большинство минералов, для которых наиболее обычные анионные комплексы – все силикаты, бораты, фосфаты, сульфаты, некоторые галогениды (авогадрит $\text{K}[\text{BF}_4]$), сложные оксиды и др. В структурах минералов известны катионные комплексы, лигандами в которых выступают анионы O^{2-} , гидроксил-ионы, молекулы воды. Комплексная форма активна в миграции, сами соединения многообразны и их число значительно больше других неорганических веществ. Неионная форма миграции преобладает в органических соединениях (фульвокислоты с катионами).

Таким образом, в комплексных соединениях в узлах кристаллов находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию в кристалле и в растворах.

В структуре комплексного соединения различают: центральную частицу или *комплексобразователь* (ион или нейтральный атом); *лиганды* – атомы, молекулы или ионы, связанные с комплексобразователем. Чем больше заряд комплексобразователя, ионный или атомный радиус, тем больше его координационная емкость. Для характеристики координационной емкости служит координационное число – число лиганд, связанных с центральной частицей.

Рассмотрим конкретный пример: в соединении $\text{K}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, где Fe^{2+} комплексобразователь; CN – лиганды, их шесть; 6 – координационное число; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутренняя сфера с зарядом минус 4; ионы K_4^+ – внешняя сфера. Если в комплексобразовании участвует нейтральный атом, то у элемента ставим нуль: $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$. В роли комплексобразователей выступают преимущественно *d*-элементы и по своей способности они образуют ряд: $d, f > p > s$.

Основные правила номенклатуры комплексных соединений следующие: в первую очередь называют катион, который ставится впереди; название комплексной частицы начинается с лигандов с указанием числа ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д., затем называется комплексобразователь (русское или латинское название), а в скобках римскими цифрами указывается его валентность.

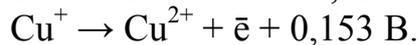
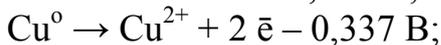
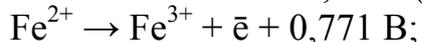
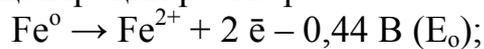
Примеры: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ – натрия гексахлоро (IV) платинат;
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааква(III)хрома хлорид.

Окисление и восстановление в природной среде протекает одновременно. При недостатке окислителей преобладает восстановление, а при избытке – окисление. Элементы, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях земной коры, делятся на следующие группы: окислители, восстановители, окислители и восстановители (в зависимости от валентного состояния и условий среды), элементы, не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях (рис. 4).

Основным окислителем на Земле является O_2 , так как содержание его высокое по сравнению с более сильным окислителем – фтором. Как окислители действуют следующие ионы и молекулы: SO_4^{2-} , CO_2 , NO_3^- , NO_2^- , Mn^{4+} . Роль ионов Ti^{4+} , VO_4^{3-} , Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , Cr^{3+} , U^{6+} , Mo^{6+} , Se^0 , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} как окислителей незначительная из-за низкого их кларка.

Самые сильные восстановители – гидратированный электрон \bar{e} , который образуется при радиолизе воды, и атомарный водород. В восстановительных реакциях принимают участие также H_2S , CH_4 , CO , Fe^{2+} , Mn^{2+} , V^{3+} и другие.

Каждый элемент характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E_0 . Однако в земной коре окисление и восстановление протекают в условиях, отличающихся от E_0 , и определяются нестандартным потенциалом Eh в зависимости от pH, температуры, давления, концентрации раствора:



Отсюда видно, что окисление Fe^{2+} происходит при более высокой величине E_0 , чем Cu^+ , значит, медь окисляется легче. Щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca) имеют низкие E_0 и Eh , легко отдают валентные электроны и вступают в соединения. Наоборот, золото ($Eh + 1,51\text{В}$) с большим трудом отдает свои валентные электроны и тяжело вступает в реакцию, поэтому находится в самородном состоянии. Другие элементы занимают промежуточное положение.

Окисление и восстановление приводят к изменению величины заряда иона и, следовательно, способности элемента к миграции или концентрации. Как правило, уменьшение заряда ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) приводит к активизации миграции элемента, при увеличении ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) – к его осаждению.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H																	He
2	Li	Be	B										C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Tr	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Рис. 4. Элементы, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях земной коры (А. И. Перельман).
 1 – как окислители, 2 – как восстановители, 3 – как окислители и восстановители (в зависимости от валентного состояния и условий среды),
 4 – элементы, не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях, а – играющие важную роль в окислительно-восстановительных реакциях в связи с большими кларками и высокой миграционной способностью, б – не играющие существенной роли в окислительно-восстановительных реакциях (главным образом из-за низких кларков и малой способности к концентрации)

У большинства элементов гидролизуеть высокоокисленных соединений выше, чем низкоокисленных (Fe, Mn, Co, Ni, Ti, Pb), и они осаждаются в окислительных условиях. При окислении легколетучих элементов происходит их концентрация (H, N, S). Форма переноса элементов при изменении Eh обычно отличается от формы его осаждения.

В водах показатель Eh колеблется от +0,7 до -0,5 В. В реакциях окисления-восстановления производится работа, равная изобарному потенциалу с отрицательным знаком ($A = -dZ$).

Типы химической связи. Характеристики структур минералов являются функцией взаимодействия между атомами, т. е. функцией химической связи между ними. *Химическая связь* – это взаимодействие атомов химических элементов, при котором происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака и понижением энергии системы. Независимо от агрегатного состояния вещества химическая связь электростатическая и может быть описана с помощью представлений о валентных электронах связанных атомов. По природе она всегда одна и та же, а выделение типов подчеркивает лишь ее разновидности по величине энергии взаимодействия атомов (Ю. К. Егоров, 2005). Химическую связь между атомами в минералах принято делить на следующие типы: металлическую, ионную, ковалентную, водородную, вандерваальсовую.

Металлическая связь характерна для химических элементов первых групп Периодической системы и интерметаллов. Ее можно представить как решетку из положительно заряженных ядер с плотной упаковкой, «погруженных» в отрицательно заряженный «газ», состоящий из свободных электронов. Они легко перемещаются внутри минерала, не нарушая типа связи. Такие структуры имеют высокую электропроводность и теплопроводность, например, медь. Энергия притяжения обусловлена перекрыванием валентных орбиталей отдельных атомов и составляет десятки килокалорий на моль.

В химических соединениях связь между элементами бывает слабой (вандерваальсовая, ионная, водородная) и сильной (ковалентная). Элементы со слабой связью легко диссоциируют и мигрируют ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). Сильная связь тормозит растворение соединений и они мигрируют в виде простых или сложных комплексов (SO_4). Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков.

В газах, жидкостях молекулы взаимосвязаны благодаря *вандербальсовым* силам (4,18–20,9 кДж/моль). Молекулы слабо взаимодействуют между собой как слабо заряженные диполи с разным зарядом на противоположных концах. Ориентировка соседних диполей все время изменяется. Однако диполи притягиваются, так как на ближних участках всегда будет избыток отрицательного заряда с одной стороны и недостаток с другой. В результате диполь-дипольных взаимодействий возникают такие слабые связи. Для молекул характерна летучесть, отсутствие электро- и теплопроводности. Связь типична для молекул инертных газов, хлора, азота и других газов.

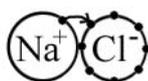
Сильнее *водородная* связь (16,7–33,4 кДж/моль), которая характерна для воды и органических соединений. С химической точки зрения она близка к ионной связи, но является направленной, т. е. сохраняет черты ковалентной связи. Атомы водорода одной молекулы взаимодействуют с атомами кислорода соседних молекул воды благодаря *полярной* природе H_2O . Полярность связей делает воду активным растворителем соединений. Поляризация химических связей заключается в смещении электронов, осуществляющих связь, в сторону более электроотрицательного атома под действием электрического тока. Химическая связь определяется преимущественно силами электрического кулоновского притяжения. Водородная связь придает воде относительную вязкость, позволяет ей существовать в широком диапазоне температур, что важно для поддержания жизни.

Схема водородной связи следующая: $A^- - H^+ \cdots B^-$. Атом водорода ковалентно связан с атомом элемента А, обладающим высокой электроотрицательностью. С отрицательно заряженным атомом другой молекулы В, которая обладает неподеленной электронной парой, он образует вторую связь. В структурных формулах водородная связь обозначается пунктиром. В роли элементов А и В выступают атомы F, O, N, реже – Cl, S. Обычно водородная связь в два раза длиннее ковалентной и во столько раз короче вандерваальсовой, поэтому по энергии она занимает промежуточное положение.

В биологических системах слабые силы взаимодействия играют существенную роль, так как многие звенья метаболических процессов могут реализоваться лишь при условии, что разрываемые связи не обладают высокой энергией и потому водородная связь может обуславливать развитие процесса перестройки структуры, ведущей к существенным изменениям генетической информации, заключенной в молекуле. В белках водородная связь «сшивает» цепные молекулы и образует полимеры. Наличием водородной связи определяются структура

и свойства многих неорганических соединений – воды, кристаллогидратов, аммиакатов и др.

Ионная связь (20–30 кДж/моль) характерна для соединений щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) с галогенами (F, Cl, Br, I), которые имеют высокую электроотрицательность. В ионной связи происходит переход электронов с наружных орбиталей металла на орбитали неметалла:

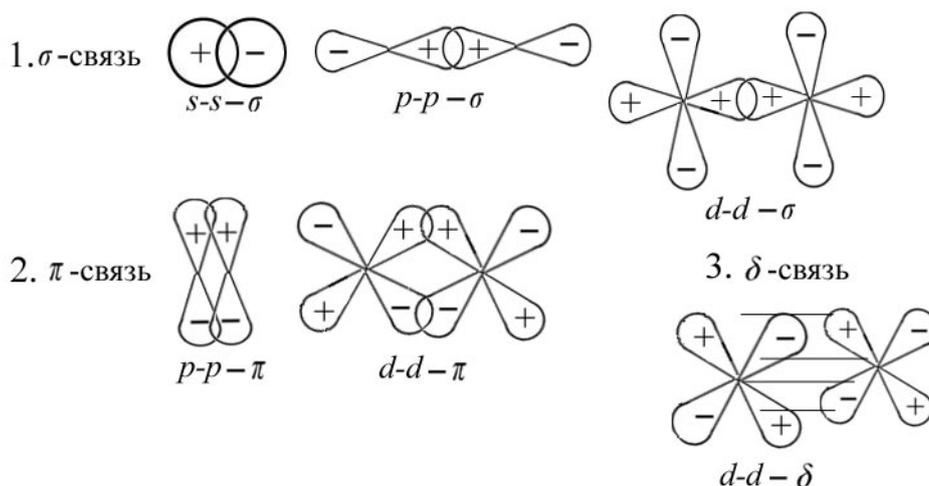


Молекулы с ионной связью образуют непрочную кристаллическую решетку минералов. Связь осуществляется силами электростатического взаимодействия (притяжения) между положительными и отрицательными ионами и равномерно распределяется в пространстве кристалла. Электрический заряд, образующий ионную связь, распределяется по всей поверхности иона, поэтому катионы стремятся окружить себя как можно большим числом анионов, в результате чего кулоновское отталкивание и притяжение взаимно компенсируется.

Ковалентная связь весьма прочная (209,0–250,8 кДж/моль). Этот вид связи устанавливается, когда внешние электронные орбитали атомов взаимно перекрываются и образуют общие молекулярные орбитали:

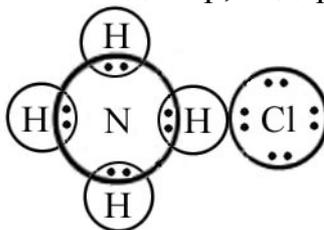


В этом случае электроотрицательность атомов, вступающих в реакцию, примерно одинакова. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков. Ковалентная связь возникает между одинаковыми (O_2) или близкими по свойствам атомами. Каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию, как у благородных газов. Между взаимодействующими атомами на 15–20 % увеличивается электронная плотность, что приводит к уменьшению энергии структуры и ее стабилизации. Различают три вида ковалентных связей: σ -, δ -, π -связи. Их образование связано со строением электронных орбиталей. Для элементов с s -орбиталями характерна только σ -связь, для p -орбиталей – σ - и π -связи, для d -орбиталей – σ -, δ - и π -связи, для f -орбиталей – δ -связи со сложными пространственными конфигурациями. Приводим модели ковалентных связей в зависимости от строения орбиталей:



В роли комплексообразователя может выступать любой элемент системы, но наиболее обычна она для элементов p -, d - и f -орбиталей. Для них возможна ковалентная и донорно-акцепторная связь с лигандами, роль которых обычно выполняют анионы p -элементов с высокой электроотрицательностью: O^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- , NO_2^- , SO_4^{2-} и молекулы H_2O , H_3N , CO .

Донорно-акцепторная связь. Между ионной и ковалентной связями нет резкой границы, поэтому больше всего природных минеральных соединений с промежуточной, переходной (донорно-акцепторной) связью. В зависимости от расположения переходных электронов связь может приближаться к ионной или ковалентной, что отражается на растворимости и миграции элементов. Например, в соединении NH_4Cl водород, отдав свой электрон атому хлора, вступает в связь с атомом азота, который передает в общее пользование электронную пару. Азот выступает как донор, водород – как акцептор:



Донорно-акцепторная связь особенно характерна для комплексных соединений и по своей природе тождественна ковалентной связи, отличаясь лишь способом образования.

Электроотрицательность (ЭО), по Полингу, – это способность атомов в молекуле притягивать к себе электроны. Она зависит от заряда ядра атома, валентности, строения электронной оболочки. При образовании связи между атомами общая электронная пара смещается

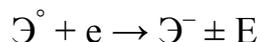
к более электроотрицательному элементу и смещение будет тем больше, чем больше отличаются электроотрицательности атомов (например, в HCl она смещается к Cl). Атом хлора более электроотрицателен, чем атом водорода. Наиболее электроотрицательны атомы фтора, кислорода и хлора. В периодах слева направо она увеличивается, а в главных подгруппах сверху вниз – уменьшается. Чем более типичен металл, тем меньше его ЭО (Na). Высокая ЭО у неметаллов (F). ЭО характеризует также обобщенные кислородно-щелочные свойства элементов, т.е. насколько типична для этого элемента роль донора (катиона) или акцептора электронов (аниона) в соединении. ЭО используется также для прогнозирования типа химической связи, химических соединений между теми или иными конкретными элементами.

Ниже приводим величины ЭО в кДж/моль (А.С.Поваренных, 1977):

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	I
504	502	419	398	377	2553	1925	1758	1571
Zn	Cd	Hg	Ag	Au	S	Fe	Ni	Pb
858	816	900	733	879	1571	744	879	733

Согласно Л. Полингу, ЭО выражается в электровольтах. Элементы с резко отличающейся ЭО (Na, Cl) дают ионную связь, с близкой (Zn S) – ковалентную, что в конечном счете определяет их миграционную способность. Знание электроотрицательности атомов химических элементов позволяет также предсказывать распределение электронной плотности в молекулах.

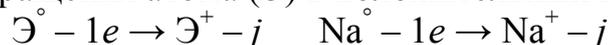
Энергия сродства к электрону (или сродство к электрону) – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому $\overset{\circ}{\text{Э}}$ с превращением его в отрицательный ион $\overset{-}{\text{Э}}$:



Энергия сродства к электрону будет положительной, если она выделяется и является отрицательной, а также используется в реакции. Наибольшим сродством к электрону обладают галогены, т. е. при присоединении к атомам галогенов электрона выделяется больше всего энергии. И, наоборот, сродство к электрону большинства металлов отрицательно, т. е. энергия затрачивается, и поэтому присоединение электрона к атомам в большинстве случаев энергетически невыгодно. Эта энергия выражается в электрон-вольтах. Она важна для понимания природы химической связи и процессов образования отрицательных ионов. Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присое-

диняет электрон. Сродство атомов металлов к электрону равно нулю. У атомов неметаллов сродство к нему тем больше, чем ближе он находится в Периодической системе Д. И. Менделеева к инертному газу.

Энергия ионизации (j), или *потенциал ионизации* атома, – это количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома и превращения атома (Э) в положительный ион (Э^+):



Чем легче атом отдает электрон, тем меньшая энергия ионизации, тем сильнее выражены его восстановительные (металлические) свойства. В периодах Периодической системы Д. И. Менделеева слева направо значение энергии ионизации увеличивается (\rightarrow) (слабее восстановительные свойства), так как положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Например, натрий будет иметь минимальную энергию ионизации из всех элементов третьего периода, поэтому он самый сильный восстановитель и самый активный металл.

В главных подгруппах сверху вниз ($\text{N} \rightarrow \text{Vi}$) значение энергии ионизации уменьшается, поскольку сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются. Потенциал ионизации – величина обратная химической активности элемента, и поэтому наибольшая она у инертных элементов.

С потенциалом ионизации связан *потенциал возбуждения* (I) – разница между последовательными потенциалами ионизации ($I = i_2 - i_1; i_3 - i_2$). Близкие значения I у элементов определяют одинаковые результаты геохимического поведения. Например, сходство геохимии Fe^{2+} и Ge^{2+} вытекает из сродства их потенциалов возбуждения.

Для отрыва одного электрона у водорода ($\text{H} \rightarrow \text{H}^+$) необходимо затратить 13,595 Эв энергии, у $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$ – 24,58 Эв. Чем больший по счету отрывается электрон, тем больший потенциал ионизации ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{2+}$ – 54,403 Эв).

Энергия кристаллической решетки (ЭК) определяет энергетическую характеристику ионов, атомов и кристаллов. Для минералов рассчитывается сумма энергетических констант ионов в решетке минерала. А. Е. Ферсман рассчитывал ЭК ионов в условных единицах, умножение которых на 1071,74 дает значение в килоджоулях. Малые ЭК у щелочных металлов и галогенов. Примеры величин ЭК ионов: Li^+ – 0,65; Na^+ – 0,45; K^+ – 0,36; Cs^+ – 0,30; Mg^{2+} – 2,10; Ca^{2+} – 1,75; F^- – 0,37; Cl^- – 0,25; Br^- – 0,22; I^- – 0,18.

Формула для вычисления энергии решетки (u) следующая:

$$u = 1071,74 (a \cdot \text{ЭК}_1 + b \cdot \text{ЭК}_2 + \dots n \cdot \text{ЭК}_n)$$

Ферсман предложил также коэффициент ВЭК, равный ЭК, деленной на валентность. Для анионов эта величина составляет половину ионного потенциала Картледжа: $W / 20 R$. Оба показателя (ЭК, ВЭК) приближительные полуколичественные.

С малыми ЭК ученый связывал легкую растворимость минералов, высокую миграционную способность. В ряде случаев последовательность кристаллизации соответствует понижению энергии решетки.

Идея А. Е. Ферсмана о важности энергетического подхода к миграции химических элементов имеет методологическое значение. На основе ЭК и ВЭК он разрабатывал геоэнергетическую теорию и стремился построить энергетическую модель физико-химической миграции ионов в земной коре. Многие процессы протекают в направлении уменьшения термодинамических потенциалов. Характеристикой этих процессов служит величина ЭК образующихся минералов.

Ионный потенциал представляет собой производную величину от соотношения валентности и ионного радиуса (W/A). Его предложил Дж. Картледж (1928) с целью характеризовать миграционные свойства гидроксидов и оксидов. По величине рассчитанного ионного потенциала В. М. Гольдшмидт (1933) разделил все химические элементы на три группы (рис. 5).

В первую группу вошли химические элементы с ионным потенциалом от 0 до 3 (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ca, Mg, Ba, Zn, Sr, Mn^{2+} , Fe^{2+}). Они легко мигрируют и переходят в осадок в ландшафтах с аридным климатом. Их катионы не образуют комплексные ионы. При малых значениях ионного потенциала химический элемент ведет себя как щелочной металл.

Вторую группу образуют элементы с ионным потенциалом от 3 до 10 (Al, Ti, Si, Be, Fe^{3+} , Mn^{4+} , Th, Zr, V, Nb, Hf, Sc, Ga, Cr, Sn, Mo, Lu, Y). Гидроксиды и оксиды этих элементов труднорастворимы в воде и легко осаждаются. Образуют комплексные ионы и гидролизаты. В эту группу входят типичные металлы.

Третью группу составляют элементы с ионным потенциалом от 10 до 50 (C, P, N, B, S, As, Se, Te). Оксиды этих элементов выполняют функцию анионов угольной, фосфорной, азотной и других кислот и активно мигрируют в воде. Кроме того, они образуют кислоты, и ион водорода повышает кислотность воды, растворимость других минеральных соединений. Эти химические элементы образуют группу типичных неметаллов.

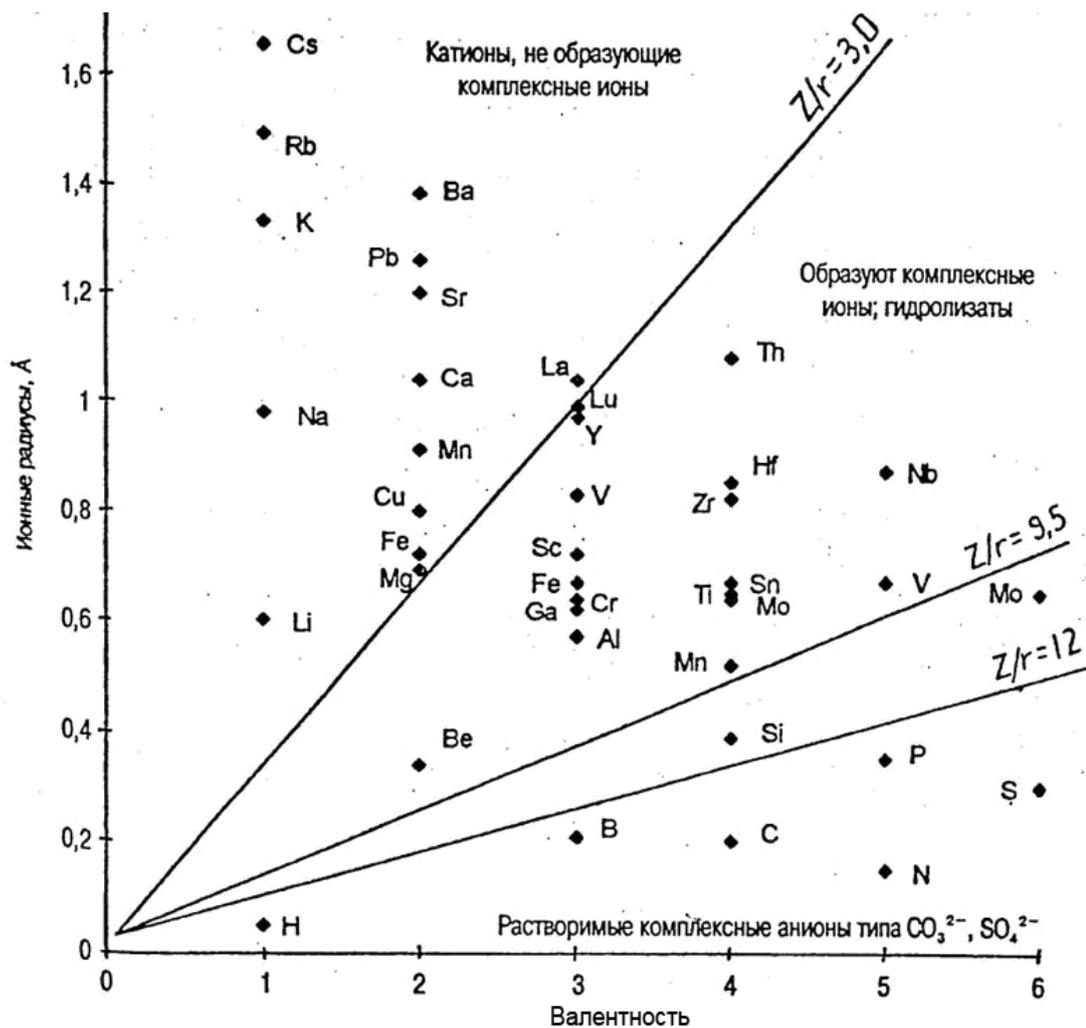


Рис. 5. Величины ионных потенциалов и связанные с ними свойства ионов (по В. М. Гольдшмидту с дополнениями В. В. Щербины)

Связь кларка с геохимическим поведением элементов

Химические элементы в системе распределяются по нормальному и логнормальному закону или асимметрии. Поэтому для статистической обработки можно использовать методы, основанные на теории вероятности.

Величина кларка определяет геохимию элемента в земной коре по закону Гольдшмидта, поэтому она определяется как его химическими свойствами, так и величиной его кларка. Например, элементы с одинаковыми кларками ведут себя по-разному (Ga, Ni, Co, Sn, U), а с разными имеют сходство (S и Se, Cu и Sr). В природе химические элементы вступают во взаимодействие не пропорционально их массам, а в

соответствии с количеством их атомов. Поэтому различают массовые и атомные кларки (табл. 5).

Таблица 5

Атомные и массовые кларки элементов

Легкие элементы			Тяжелые элементы		
Элемент	Массовый кларк	Атомный кларк	Элемент	Массовый кларк	Атомный кларк
O	47	58	U	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-12}$

У легких элементов количество атомов больше при малой массе, у тяжелых – большие массы при малом количестве атомов. Близкие по химическим свойствам элементы резко различаются по кларкам: Na – 2,50 %; Rb – $1,5 \cdot 10^{-2}$; Li – $3,2 \cdot 10^{-3}$; Cs – $3,7 \cdot 10^{-4}$ %. Разные по свойствам химические элементы имеют близкие кларки: Mn – 0,1 и P – 0,093; Rb – $1,5 \cdot 10^{-2}$ и Cl – $1,7 \cdot 10^{-2}$. В земной коре преобладают легкие элементы до железа включительно. Доминируют элементы с четными номерами по атомной массе (86,43 %) как наиболее устойчивые, и очень мало их с нечетными номерами (13,53 %). Особенно большие кларки имеют те элементы, атомная масса которых делится на четыре, например, O, Mg, S, Ca и т. д. (рис. 6).

Среди атомов одного и того же элемента преобладают изотопы с массовым числом, кратным четырем, например: ^{16}O – 99,76 %; ^{17}O – 0,04; ^{18}O – 0,2; ^{32}S – 95,01; ^{33}S – 0,75; ^{34}S – 4,22; ^{36}S – 0,02 %. Элементы с четными порядковыми номерами имеют большее число изотопов, чем с нечетными: № 50 Sn – 10 изотопов; № 9 F – 1 изотоп. В зависимости от генезиса элемента соотношение между изотопами в природе будет разным, а атомная масса отличаться, как индикатор происхождения пород. Это используется в геологии, например: атомная масса Pb 207,21, в урановых рудах – 206,1, в ториевых – 207,97. При этом химические свойства всех видов свинца одинаковые. Химический элемент устанавливают не по массе изотопа, а по совокупности атомов с одинаковым положительным зарядом ядра. Среди четных элементов, начиная с № 2 – He, наибольшим кларком обладает каждый шестой: № 8 – O; № 14 – Si; № 20 – Ca; № 26 – Fe; № 32 – Ge; № 38 – Sr и т.д. Аналогичное правило среди нечетных элементов, начиная с № 1 – H: № 7 – N; № 13 – Al; № 19 – K; № 25 – Mg; № 31 – Ga; № 37 – Rb и т. д.

Редкие элементы мигрируют интенсивнее, чем близкие им по химическим свойствам более распространенные. Поэтому редкие анионы (CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-}) соединяются с распространенными катионами (Ca, Mg, Fe) и наоборот. «Химическое» поведение элемента отличается от «геохимического». Например, S и Se сходны по химическим свойствам, а в геохимии отличаются: S – ведущий элемент многих процессов, образует руды, сульфиды, другие минеральные формы, для Se это нехарактерно.

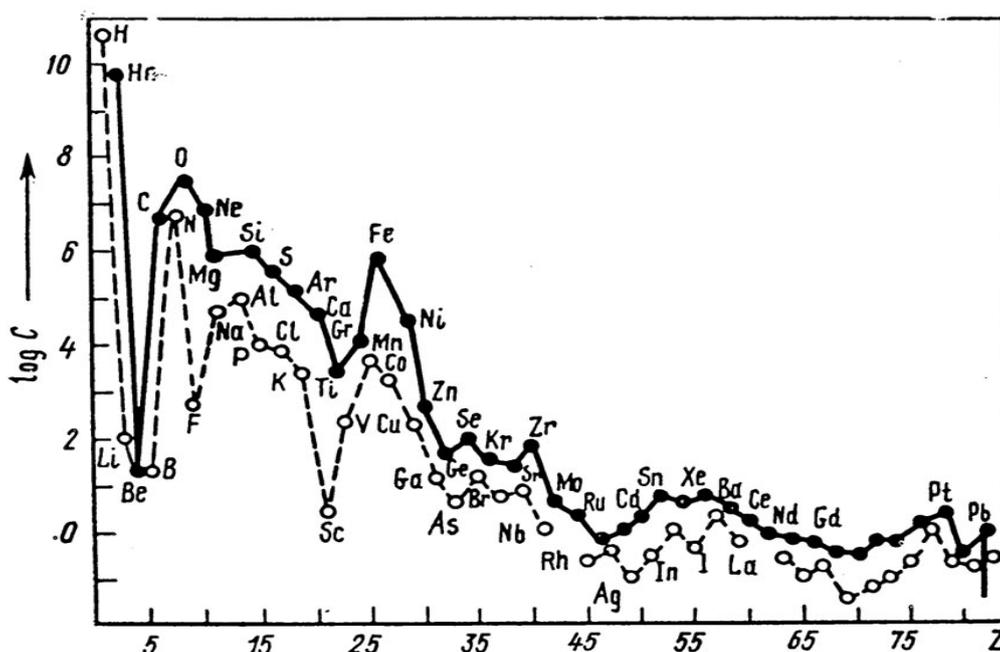


Рис. 6. Относительная атомная распространенность химических элементов в Солнечной системе в зависимости от порядкового номера Z (по А. Аллеру и Д. Россу). Черными кружками обозначены четные номера, светлыми – нечетные

Ведущие элементы определяют геохимические особенности системы и выступают в роли *типоморфных элементов* или *геохимических диктаторов*. Примером может служить водород. При высоком его содержании в растворе среда имеет кислую реакцию, которая разрушает минеральные соединения и переводит их в миграционную форму. Кларк влияет на способность элементов образовывать минералы. Число минеральных видов элемента уменьшается с уменьшением его кларка. Например, при величине кларка от 1 до 10 % элемент может образовывать до 239 соединений, при кларке 10^{-5} – 10^{-6} % – всего до 23 минеральных видов. С уменьшением кларков отсутствуют усло-

вия для концентрации элементов, труднее достигаются произведение растворимости и выпадение самостоятельной фазы из расплава.

Способность элементов к минералообразованию (M) определяется отношением числа минералов (n) данного элемента к его кларку (K) в земной коре (табл. 6):

$$M = n / K.$$

По Е. М. Квятковскому, элементы с большой способностью к минералообразованию называются *минералофильными* (Si, C, Fe, Bi, Te, Se, U, S), с малой – *минералофобными* (Mg, Ba, Ga, Rb, Sr, In, Tl, TR).

Таблица 6

Минералообразование элементов (по А.С. Поваренных, 1977)

Элемент	Кларк (K)	Число минералов (n)		Способность к минералообразованию (M)	
		в земной коре	в гипергенных условиях	в земной коре	в гипергенных условиях
Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	17	6	$2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	66	29	$8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$
V	$9 \cdot 10^{-3}$	61	10	$6,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	53	40	$9,1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$

На образование минералов влияет изоморфизм. Ионные радиусы Na и Cu почти одинаковые, но у них большое различие по величине ЭО: Na^+ ($r_o = 95$ пм, ЭО = 0,9), Cu^+ ($r_o = 96$ пм, ЭО = 1,9), т. е. разница между элементами по ЭО составляет 1,0. Однако пределы взаимной смесимости резко возрастают, если повышается температура и давление, что соответствует гипогенным условиям. Часть элементов входит в кристаллы распространенных «идеальных изоморфных партнеров»: Rb→K; Hf→Zn, Re→Mo. Почти 1/3 всех стабильных элементов либо не образуют собственных минералов, либо образуют очень редкие минералы в специфических условиях (высокое давление, температура и др.): Ge, Ga, Sc, Ta, Nb, Cd, In, Tl, Y, платиноиды, редкие земли, т. е. чем тяжелее элемент, тем меньше его минеральных видов. Некоторые космические системы имеют близкие спектры по атомным кларкам (рис. 7). У каменных метеоритов и Солнца кларки по большинству элементов сходны, за исключением резких различий по N, In, Re, B, C. Атомные кларки кислых пород Земли представлены в виде плавной ниспадающей кривой от водорода до палладия. Во всех трех геохимических системах атомные кларки совпадают по Si, Ti, отчасти V.

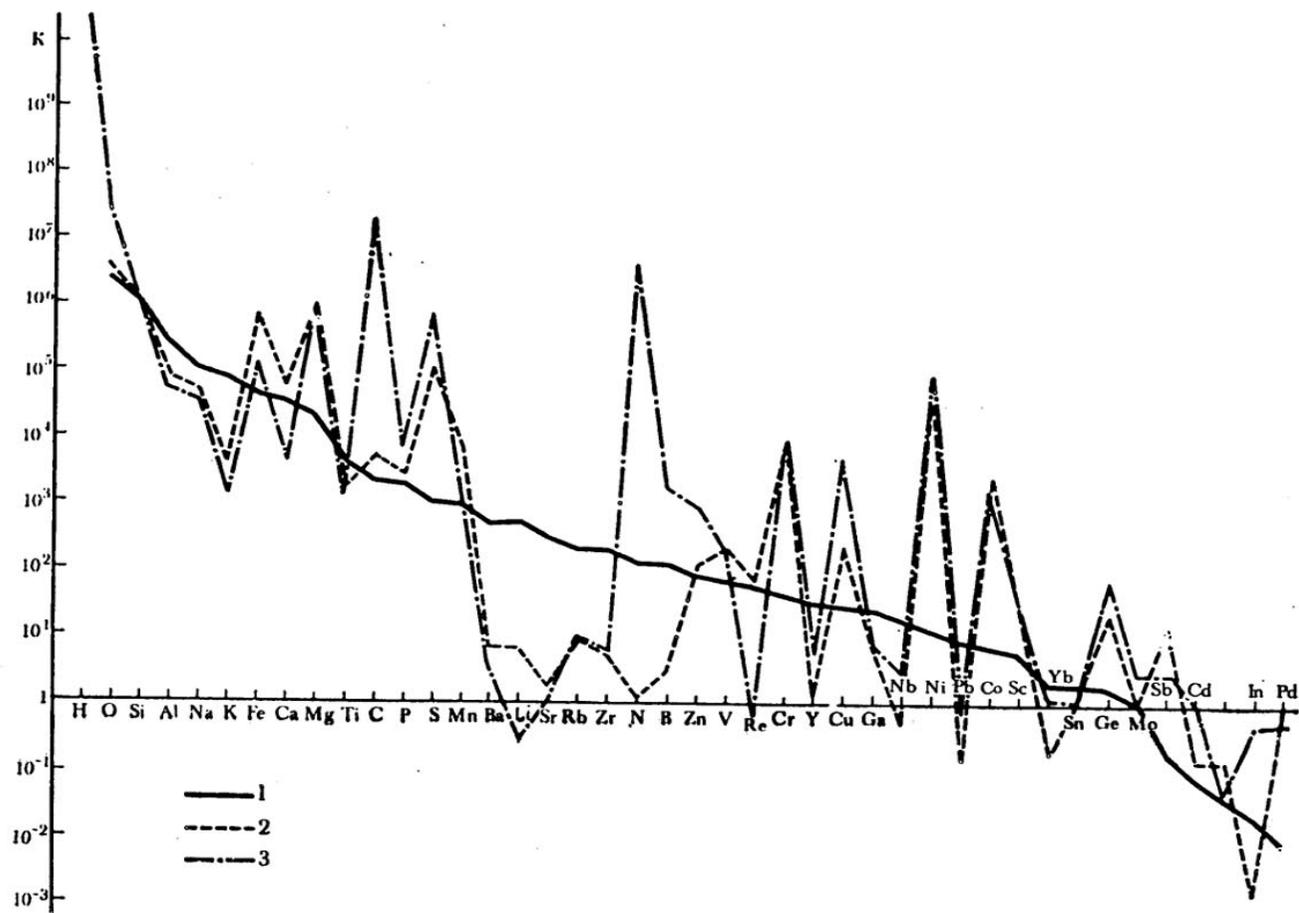


Рис. 7. Атомные кларки кислых пород (1) каменных метеоритов (2) и Солнца (3).
Содержание Si в каждой системе принято равным 10^6

6. ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ И РОЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

В каждой геосфере Земли создаются специфические внешние факторы миграции в зависимости от изменения соотношений температуры, давления и концентрации раствора. Эти параметры обуславливают специфику термодинамики системы, которая, в свою очередь, создает условия для формирования тех или иных геохимических процессов. Рассмотрим особенности формирования среды, в которой постоянно протекают миграция, концентрация и рассеивание элементов.

Внешние факторы миграции

Ведущими факторами природной среды являются *температура, давление, концентрация раствора*, в гипергенной зоне дополнительно влияет *тип климата*. В зависимости от соотношения факторов изменяются условия от активной миграции элементов в жарком гумидном климате до их концентрации в аридном климате. В гипогенных условиях активная миграция возможна при высоком давлении и температуре, а кристаллизация – при понижении этих параметров. Таким образом, воздействие внешних факторов следует рассматривать самостоятельно в двух сферах: гипергенной и гипогенной.

Гипергенная зона является главным местом действия солнечной радиации. Под ее влиянием прямо или косвенно протекают все гипергенные процессы и связанная с ними миграция элементов. Потребление энергии и ее расход изменяются в зависимости от природной зоны. На ежегодную продукцию растительной массы затраты энергии колеблются от 2,5 кал/см² в год в тундре до 2000 кал/см² в год во влажнотропических лесах (для лесов умеренных широт 100–400 кал/см² в год). На разрушение минералов и освобождение элементов (минеральное преобразование) затрачивается 0,2–0,5 кал/см² в год в тундре и пустыне и 10–15 кал/см² в год во влажных тропиках.

Скорость геохимических процессов определяется динамикой температуры. В теплый сезон контрасты температур колеблются от 5–6 °С до 40–50 °С. Повышение температуры активизирует процессы и миграцию. В тундре из-за низких температур геохимические процессы и миграция замедлены, во влажных тропических лесах высокая температура и влажность повышают скорость процессов и миграцию в 9,5 раза. Использование энергии на процессы во влажных тропических лесах в 30–35 раз выше по сравнению с тундрой.

Давление как фактор миграции элементов в зоне гипергенеза имеет меньшее значение, чем температура. В пределах вертикального профиля атмосферное давление составляет 1 атм и изменяется не более чем $\pm 3\%$. Такое колебание давления активизирует лишь растворение газов в воде и косвенно влияет на гидролиз минералов.

Различное соотношение температур и увлажнения приводит к формированию различных типов климата. Среди них наиболее контрастные аридный и гумидный типы. В аридном климате при выпотном водном режиме создаются условия для активизации галогенеза, повышенной концентрации растворов, прежде всего, галогенов, щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Ba, Cl, Br, I и др.). Гумидный климат создает промывной тип водного режима, который способствует выносу всех легкорастворимых и концентрации труднорастворимых соединений Fe, Al, Ti, Zr и др. Концентрация растворов минимальная. Моря и океаны отличаются повышенной концентрацией растворов, из которых осаждаются тяжелые элементы.

Гипогенная зона характеризуется высокими и сверхвысокими температурами, давлением и концентрацией химических элементов, что приводит к метаморфизации и магматизации пород, насыщению водных гидротермальных растворов. Во внутренних сферах Земли миграция элементов ограничена. В магме они распределяются более или менее равномерно и дифференцируются под действием гравитации: более легкие оказываются в верхней зоне, а тяжелые – в нижней. Снижение ведущих параметров гипогенной зоны приводит к трансформации фазы в ходе кристаллизации и последовательности образования минеральных видов с включением изоморфных форм более редких элементов. В ходе кристаллизации и других гипогенных процессов вблизи поверхности Земли, при излиянии магмы или извержении вулканов, происходит равномерное или концентрированное распределение элементов на разных глубинах в виде месторождений.

Большинство освоенных месторождений железных руд по генезису обязано формированию под влиянием гипергенных процессов настоящего или геологического времени.

Термодинамика физико-химической миграции

По конечным результатам рудообразующих процессов, наблюдаемых в настоящее время, геолог может судить о природных процессах, которые протекали в далеком прошлом и привели к формирова-

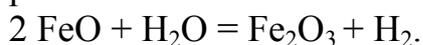
нию месторождений полезных ископаемых. Восстанавливая развитие природного процесса по его конечным результатам, мы расшифровываем его генезис и на этой основе научно и обоснованно прогнозируем открытие месторождения, целенаправленно осуществляем его поиски. Сложность разрешения генезиса месторождения иногда приводит к возникновению противоположных теорий и гипотез. Например, формирование гидротермальных рудных месторождений рассматривалось по аналогии с кристаллизацией вещества из нагретого раствора при его охлаждении.

Созданы теории различных физических и химических процессов (диффузии, фильтрации, кристаллизации и др.). Построена теория метасоматических процессов на термодинамической основе и зональности горных пород, основанная на концепциях «мозаичного» равновесия и «фильтрационного эффекта» разработанных Д. С. Коржинским (1952) и его школой (В. А. Жариковым, Л. Л. Перчуком). Позже В. С. Голубев (1981) разработал теорию динамики метасоматоза и математических моделей геохимических процессов (теплопроводности, плавления, кристаллизации, растворения). На границе геохимии и физической химии появилась физическая геохимия, которая занимается изучением природных фазовых реакций на основе равновесного термодинамического метода.

Термодинамика – изучает химические реакции, фазовые переходы (растворение, испарение и кристаллизация веществ, растворов и обратные им процессы), адсорбцию, переход энергии из одной формы в другую и от одной части системы к другой в различных геохимических процессах. Она дает геохимии хорошо отработанный аппарат, который позволяет проверить количественное изучение любых химических превращений, сделать оценку условий протекания того или иного процесса. Например, требуется определить устойчивые твердые фазы в системе $Al_2O_3-H_2O$ при температуре $25^\circ C$ и атмосферном давлении. Известно, что древние осадки содержат диаспор $AlO(OH)$, а молодые – гиббсит $Al(OH)_3$. Существовала гипотеза, что диаспор образуется в результате дегидратации гиббсита при нагревании и это подтверждается экспериментом. Однако, термодинамический расчет показывает, что при температуре $25^\circ C$ реакция $Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) + H_2O$ идет в сторону образования диаспора, т. е. данная реакция должна протекать самопроизвольно. Скорость реакции мала, поэтому диаспор в осадочных породах встречается только в древних осадках.

Термодинамика может определить количественно равновесный состав и анализировать любую по сложности природную систему, ко-

личественно учесть многие факторы, влияющие на образование минералов, оценить их роль, выявить основные причины, приводящие к образованию месторождений полезных ископаемых. Реализуется на базе ЭВМ с использованием методов математического моделирования. Например, И. Л. Ходаковский и другие (1978) выполнил прогноз состава пород поверхности Венеры до посадок автоматических станций «Венера» по составу атмосферы, температуре, давлению и вероятному среднему составу преобладающих пород. На ЭВМ рассчитан минеральный состав грунта, из чего следует, что породы Венеры содержат больше Fe_2O_3 , чем на Земле, поэтому возникла гипотеза об израсходовании воды Венеры на окисление железа:



Термодинамика позволяет исследовать устойчивость и стабильность минеральных ассоциаций при условиях, которые трудно воспроизвести экспериментально; провести по простым математическим соотношениям провести согласование термодинамических данных для всех изученных веществ; выполнить интерполяцию результатов для получения промежуточных значений, а также экстраполяцию данных в область, не охваченную экспериментом. Многие величины констант равновесия, предсказанные на основе теоретических обобщений, оказались достаточно надежными.

Ограничения использования термодинамики, по М. В. Борисову и Ю. В. Шварову (1992), следующие:

- 1) термодинамика равновесных процессов рассматривает только начальные и конечные состояния системы;
- 2) промежуточные факторы, механизм реакций, время течения процессов – область химической кинетики;
- 3) роль кинетического фактора важна в гипергенных условиях;
- 4) невозможно получить в обозримом будущем всю информацию по термодинамическим свойствам минералов, частицам водных и газовых растворов.

Термодинамический анализ начинается с выделения рассматриваемой совокупности веществ, называемых *системой*. Границы системы определяются задачами исследования. Законы термодинамики справедливы только для макросистем (минералы, породы). Следует определить характер системы по взаимодействию ее с внешней средой: *изолированная* – без обмена теплом и веществом с внешним миром; *закрытая* – без обмена веществом; *открытая* – возможен обмен веществом и энергией с внешним миром. Все природные системы открытые. Они могут быть *гетерогенными* и *гомогенными*. Части гомо-

генной системы, отделенные друг от друга физической поверхностью раздел, называются *фазами* (минерал, газ, жидкий раствор). Для описания всех фаз системы используются *компоненты системы* – индивидуальные вещества, взятые в наименьшем количестве. Для описания состояния систем используются *параметры*. Термодинамическим параметром может быть такое свойство системы, которое определяет ее состояние. Свойства системы бывают *экстенсивные* и *интенсивные*. Первые зависят от массы или числа частиц системы, т. е. обладают свойством аддитивности: объемом (V), энтропией (S), энтальпией (H), внутренней энергией (U), массой (M) и др. Вторые не зависят от массы или числа частиц: температуры (T), давления (P), концентрации (C), плотности (D). Основные параметры состояния системы: T, P, C, D, V . Как функция основных рассматривается S, H, U и др.

Если скорость изменения внешних условий (T, P, C) больше, чем скорость изменения самой системы, то не будет соблюдаться независимость изменения свойств самой системы на пути перехода. Например, в случае быстрого охлаждения расплава получаем стекло, при медленном – кристаллы.

Термодинамический процесс – всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра. Равновесное состояние системы в ходе процесса достигается, если в ней протекали все макропроцессы и установилось равенство интенсивных параметров.

Выход каждой природной системы из состояния относительного равновесия диктуется законами термодинамики. *Первый закон термодинамики* является частным случаем общего закона сохранения энергии (Q) в данной системе: $Q = \Delta U + A$ (работа).

Второй закон термодинамики, имеющий значение для понимания химических процессов в земной коре, гласит: коэффициент полезного действия тепловой системы (при переходе от более теплой части к более холодной) всегда бывает меньше единицы и выражается формулой:

$$K = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где Q_1 – теплота теплоотдачи, Q_2 – теплота теплоприемника, $T_1 - T_2$ – разность их температур.

Величина, полученная из отношения потока теплоты к совершаемой работе и названная *энтропией*, оказалась необходимой для определения направления природных процессов. В системе для нее характерно экстенсивное свойство, изменение которого связано с поглощаемой теплотой и температурой системы. Поэтому второй закон

термодинамики может быть сформулирован следующим образом: в изолированных системах могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс самопроизвольно может идти только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением. Стремление к равновесию в данной системе выражается термодинамическим изобарно-изотермическим потенциалом (Z):

$$Z = U - TS - PV.$$

В обратимых изотермических процессах изменение энтропии (ΔS) равно тепловому эффекту процесса (Q), деленного на абсолютную температуру:

- в самопроизвольном процессе $\Delta S > Q / T$;
- в равновесном процессе $\Delta S = Q / T$;
- в несамопроизвольном процессе $\Delta S < \delta Q / T$.

Энтропия вычисляется из теплоемкости и измеряется в Дж/град·моль.

Третий закон термодинамики (постулат Планка) гласит: энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле ($-273,15^\circ\text{C}$) равна нулю:

$$\lim S / T \rightarrow 0.$$

Изменение внешних факторов (P , T , C) нарушает равновесие и приводит к новым превращениям в системе. Эти превращения совершаются согласно закону Ле-Шателье, **если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать какое-либо воздействие, то оно вызовет процесс, который будет стремиться ослабить это воздействие.**

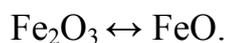
Частное приложение этого закона можно показать на следующих примерах.

При остывании магмы кристаллизуются минералы, образование которых сопровождается выделением тепла, противостоящего понижению температуры.

В водах соленого озера осенью при понижении температуры тепло выделяется и соли выпадают в осадок. Весной при повышении температуры осадок растворяется, происходит поглощение тепла. Значит, принцип Ле-Шателье позволяет определить направление процесса при изменении T , P , C и может быть применен только для равновесных систем, но не действует при процессах выветривания.

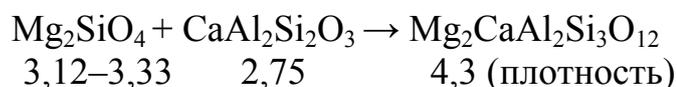
Возрастание температуры приводит к снижению теплового эффекта экзотермических реакций. Согласно формулировке Я. Вант-Гоффа, при повышении температуры равновесие смещается в сторону

процесса, идущего с поглощением, а при понижении – с выделением тепла. В условиях земной поверхности окисление железа сопровождается выделением тепла, но при высоких температурах в недрах эта реакция идет с поглощением тепла и процесс направлен в сторону восстановления железа:



С повышением температуры возрастает растворимость солей, которая сопровождается поглощением тепла.

Возрастание давления вызывает реакции, приводящие к образованию веществ с уменьшенными объемами и повышенной плотностью. Например, при увеличении давления оливин и анортит превращаются в гранат:



При повышении концентрации в реакции какого-либо из компонентов происходит переход вещества в другую фазу. Химические реакции протекают в направлении понижения содержания избыточного компонента. Например, в кислых магмах выделяются минералы, богатые кварцем, а в основных, обогащенных Mg, в первую очередь Mg_2SiO_4 , а щелочных – минералы, богатые щелочами.

Изменение равновесия системы при повышении концентрации происходит по закону действующих масс: скорость химических реакций пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

При постоянной температуре и давлении движущей силой всех процессов является изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

У. Гиббс считается основателем современной термодинамики, так как разрабатывал применение законов термодинамики для изменения физического состояния вещества и химическим реакциям. Он сформулировал *правило фаз*, ввел понятие *изобарный потенциал* и др. Я. Вант-Гофф применил термодинамику к осадочным породам, В. М. Гольдшмидт – к метаморфическим.

Правило фаз Гиббса является одним из законов физической химии и встречает трудности в практическом применении: в равновесной гетерогенной системе число термодинамических степеней свободы (ν) связано простой закономерностью с числом фаз, т.е. минералов (ϕ), и числом компонентов (κ):

$$\nu = \kappa - \phi + n,$$

где n – число внешних факторов (T, P), влияющих на равновесие в данной системе; $\phi_{max} = k$.

Под **наименее термодинамической степенью свободы** понимается число условий (T, P, C), которые можно изменять по желанию в определенных пределах, не сменяя числа или видов фаз системы.

Д. С. Коржинский сформулировал принцип дифференциальной подвижности компонентов, который, по мнению В. А. Жарикова, отражает самые общие закономерности природных процессов и является одним из главных и общих геологических законов: **компоненты в природных системах ведут себя качественно неодинаково; для инертных компонентов независимыми являются экстенсивные, для подвижных – интенсивные параметры.** Например, при альбитизации ортоклаза инертными компонентами являются Al, Si, подвижными – K, Na.

В термодинамике используются также химическое сродство, произведение растворимости, константа равновесия, правило торможения химических реакций.

Химическое сродство – способность элементов вступать в химическую реакцию (как $\text{FeS} + \text{O}_2$, но не бывает реакции $\text{O}_2 + \text{Au}$). Однако отсутствие взаимодействия не всегда означает отсутствие сродства, так как часто влияют кинетические процессы. Оценкой химического сродства служит не тепловой эффект, а максимальная работа реакции, прошедшая в условиях изотермического процесса.

Константа равновесия реакции (K) вычисляется разными способами, величины констант приводятся в справочниках. Зная K нескольких реакций, можно составить систему уравнений и определить, в каких формах данный элемент находится в изучаемой среде. К сожалению, нет сведений о величине K многих реакций.

Константа равновесия изменяется только при изменении показателей T и P и не зависит от активных концентраций реагирующих веществ. Например, в сильноокислых водах медных месторождений медь находится в форме Cu^{2+} (14–30 %), CuHSO_4^+ (1–25), CuSO_4^0 (70–95 %); в щелочных хлоридно-гидрокарбонатных водах с восстановительными условиями – в формах CuCO_3^0 (15–40 %), $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$ (5–20), CuOH^+ (5–10 %); в кислых хлоридных водах нефтегазоносных структур – $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (40–65 %), Cu^+ (20–46), CuCl^+ (20–35 %).

Форма нахождения элемента в растворе имеет значение при изучении процессов миграции и концентрации элементов, решении экологических проблем.

Произведение растворимости – произведение молярных концентраций (активности) ионов минерала в его насыщенном растворе является постоянной величиной. Из этого вытекает, что при добавлении в раствор более растворимой соли (CaF_2), имеющей одноименный ион (Ca^{2+}) с менее растворимой солью CaSO_4 , растворимость последней понижается. Аналогично в зоне окисления сульфидных месторождений снижается растворимость CaSO_4 и ZnSO_4 при появлении в растворе PbSO_4 .

Это правило не подходит при нахождении в растворе хорошо растворимых минералов. Им можно пользоваться при растворимости минерала в воде менее 0,01 моль/л (равнозначно менее 1 г/л).

Правило торможения химических реакций, сформулированное А. И. Перельманом (1941), гласит: **если в системе один из реагентов присутствует в количестве, недостаточном для реализации всех возможных реакций, то реализуются только те реакции, для которых характерно максимальное химическое сродство**. Отсюда следует, что для всех возможных реакций образования минералов в первую очередь протекают те, для которых характерна наименьшая величина произведения растворимости. Некоторые парагенные ассоциации элементов в рудах связаны с действием этого правила. Например, если в воду с содержанием Cl^- и I^- будет поступать AgNO_3 , то сначала будет осаждаться AgI , так как растворимость его ниже ($1 \cdot 10^{-16}$), чем у AgCl ($1 \cdot 10^{-10}$). Значит, образование AgI и его осаждение будет тормозить осаждение AgCl .

Важнейшие параметры термодинамики (давление, температура) участвуют в формировании *термодинамического геохимического барьера* (Н), который распространен в гидротермальных и гипергенных системах. В местах резкого понижения давления CO_2 в подземных водах осаждается кальцит и карбонаты:



Так образуются кальцитовые гидротермальные жилы, травертины в местах выхода на поверхность углекислых источников, кальцитовые горизонты в почвах и осадочных породах.

Таким образом, термодинамика вносит большой вклад в изучение физико-химической миграции, однако ее возможности не универсальны, так как большинство реакций в зоне гипергенеза необратимы и для них нельзя рассчитать константы равновесия, изобарный потенциал и другие функции равновесной термодинамики. Это обстоятельство ограничивает решение части геохимических задач и потому на помощь приходит развивающаяся химическая кинетика. С ней связана

динамика физико-химической миграции. Изучается механизм процесса, скорость реакций, которые реализуются путем исследования диффузии, конвекции или их совмещения (конвективная диффузия). Наиболее детально исследована кинетика и динамика метасоматоза и процессов образования ореолов рассеивания рудных месторождений. Динамике геохимических процессов посвящены исследования В. С. Голубева, сущность которых рассмотрим ниже.

Геохимические процессы

Внешние факторы в сочетании с внутренними и средой создают условия, при которых происходит трансформация природных соединений, перегруппировка атомов и ионов и установление определенного равновесия на основе физических, химических и биохимических законов и закономерностей на Земле. Все вместе взятое приводит к формированию процессов, которые действуют в определенных условиях геосфер и создают разнообразные соединения органической и неорганической природы, приуроченные к определенным участкам или регионам Земли.

По мере накопления геохимической информации обосновывались все новые и новые процессы. Сделаны попытки их классификации в геохимии, ландшафтоведении, почвоведении, геологии и других научных дисциплинах. Здесь мы рассмотрим лишь те геохимические процессы, которые имеют отношение к геохимии, геологии и ландшафтам.

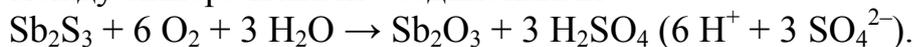
Геохимический процесс – это физико-химические природные реакции, в результате которых распределяются атомы и соединения в пространстве и во времени для достижения равновесия, характерного при данных гидротермических условиях земной среды.

Классификацию геохимических процессов можно проводить по месту их воздействия, по особенностям проявления в сочетании или отдельных элементарных физических, химических, биологических и механических процессов.

Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия

Важнейшими геохимическими особенностями среды являются щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия.

Щелочно-кислотные условия определяются наличием свободных ионов H^+ и OH^- в растворе в результате слабой диссоциации молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Основания и кислоты являются дополнительным источником этих ионов. Возможно образование иона водорода в реакциях между минеральными соединениями:



Щелочно-кислотные условия характеризуются концентрацией (активностью) ионов водорода в растворах через водородный показатель рН. Численно эта величина равна отрицательному десятичному логарифму концентрации H^+ . Водные растворы могут иметь величину рН от 0 до 14.

Кислые условия с $\text{pH} < 7$ формируются в гумидном климате (лесные зоны, тундра), где много органических кислот. Органические кислоты выделяются корневой системой, образуются в процессе почвообразования (гуминовые и фульвокислоты) и приносят ион водорода. Кислые условия также создаются в отдельных зонах мантии и земной коры.

Щелочные условия ($\text{pH} > 7$) с концентрацией OH^- формируются в аридном климате, где мало органических кислот и щелочи, которые диссоциируют по схеме: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Отдельные очаги мантии и земной коры имеют щелочную реакцию.

Нейтральные условия ($\text{pH} = 7$) создаются в зоне степей и саванн, где складывается равновесие между кислыми и щелочными продуктами реакций при непромывном водном режиме (количество испаряющейся воды равно количеству выпадающих осадков). В земной коре и мантии нейтральная реакция характерна в местах концентрации карбонатов.

В зависимости от величины рН некоторые гидроксиды химических элементов осаждаются из разбавленных растворов (табл. 7), т. е. имеют свой интервал осаждения (Mg^{2+} 10,5–11; Al^{3+} 4,1–6,5).

Например, если ион Fe^{3+} в форме гидроксида осаждается при рН 2, то Fe^{2+} – лишь с рН 5,5. Это положение используется для индикации поведения отдельных элементов и восстановления палеогеохимических условий.

Большинство катионогенных элементов образуют наиболее растворимые соединения в кислых, а анионогенные (Cr, Se, Mo, V, Ag, Si и др.) – в щелочных водах. Для Na, K, Cu, Rb, Cs, Sr значение рН влияет не на осаждение, а на их сорбцию и растворимость солей. В гидротермальных условиях при повышении температуры величина рН

Значения pH осаждения гидроксидов некоторых элементов из разбавленных растворов (0,025-0,0025)

Элемент	pH	Элемент	pH	Элемент	pH	Элемент	pH
Fe ³⁺	2	Al ³⁺	4,1	Cd ²⁺	6,7	Pr ³⁺	7,1
Zr ⁴⁺	2	U ⁶⁺	4,2	Ni ²⁺	6,7	Hg ²⁺	7,3
Sn ²⁺	2	Cr ³⁺	5,3	Co ²⁺	6,8	Ce ³⁺	7,4
Ce ⁴⁺	2,7	Cu ²⁺	5,3	Y ³⁺	6,8	La ³⁺	8,4
Hg ⁺	3	Fe ²⁺	5,5	Sm ³⁺	6,8	Ag ⁺	7,5-8
In ³⁺	3,4	Be ²⁺	5,7	Zn ²⁺	7	Mn ²⁺	8,5-8,8
Th ⁴⁺	3,5	Pb ²⁺	6	Nd ³⁺	7	Mg ²⁺	10,5

понижается до более кислой, а pH 7 будет соответствовать щелочным условиям. Поэтому в очень кислых водах существуют в растворе ионы Co³⁺, Cr³⁺, Bi³⁺, Sn³⁺, Th⁴⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sc³⁺. В гипергенных условиях они осаждаются. Наоборот, ионы Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ при pH 8 могут находиться в растворе. В осажденное состояние их переводят сероводород, фосфорная кислота, карбонаты и арсенаты.

Для большинства металлов образование комплексных ионов повышает pH осаждения гидроксида и вообще их растворимость.

Щелочно-кислотные условия создают не только ландшафтную зональность, но и геохимические барьеры (кислый, нейтральный, щелочной). По сочетанию pH и Eh в различных комбинациях строятся поля устойчивости минералов.

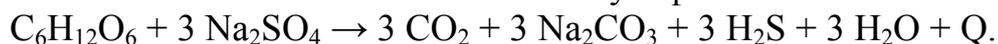
Окислительно-восстановительные условия (Eh) (см. также Окисление и восстановление п. 6.3.2) создают геохимические обстановки, выделенные А. И. Перельманом: окислительную, восстановительно-глеевую и восстановительно-глеевую сероводородную. В основу их выделения положено поведение кислорода, железа и сероводорода.

Окислительная обстановка морфологически определяется в породах по желтой, красной, бурой или красно-бурой окраске соединений Fe³⁺. Типоморфный химический элемент (геохимический диктатор по А. И. Перельману) – свободный кислород. Однако окисление может происходить в природных водах без O₂ в присутствии сильных окислителей, например Fe₂(SO₄)₃. Катионогенные элементы переменной валентности (Fe, Mn, Co) при окислении переходят в осадок, анионогенные (V, Mo, Se, S, U, Re) – мигрируют. В условиях щелочной среды окисление происходит при Eh 0,15 В, в условиях кислой среды – при Eh 0,15–0,50 В. При сильнокислой реакции (pH 1–2) среди свежобразованных некоторых вулканических отложений в окис-

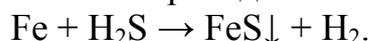
лительных условиях железо может быть двухвалентным, но не является их индикатором.

Для *восстановительно-глеевых* условий характерна зелено-голубая окраска, которая специфична соединениям Fe^{2+} . Типоморфные газы – CO_2 , CH_4 . Окисление осуществляют микроорганизмы, которые используют кислород органических и минеральных соединений. В условиях анаэробно-глеевых микроорганизмы трансформируют органическое вещество и делают его агрессивным в отношении первичных и вторичных минералов, развивается глеевый процесс. Водой выносятся восстановленные катионогенные элементы. Анионогенные элементы осаждаются. Ускоряется разложение минеральной части почвы. В щелочной среде Eh менее 0,15 В, в кислой – менее 0,5 В.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка формируется преимущественно в условиях щелочной среды ($pH > 7$) при значительном содержании сульфат-иона и органического вещества. Сильные окислители отсутствуют. Типоморфное соединение – H_2S . Величина Eh ниже нуля. Микроорганизмы окисляют органические соединения частично за счет восстановления сульфатов:



В результате *десульфурзации* образуется H_2S , который вступает во взаимодействие с металлами и переводит их в осадок:



Геохимические обстановки могут чередоваться по вертикальному профилю. Они формируют соответствующие геохимические барьеры: окислительный, восстановительно-глеевый и восстановительно-глеевый сероводородный. В гипогенных условиях преобладают восстановительные условия, поэтому при попадании пород на поверхность происходит их окисление и разрушение.

По сочетанию щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий и наличию типоморфных элементов (геохимических диктаторов) А. И. Перельман выделил *классы водной миграции* элементов (табл. 8).

Среди типоморфных элементов, формирующих классы, выделяются катионы – H^+ , Ca^{2+} , Na^{2+} , Fe^{2+} ; анионы – SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- ; H_2S . Они определяют условия миграции элементов при определенном сочетании щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий.

**Основные классы водной миграции химических элементов
(А. И. Перельману, 1989)**

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановительно-глеевая	восстановительно-глеевая сероводородная
Сильнокислые: рН < 4	Сернокислый (H^+ , SO_4^{2-})	Сернокислый глеевый (H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Сернокислый сульфидный (H^+ , SO_4^{2-} , H_2S)
	Солянокислый (H^+ , Cl^-)		
Кислые: рН 4–5;	Кислый (H^+)	Кислый глеевый (H^+ , Fe^{2+})	Кислый сульфидный (H^+ , H_2S)
Слабокислые: рН 5,1–6,5	Кислый кальциевый (H^+ , Ca^{2+})	(H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+})	–
Нейтральные: рН 6,6–7,4	Кальциевый (Ca^{2+})	Карбонатный глеевый (Ca^{2+} , Fe^{2+})	Карбонатный сульфидный (Ca^{2+} , H_2S)
Слабощелочные, щелочные: рН 7,5–9	Кальциево-натриевый (Ca^{2+} , Na^+)	–	–
	Гипсовый (Ca^{2+} , SO_4^{2-})	Гипсово-глеевый (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	–
	Соленосный (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-})	Соленосный глеевый (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Соленосный сульфидный (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S)
Сильнощелочные: рН 9–11	Содовый (Na^+ , OH^-)	Содовый глеевый (Na^+ , OH^- , Fe^{2+})	Содовый сероводородный (Na^+ , OH^- , H_2S)

Сернокислый класс водной миграции (H^+ , SO_4^{2-} -класс) формируется при сильнокислой реакции среды и окислительной геохимической обстановке ($Eh > 0,2$ В). Встречается среди участков с сульфидными породами, которые постепенно окисляются с образованием серной кислоты. Некоторые вулканические извержения богаты H^+ , Cl^- , поэтому выделяется *солянокислый класс*. С уменьшением кислотности до рН 4–5 типоморфным элементом является ион водорода и господствует *кислый* (H^+), при слабокислой реакции – *кислый кальциевый* (H^+ , Ca^{2+}) *класс*. В условиях нейтральной реакции среды (рН = 7) и окислительной обстановке (Eh более 0,2 В) выделяют *кальциевый* (Ca^{2+}) *класс*. Слабощелочные и щелочные условия и окислительная обстановка в зависимости от наличия соединений типоморфных ионов могут формировать *кальциево-натриевый* (Ca^{2+} , Na^+), *гипсовый* (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) или *соленосный* (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) класс. Редко встречается *содовый* (Na^+ , OH^-) *класс* при сильнощелочной реакции.

В восстановительно-глеевой обстановке (Eh 0–0,2 В) при смене щелочно-кислотных условий выделяются те же классы, что и в окис-

лительной, но с добавлением типоморфного элемента Fe^{2+} – индикатора глеевой обстановки. В название классов включается термин *глеевый*. Например, *кислый глеевый* (H^+ , Fe^{2+}) или *гипсово-глеевый* (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+}) класс.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка ($Eh < 0$) формирует те же классы, что и окислительная, но с добавлением H_2S как типоморфного соединения. Например, *сернокислый сульфидный* (H^+ , SO_4^{2-} , H_2S) или *карбонатный сульфидный* (Ca^{2+} , H_2S) класс.

По классу водной миграции можно устанавливать миграцию, концентрацию или рассеяние других элементов в зависимости от их внутренних свойств и действующих внешних факторов в различных геосферах и природных зонах.

Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия примечательны в геохимии и геологии тем, что их сочетания устанавливают *поля устойчивости минералов*, т. е. влияют на образование тех или иных минералов.

Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968) для заданной температуры, концентрации раствора и давления составили Eh–pH-диаграммы полей устойчивости минералов для ряда элементов. Из диаграммы, составленной для соединений железа (рис. 8), можно заключить, что в зависимости от сочетания геохимических параметров Eh и pH в морской воде при температуре $25^\circ C$ и достаточной концентрации железа происходит образование *различных устойчивых минералов*: гематита (Fe_2O_3), сидерита ($FeCO_3$) или пирита (FeS_2).

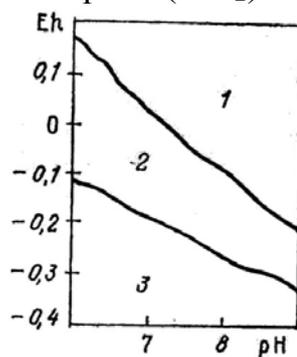


Рис. 8. Поля устойчивости минералов железа: 1 – гематит; 2 – сидерит; 3 – пирит

Eh–pH-диаграммы могут служить (с использованием поправочных коэффициентов) информационным материалом для прогнозирования минералообразования, а также реконструкции палеогеохимической обстановки по зафиксированным минералам. Например, пирит устойчив при Eh более 0,15 В и pH 6–8 и неустойчив при Eh – 0,12 В и

pH 6–7, так как происходит его окисление и переход в растворимый сульфат Fe_2SO_4 . В тундре и северной тайге устойчивость пирита определяет низкая температура.

Роль геохимических процессов в концентрировании химических элементов

В научной литературе установлено существование процессов в определенных средах, зонах и сферах, которые различаются по направлению физико-химических реакций и по месту воздействия. Одни процессы характерны для гипогенных условий (магматические, метаморфические, гидротермальные), другие – для зоны гипергенеза (химическая денудация, сорбция, фотосинтез, биохимические, фотолиз и т. д.), третьи протекают во всех геосферах (изоморфизм, метасоматоз, диффузия, гидролиз, радиолиз и др.) Некоторые процессы направлены на концентрирование ряда химических элементов (сорбция, фотосинтез, кристаллизация, метасоматоз) или на их рассеивание (гидролиз, химическая денудация, изоморфизм, диффузия). Рассмотрим наиболее часто используемые процессы.

Зону поверхностных изменений в земной коре – биосферу – А. Е. Ферсман (1922) назвал зоной гипергенеза. По условиям, месту образования и движущим силам в зоне гипергенеза деятельность геохимических процессов сводится к следующему.

Собственно гипергенез – изменение первичной горной породы путем ее выветривания при выходе на поверхность. Происходит физическое и химическое изменение, перераспределение под влиянием силы тяжести или водных потоков и формирование осадочных пород с частичным концентрированием элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg и др.).

Сингенез – накопление осадков на дне водоема. Здесь встречаются редкие элементы и концентрированные типа *Fe*, *Mn* в виде железомарганцевых конкреций, отложения карбонатов, фосфоритов, накопления илов.

Диагенез – начальная стадия изменения рыхлых осадков и переход в осадочные горные породы. На этой стадии процесса происходит уплотнение породы, выщелачивание легкомигрирующих солей, обезвоживание, частичная перекристаллизация и цементация осадков.

Катагенез – химическое, минералогическое преобразование пород под влиянием взаимодействия петрографически и геохимически разных свит осадочных пород вне зоны диагенеза и метаморфизма.

Эпигенез – совокупность вторичных процессов изменений, происходящих в сложившихся осадочных породах. Возможно концентрирование отдельных элементов в результате произошедших изменений.

Галогенез – осаждение солей из природных водоемов. Протекает в зоне аридного климата (оз. Эльтон, Баскунчак). Концентрируются хлориды, сульфаты, карбонаты Na, K, Ca, Mg.

Гидрогенез – процесс, ведущий к проницанию воды в литосфере и изменению горных пород. Приводит к рассеиванию химических элементов, а также образует в карбонатах карстовые пустоты, суффозионные западины, нивелирование рельефа и т. д.

Механогенез – отложения породы в результате механического ее перемещения под влиянием центробежных сил и существенных углов уклона в рельефе. Откладываются относительно дифференцированные по размерам частицы делювия и пролювия, в которых возможно концентрирование отдельных элементов.

Педогенез – формирование почв и почвенных горизонтов с участием физико-химических и биохимических процессов. Происходит концентрирование в гумусовом горизонте почв C, N, H, O, Mn, Fe, а также редких и рассеянных элементов. Органическое вещество может быть источником образования метана, сероводорода в анаэробных условиях.

Биогенез – образование живого вещества, концентрирование в нем большинства химических элементов. При отмирании в зависимости от условий образуется гумус, торф, сапропель, каустобиолиты, фитоолиты и т. д.

Магматический процесс – формирование и дифференциация расплава при температуре 500–1500 °С и давлении 10^5 – 10^9 Па с участием основных типов массопереноса – диффузии, конвекции, флюидов. Это приводит к перемещению и перемешиванию геохимически различающихся магм, являющейся основой формирования изверженных кислых, основных и ультраосновных пород – источников добычи разнообразных полезных ископаемых.

Метаморфический процесс – частичная или полная перекристаллизация породы с образованием новых структурных пород и минералов в результате резких изменений температуры, давления и химических условий. Например, карбонаты превращаются в мрамор, глины в сланцы и т. д. Некоторые метаморфические породы могут обогащаться химическими элементами при циркуляции воды по сохранившимся порам.

Гидротермальный процесс – формирование термальных вод, насыщенных ионами и газами, их участие в замещении химических элементов в породах в ходе циркуляции растворов. Образуются гидротермальные системы – гидротермы, гидротемалиты, гидротермально измененные породы. Они являются основным источником цветных, редких и благородных металлов, а также нерудного сырья. Гидротермы концентрируют газообразные соединения, галогены и другие элементы.

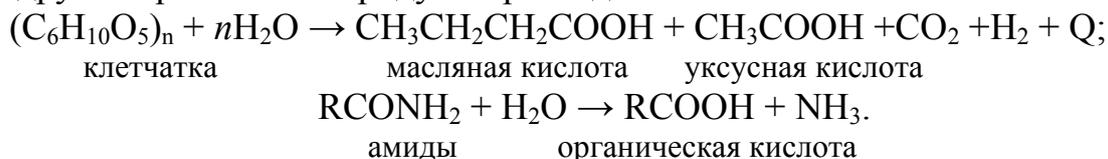
В геосферах Земли присутствуют твердая, жидкая, газообразная фазы вещества. Физико-химические реакции могут протекать внутри фазы и между фазами. По специфике реакций на уровне фаз выделены следующие геохимические процессы.

Гидролиз тесно связан с геохимической деятельностью вод, что приводит к трансформации первичных и вторичных (глинистых) минералов. В ходе процесса протекает обменная реакция между водой и минеральным видом в присутствии катализатора CO_2 . С гидролизом связан распад минералов, органических соединений до конечных устойчивых продуктов в гипергенных условиях – оксидов и гидроксидов. При гидролизе ион водорода вытесняет из первичных минералов (полевых шпатов, слюд и др.) катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.), которые мигрируют в океан или более глубокие зоны литосферы. Пример гидролиза полевых шпатов с образованием каолинита:



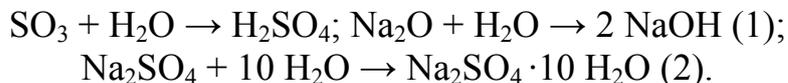
На месте действия процесса остается слабая алюмокремниевая кислота (глинистый минерал) при определенных значениях pH. Например, каолинит устойчив в сильноокислой и кислой среде, монтмориллонит – в нейтральной и щелочной, гидрослюды – в слабоокислой среде в умеренном климате. При нарушении условий глины распадаются на простые и устойчивые оксиды и гидроксиды. На гидролиз 1 т минералов расходуется 200–400 кг воды при ее интенсивной циркуляции. Наиболее типичны эти реакции для силикатных минералов.

Органические соединения гидролизуются с участием ферментов гидролаз. Они катализируют не только гидролитический распад белков, углеводов и жиров, но и синтезируют их в определенных условиях. В ходе гидролиза образуются органические кислоты, CO_2 , NH_3 , H_2 и другие простейшие продукты распада:



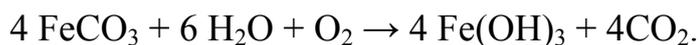
Амидогруппа аспарагина гидролизуеться с образованием аспарагиновой кислоты, из глутамина – глутаминовая кислота и т. д.

Гидратация – процесс присоединения молекул воды к молекулам, ионам или коллоидным частицам:



Прочность связи воды с веществом в обоих случаях неодинакова. Вода может входить в состав вещества в конституционной форме, образуя новое соединение с новыми свойствами. Такая гидратация приводит к образованию щелочей и кислот (1). Многие неорганические и органические соединения образуют с водой кристаллогидраты, которые представляют собой индивидуальные химические соединения (2). Иногда гидратация приводит к изменению окраски минералов. Например, в зависимости от степени гидратации оксидов железа окраска соединений приобретает различные оттенки красного цвета – от светлых до темных тонов. Ионы с большим радиусом присоединяют меньшее количество молекул воды при условии одинаковой валентности: ион лития меньше иона калия, но в воде движется медленнее, так как гидратирован сильнее. С повышением температуры гидратация ионов уменьшается, а скорость их движения увеличивается. Многозарядные ионы перемещаются медленнее в связи с активной гидратацией. Гидратация часто сопровождается гидролиз, окисление, карбонатизацию.

Гидратация некоторых соединений может происходить с участием бактерий:



Она сопровождается увеличением объема минерала. При образовании гипса из ангидрита происходит увеличение объема на 30 %. Сильно увеличивает объем монтмориллонит и вермикулит при поглощении воды. Действие воды на некоторые силикаты приводит к возникновению цеолитов – обводненных силикатов Na и Ca, возникающих преимущественно за счет фельдшпатов. Однако в большинстве случаев цеолиты возникают в вулканических районах за счет действия поствулканических термальных растворов на первичные силикаты.

Полное обезвоживание соединений, или *дегидратация*, происходит при повышении температуры до 200 °С и давления. Обезвоживание возможно в живых организмах при низких температурах под влиянием катализаторов. Дегидратация коллоидных частиц торфа приводит к необратимым изменениям их водных свойств. Торф рас-

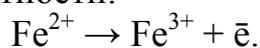
пыляется и теряет смачиваемость, поэтому не может быть источником элементов питания для растений.

Сорбция (поглощение) – процесс присоединения иона или комплексного соединения коллоидной частицей с использованием энергии поверхностного натяжения или химической реакции. Она характерна для глинистых минералов, илов, сапропелей, торфа. Происходит на границе двух фаз: твердой–жидкой, жидкой–газовой. Сорбция лежит в основе питания организмов, обоняния животных и человека, воздействия химических веществ на микробы. Она подразделяется на *физическую (адсорбция, абсорбция)* и *химическую (хемосорбция)*. *Адсорбция* – обменное присоединение иона или вещества поверхностью коллоидной частицы. *Абсорбция* – процесс, при котором ионы поглощаются всей массой сорбента, входя внутрь коллоидной частицы, и находятся частично в необменном состоянии. Если в ходе сорбции происходит образование нового минерала, такой процесс называется *хемосорбцией*: $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$. Она сопровождается выделением тепла. Границу между физической и химической сорбцией провести трудно. Ионы, способные к обмену, слабо удерживаются в кристаллической структуре минерала.

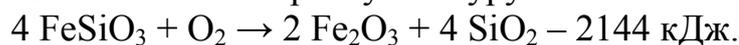
Процесс, противоположный сорбции, – *десорбция* – выведение сорбированного иона с поверхности коллоидной частицы. Десорбированные ионы мигрируют с водой или потребляются корневой системой растений. При формировании месторождений сорбированные элементы являются попутными, но их концентрация может достигать величины, когда получение их технологическим путем оказывается полезным и экономически выгодным мероприятием (получение рассеянных элементов из золы угля, торфа, горючих сланцев). Наиболее энергично сорбируются многовалентные катионы: $\text{R}^{3+} > \text{R}^{2+} > \text{R}^{+}$. Среди ионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомной массы и радиуса иона ($\text{Li}^{+} < \text{Na}^{+} < \text{K}^{+} < \text{Rb}^{+} < \text{Cs}^{+}$). Торф сорбирует до 10 % U. Обменная сорбция подчиняется закону действующих масс. Она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в водах. В земной коре преобладают отрицательно заряженные коллоиды – глинистые минералы, гумус, гель кремнекислоты, гидроксиды марганца. Менее распространены положительно заряженные коллоиды: гидроксиды Fe, Al, Ti, Zr и др. Они способны сорбировать Cl^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^{-} , VO_4^{3-} и др. Сорбенты выполняют роль сорбционных геохимических барьеров. Для редких элементов это важнейший путь перехода в твердую фазу или в живые организмы.

Карбонатизация – процесс образования карбонатных пород в щелочных условиях морей или континентов путем хемогенного и механического осадений, метасоматического замещения и биогенной концентрации. Основные минералы процесса – кальцит и доломит. Препятствуют осадению карбонатов повышенное в воде содержание углекислого газа при понижении температуры или повышении давления на больших глубинах, а также приток кислых вод.

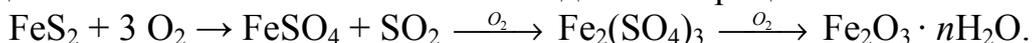
Окисление – процесс соединения элементов в минералах и породах с кислородом. Один из атомов минерала отдает электрон кислороду. Реакция окисления обычно протекает в водной среде, где растворен кислород. Элементы с переменной валентностью переходят в состояние более высокой валентности:



При окислении железистых силикатов с Fe^{2+} возникают продукты разложения с Fe^{3+} . В результате зеленоватая и черная окраска первичных силикатов меняется на красную и бурую:



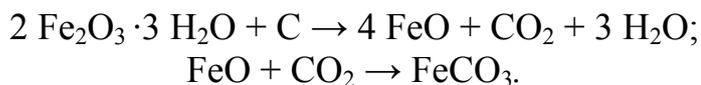
Энергия окисления железа велика и структура силикатов распадается в изверженных породах одной из первых. Легко окисляются сульфиды, превращаясь в сульфаты. В реальной обстановке окисление представляет собой сложный многостадийный процесс:



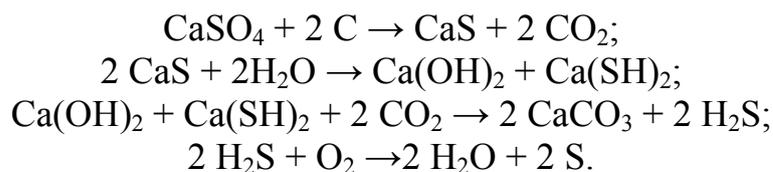
Лимонит выступает в качестве конечного продукта реакции и в зоне окисления сульфидных руд образует иногда скопления в виде «железной шляпы». Железосодержащие силикаты и карбонаты также образуют конечный продукт – лимонит.

Восстановление – процесс противоположный окислению, протекает в зонах, где отсутствует свободный кислород; атомы или ионы присоединяют электроны, происходит понижение валентности. Восстанавливаются минеральные и органические соединения.

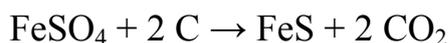
Органическое вещество при разложении соединяется с O_2 , включая химически связанный. Некоторые бактерии также усваивают кислород для своей жизнедеятельности из природных соединений различного генезиса. Наиболее распространено в природе восстановление железа, что приводит к изменению окраски пород на зеленовато-голубоватую:



Если же в восстановлении участвуют бактерии, тогда углерод соединяется с кислородом в ходе биохимических процессов:



Сульфиды железа в угольных пластах и битуминозных сланцах также являются продуктом восстановления сульфатных растворов углеродистым веществом:

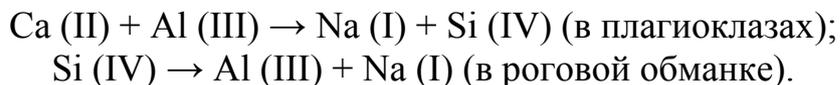


Моносουλфид железа (FeS) через некоторое время превращается в FeS_2 . Этот процесс происходит также в морских илах с образованием пирита. Другие металлы в процессе восстановления, как и железо, переходят в более низкое валентное состояние, которое характерно для гипогенных условий.

Изоморфизм – это взаимное замещение химических элементов в кристаллических структурах с образованием смешанных кристаллов при близости объемных размеров структурных единиц и их химической природы. Термин введен Э. Митчерлихом в 1819 г. и означал равенство кристаллографических форм химически сходных веществ.

Иногда трудно установить изоморфный характер примесей. Только правильный расчет кристаллохимической формулы минерала позволяет установить явление изоморфизма. Переход от механических включений к изоморфным может осуществляться без какой-либо резкой границы. На основании изоморфизма появилась возможность предсказывать ассоциации элементов в земной коре, направлять поиски, совершенствовать химическую технологию.

Различают *изоморфизм замещения (изовалентный и гетерова- лентный)* и *внедрения*. Изовалентный изоморфизм замещения – это замена одних химических элементов другими с такой же валентностью, например $\text{Mg(II)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$ (протекает в оливинах, пироксенах, амфиболах и др.). При гетерова- лентном изоморфизме заменяются химические элементы с разной валентностью, но сумма валентностей взаимозаменяющихся элементов одинакова:



Если в решетке кристалла имеются свободные места, выравнивание зарядов при гетерова- лентном изоморфизме идет за счет присоединения дополнительных ионов. По В. М. Гольдшмидту, изоморфные замещения возможны, когда радиусы ионов и атомов различаются не более чем на 15 % от размера меньшего радиуса. При температурах, близких к точке плавления минералов в мантии, эта величина дости-

гает 30 %, т. е. изоморфная смесимость возрастает. Новейшие исследования указывают на изоморфную смесимость при различии в величине ионных радиусов на 40–60 %. Например, изоморфизм Si^{4+} (ионный радиус 0,039 нм) и Al^{3+} (0,057 нм) в алюмосиликатах протекает при $\Delta R = 46$ % или Si^{4+} и Ti^{4+} (0,064 нм) при $\Delta R = 64$ %.

По Е.С. Макарову, химически индифферентные элементы, которые не образуют между собой химические соединения в минералах, изоморфны: Zr^{4+} и Hf^{4+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} , Na^+ и Ca^{2+} . Химически не индифферентные Au и Al, имеющие почти одинаковые атомные радиусы (0,144 и 0,143 нм) и изоструктурность (кубическая гранецентрическая структура типа меди), образуют AuAl_2 и другие соединения. Не изоморфны в ионных кристаллах Ga^{3+} и As^{3+} , хотя имеют близкие ионные радиусы (0,062 и 0,058 нм), так как образуют ионногемеополлярные соединения типа GaAs.

Изоморфизм протекает при условии сходной природы межатомной связи (тип химической связи). Одинаковы структура и тип химической связи у карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , CoCO_3 , ZnCO_3), поэтому они изоморфны. Отсутствует изоморфизм у Cu и Na, NaCl и PbS. У меди и натрия одинаковый ионный радиус 0,098 нм, однако в соединениях меди и свинца связь ковалентная, а у натрия – ионная. Имеется тенденция изоморфного замещения элементов, расположенных в Периодической системе Д. И. Менделеева по диагонали. Например, в минералах лития присутствует изоморфный магний, в минералах кальция – иттрий.

Ионы меньшего размера легче замещают ион большого размера; ионы с более высоким зарядом предпочтительнее замещают ионы с более низким зарядом ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$). Эти явления *полярного изоморфизма* А. Е. Ферсман объяснил с энергетических позиций: вхождение в кристалл иона более высокой валентности и малого радиуса «энергетически выгодно», так как сопровождается большим выделением энергии, повышает энергию решетки.

Важное значение в изоморфизме имеет форма взаимозаменяющихся ионов, что позволяет сохранить форму кристалла равновесной.

Максимальное количество изоморфных примесей в минерале составляет его *изоморфную емкость*. Она колеблется значительно в зависимости от структуры минерала, температуры, давления и других внешних условий. С понижением температуры изоморфная смесимость уменьшается, поэтому K^+ и Na^+ изоморфны в магматических минералах и не изоморфны в гипергенных.

В минералах установлено большое число элементов примесей, причем часть из них входит в состав собственных минералов или газозо-жидких включений. Например, в касситерите примеси Fe, Mn, Ti, W, Ta и Nb в основном связаны с ультрамелкими включениями минералов, а V, Cr, In и другие элементы входят изоморфно в структуру минерала. Бор и уран в составе минералов и пород находятся в свободном пространстве независимо от других атомов. Это явление называется *эндокрипцией*. Изоморфизм в зоне гипергенеза играет меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах.

Сочетания разных элементов в минерале, минералов в породе, связанных общими условиями формирования, образуют *парагенетические ассоциации* элементов и минералов. В парагенезе один или несколько элементов являются основными. Причины парагенезиса: свойства атомов, химическое сродство, сорбция, концентрирование элементов, давление, температура и другие. Знание парагенных ассоциаций необходимо для учета минерального сырья, питательных веществ. Примеры парагенных ассоциаций: латериты – Fe, Cr, Ni, Co; пегматиты – K, Rb, Li, Cs, Be, TR, Zr, Nb, Ta, Fe, B; экзогенные урановые руды – Mo, Se, V, Re. Пространственная ассоциация элементов и минералов, не связанных генетически, называется *парастерезисом*.

Метасоматоз – замещение одних компонентов породы другими с изменением ее химического состава, когда растворение старых минералов и отложение новых происходит почти одновременно без изменения объема породы. Химические компоненты могут перемещаться посредством диффузии или путем инфильтрации, либо тем и другим способом. Направление и интенсивность просачивания определяется градиентом давления. Это явление было названо «фильтрационным эффектом Коржинского», который проявляется в порах и микротрещинах размером менее $n \cdot 10^{-7}$ см. Интенсивность метасоматических процессов усиливается при увеличении различия в составе раствора и породы. Реакция метасоматоза установлена растровым электронным микроскопом. Соединения, выпадающие на одной стороне плоскости реакционной щели, воспроизводят особенности строения поверхности замещаемого минерала, образующего противоположную плоскость щели (рис. 9.). Известны случаи метасоматоза между минеральными и органическими соединениями. Железо и кремний могут закрепляться в стенках растительных и животных клеток.

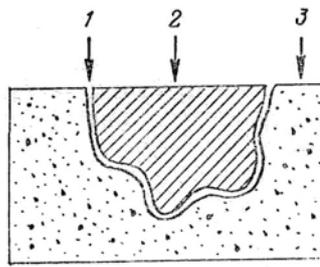


Рис. 9. Гипергенный метасоматоз (В.В. Добровольский, 1977):
1 – зона миграции и водообмена, 2 – новообразование, 3 – замещаемое вещество

В процессе метасоматоза происходит перестройка кристаллохимической структуры многих силикатов. Иногда один минерал проходит несколько стадий преобразования, например, мусковит→гидрослюда→каолинит. Результатом метасоматоза может быть обмен $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$ в силикатных породах, возможно образование новой породы.

По В. В. Добровольскому (1983), в гумидных областях развит *гипергенный метасоматоз*, в ходе которого коллоидные гидроксиды Fe и Mn замещают глинистые минералы, обломочные силикаты и алюмосиликаты, а местами и кварц. В аридных районах метасоматоз меньше распространен. Здесь кальцит замещает глинистые минералы, обломочные минералы изменены слабо. При гипергенном метасоматозе одна часть замещаемых веществ поглощается коллоидами, образуя различные примеси (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), другая – переходит в подземные и поверхностные воды.

Метасоматоз характерен для гидротермальных систем. Замещение совершается обычно при участии поровых растворов. Гидротермально измененные породы именуются *гидротермалитами*. Например, при образовании турмалиновых грейзенов привносятся Mg^{2+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , выносятся Na^+ , K^+ , Si^{4+} , H_2O .

Различают *инфильтрационный* и *диффузионный метасоматоз*. Диффузионный метасоматоз обычно распространяется на несколько метров. Часто при метасоматозе происходит сочетание инфильтрационных и диффузионных процессов.

Взаимодействие термальных поровых растворов с породой приводит к *метасоматической зональности* – последовательной смене метасоматитов (гидротермалитов): от наиболее измененной внутренней зоны к внешней зоне и неизменной породе. Совокупность одновременно образовавшихся метасоматитов («зональная колонка») называется *метасоматической фацией*. Совокупность фаций, возникшая в результате одного петрогенетического и генетически единого

геологического процесса, В. А. Жариковым (1976) назвал *метасоматической формацией*.

Реакции метасоматоза экзотермичны и сопровождаются связыванием воды в силикатах (хлоритизация, серитизация, каолинитизация и др.). По Ф. А. Летникову, это приводит к росту концентрации рудных элементов в растворах и их осаждению. Направление метасоматоза определяется щелочно-кислотными условиями. С кислотным выщелачиванием связана грейзенизация, березитизация, пропилитизация и другие процессы. Щелочные растворы вызывают альбитизацию, нефелинизацию, цеолитизацию, магнезиальный метасоматоз и другие изменения пород.

Д. С. Коржинский важное значение придавал *фильтрационному эффекту* – отставанию катионов и растворителя от кислотных компонентов при фильтрации растворов через пористые среды. Он подтвержден экспериментально, однако природа его трактуется по-разному (сорбцией, ионным обменом и т. д.).

Оруденение часто накладывается на метасоматиты или развивается одновременно с ними («рудоносные метасоматиты»). Состав метасоматических формаций определяется поступающими растворами и типом изменяемых пород (серпентинизация, березитизация и др.). Метасоматоз обусловлен небольшим числом ведущих элементов с высокими кларками (Na, K, S, Cl, F и др.). Отсюда постоянство типов метасоматоза, их устойчивость в широком интервале pH, Eh, температуры, давления и других условий. Иные зависимости для оруденения. Число рудных элементов высокое и с низкими кларками. Они приспособляются к обстановке, которая создается Na, S, Cl, C и другими ведущими элементами. Поведение рудных элементов часто зависит от pH, возможно Eh. Это определяет разнообразие рудообразований в одной и той же метасоматической обстановке.

Диффузия – физико-химическая миграция вещества для установления равновесных концентраций вследствие беспорядочного движения атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц. Она действует под влиянием внешних факторов, создающих градиенты концентрации, температуры, давления, электрического потенциала, и соответственно выделяются *молекулярная диффузия, термо-, баро- и электродиффузия*. Протекает в гипо- и гипергенных условиях, однако ее роль возрастает в земных глубинах с застойным режимом: артезианские бассейны, поровые воды, магматические и гидротермальные системы. Диффузионный процесс зависит также от тектонического режима. Его

роль возрастает в спокойные эпохи и уменьшается при горообразовании.

Процесс ведет к уменьшению разнообразия, дифференциации, не требует затрат извне, энтропия системы увеличивается. Скорость диффузии растет с ростом температуры. В гипергенных условиях ее влияние на равномерное рассеивание элементов не имеет большого значения. Диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации и обычно оценивается через коэффициент диффузии, который максимален в газах ($n \cdot 10^{-1}$ см²/с), меньше в водных растворах, расплавах ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$ см²/с) и в твердых телах ($n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-50}$ см²/с).

Под влиянием диффузии в осадочной оболочке происходит диффузионно-молекулярное рассоление поровых вод, формирование высокоминерализованных подземных вод. Диффузия в гидротермальных системах создает первичные диффузионные ореолы гидротермальных месторождений.

Конвекция – физико-химическая миграция атомов, ионов, молекул вместе с растворителем. В пористой среде она называется *фильтрацией*. В верхней мантии и земной коре протекает значительно быстрее диффузии, особенно в зоне активного водообмена. Фильтрация развивается в земных глубинах и усиливается в эпохи тектонической активности, складчатости и горообразования. Грунтовые воды движутся со скоростью несколько сантиметров в секунду, воды артезианских бассейнов – менее $n \cdot 10^{-2}$ см/с, застойные воды – менее $n \cdot 10^{-4}$ см/с.

При фильтрации воды взаимодействуют с вмещающими породами, где развиваются процессы выщелачивания, обменной сорбции и осаждения на геохимических барьерах с формированием рудных пород.

В природных условиях диффузия часто совмещается с конвекцией, что приводит к развитию совместного процесса – *конвективной диффузии*.

Радиолиз – процесс радиационно-химического разложения воды в результате воздействия на нее энергии радиоактивного распада атомных ядер. Продуктами радиолиза являются H₂O₂, гидроксоний H₃O⁺, гидроксил OH⁻. Возникает неравновесная обстановка с сильными окислителями и восстановителями. Для образования заметного количества продуктов радиолиза в природных условиях необходимы сотни тысяч и даже миллионы лет. С действием атомарного кислорода связывают гематизацию пород, окисление нефти. Метан под воздействием α-излучения полимеризуется с образованием сложных углеводоро-

дов. Под влиянием радиолиза бензол превращается в фенол, в газовых залежах образуются CO_2 , CO , формальдегид и другие соединения.

В минералах радиолиз приводит к образованию *плеохроичных ореолов* – колец сплошного потемнения. Предполагают, что радиолиз конституционной воды приводит к окислению Fe^{2+} . Возможны и другие реакции.

С радиационным воздействием связывают частичную потерю минералами кристаллической структуры, происходят *метамиктные изменения*. Эти явления установлены в цирконах, торите, браннерите и других радиоактивных минералах.

При спонтанном делении радиоактивных элементов вновь образующиеся ядра обладают большой кинетической энергией. Пути их следования в виде тонких каналов – *треков* – видны под микроскопом. Метод треков позволяет определить содержание урана в минералах и его пространственное распределение. Треки образуются также за счет космических лучей, они обнаружены в минералах метеоритов.

Фотолиз – фотохимическая реакция, которая протекает в тропосфере, когда космические лучи и солнечная радиация взаимодействуют с молекулами верхней части атмосферы и образуют продукты внутримолекулярной реакции. Для того чтобы произошла фотохимическая реакция, молекула газа должна поглотить энергию в ультрафиолетовой или видимой части спектра. Поглощенная энергия возбуждает электрон, и он переходит на орбиталь более высокой энергии. Этой энергии достаточно для разрыва связи в молекуле и ее разрушения. Под влиянием фотолиза разрушаются также вредные вещества атмосферы. В процессе первоначального формирования атмосферы фотолиз выполнял важную функцию по образованию кислорода атмосферы – окислителя элементов.

В геологической истории кислород как окислитель участвовал в формировании руд железа и марганца в гипергенных условиях, а также определял миграцию и концентрирование элементов с переменной валентностью.

Фотосинтез – процесс синтеза простейших органических соединений под влиянием хлорофилла растениями и микроорганизмами с использованием энергии солнечного света, воды и углекислого газа атмосферы.

Растения в ходе роста и развития концентрируют химические элементы из почвы, породы. После отмирания и погружения в воду или заиления они подвергаются разложению, на больших глубинах – обугливанию и образованию месторождений каустобиолитов: газа,

нефти, битума, каменного угля, горючих сланцев. В геологической истории фотосинтез появился при достаточном количестве кислорода в атмосфере, когда стало возможным развитие зеленых растений. Образование каустобиолитов – процесс геологически длительный, наиболее качественные и большие месторождения их связаны, как правило, с палеозоем и мезозоем.

В промышленных масштабах из углей извлекают Ge, Ga, U, разработана технология выделения Pb, Zn, Mo, изучается вопрос получения Au, Ag, Hg. Из золы энергетических углей можно получать около половины потребляемых редких металлов.

Биохимический процесс представляет собой реакции, связанные с обменом веществ в живых организмах или трансформацией минералов и отмерших организмов при участии микроорганизмов. В живых организмах биохимические реакции проходят ряд промежуточных этапов или ступеней. На каждом этапе могут происходить лишь небольшие изменения внутренних связей атомов в молекуле или переносы небольших групп атомов от одной молекулы к другой. Биохимические реакции протекают с поглощением, переносом и выделением энергии. У гетеротрофных организмов источником энергии являются окислительно-восстановительные процессы. Активация биохимических реакций осуществляется с помощью *ферментов*, которые помогают возникновению биохимических реакций и увеличивают их скорость, не влияя на их энергетический баланс. Каждый фермент бесконечно долго образует временные связи с молекулами реагирующих веществ. Фосфаты участвуют в накоплении и передаче энергии между соединениями.

В клетках бактерий содержится большое количество разнообразных ферментов и ферментных систем, находящихся в тесном взаимодействии друг с другом. Они используются для синтеза и разложения углеводов, белков, жиров, кислот и других соединений.

Грибы разлагают весьма стойкие органические соединения. В кислородной среде они полностью окисляют органическое вещество до CO_2 и H_2O , в бескислородной – накапливаются не полностью окисленные продукты обмена. Биохимическая активность грибов, как и бактерий, регулируется ферментами, в состав которых входят микроэлементы.

Одни почвенные водоросли способствуют ускорению выветривания горных пород, другие – своими кислыми выделениями растворяют известняки.

Высшие растения являются основным источником почвенного органического вещества, которое в процессе разложения оказывает биохимическое воздействие на минеральную породу. Корневая система растений биохимически активна корневыми выделениями, способными растворять некоторые минералы.

Почвенная фауна (беспозвоночные, насекомые, нематоды и др.) способствуют развитию процессов синтеза и разложения органических веществ и повышению ферментативной активности, гумификации растительных остатков.

6.3.3. Геохимические барьеры

Концентрация химических элементов и формирование месторождений полезных ископаемых может происходить на геохимических барьерах. По А. И. Перельману (1989), это «участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация». В таких зонах одна геохимическая обстановка сменяется другой. Их формируют параметры рН, Eh, температура, давление. Понятие о барьерах является одной из методологических основ изучения геохимических аномалий и важно для разработки методики геохимических поисков.

В земной коре местами геохимические барьеры сочетаются, поэтому можно выделять комплексные барьеры. При движении химических элементов к барьеру с противоположных сторон выделяются *двусторонние барьеры*. На них осаждаются разнородные ассоциации элементов. Различают также *латеральные барьеры*, которые образуются в субгоризонтальном направлении, и *радиальные* (по вертикальному профилю земной коры) при вертикальной миграции растворов сверху вниз или снизу вверх. В зависимости от способа массопереноса выделяют *диффузные* и *инфильтрационные барьеры*.

В основу классификации геохимических барьеров А. И. Перельманом положены различия в миграции. Выделено два основных типа барьеров – *природные* и *техногенные*. Природные барьеры делятся на три класса: *механический*, *физико-химический* и *биогеохимический*. Аналогичные классы выделяются среди техногенных барьеров.

К механическим барьерам приурочены продукты механической дифференциации осадков (делювий, пролювий, аллювий дельт, механическая дифференциация в шельфовой зоне).

Физико-механические барьеры возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий. Они встречаются в гипергенных, метаморфических и магматических системах. Биогеохимические барьеры образуются в зоне гипергенеза. Происходит концентрация отдельных химических элементов или их сочетаний в растениях, которые после отмирания и захоронения при определенных условиях трансформируются в каустобиолиты. Например, в некоторых видах каменных углей германия концентрируется больше, чем в минеральном сырье.

6.3.4. Кинетика и динамика физико-химической миграции

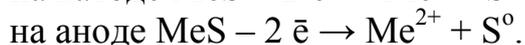
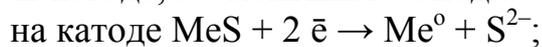
Состав вод, минералов во многих системах определяется не равновесием и не только им, а главным образом кинетикой процессов. Скорость химических реакций возрастает с повышением температуры. В земной коре многие термодинамически допустимые реакции не реализуются из-за того, что не достигается *энергия активации* – та минимальная энергия в расчете на 1 моль, которой должны обладать реагирующие атомы или молекулы, чтобы началась реакция. Например, в полярной зоне встречаются на поверхности невыветренные выходы сульфидных руд. В присутствии кислорода сульфиды термодинамически неустойчивы, но устойчивы фактически, так как окисление сильно замедляют низкие температуры.

В зоне гипергенеза известен суммарный эффект физико-химической и биогенной миграции. О скорости ее дает представление показатель ионного стока, равный годовому стоку в т/км² площади бассейна реки. По Г. А. Максимовичу, средняя химическая денудация поверхности суши составляет 12 мкм/год, для стран СНГ – 7 мкм/год. В центральной части океана медленная седиментация – за 1000 лет накапливается менее 3 мм осадков (А. П. Лисицин).

Динамику геохимических процессов исследовал В. С. Голубев (1981). Динамика изучает физико-химические модели процессов и систем с учетом их развития. Эти модели строятся на основе закономерностей равновесной и неравновесной термодинамики, химической кинетики. Наиболее детально исследованы кинетика метасоматоза и процессов образования ореолов рассеяния рудных месторождений (литогеохимических, гидрогеохимических).

Электрoхимические реакции в породах. Большинство сульфидов, магнетит, арсениды и другие минералы обладают электрической проводимостью. На границе их с водой возникает скачок потенциала.

Обычно в сульфидных рудах присутствует несколько минералов, имеющих разные электропотенциалы. В контакте с водой в таких рудах образуются микрогальванические пары, электродвижущая сила которых может достигать 0,3–0,4 В. Минерал с более высоким потенциалом выполняет роль катода, а с меньшим – анода:



В зависимости от рН вод S^{2-} трансформируется в H_2S и HS^- , а ионы Me^{2+} переходят в раствор. Например, если в рудах наблюдается ассоциация пирита, халькопирита, галенита и сфалерита, то раствор будет обогащаться Pb и Zn, так как галенит (PbS) и сфалерит (ZnS) выступают как аноды с более низким потенциалом, чем пирит (FeS_2) и халькопирит (Cu_2S), играющих роль катодов. Вследствие этого на месторождениях возникают электрохимические водные ореолы рассеяния металлов, что позволяет выявить глубоко залегающие руды. Такие электрохимические явления представляют собой один из важнейших факторов выветривания минералов диэлектриков. Эти представления об электрохимическом растворении положены в основу метода поисков руд под воздействием постоянного электрического поля. Сконструирована специальная станция для поисков рудных месторождений на глубине более 100 м по фиксации на поверхности вторичных ореолов рассеяния.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация в любой науке обобщает и отражает современные взгляды и свидетельствует о развитии данного научного направления. Цель классификации объектов – суммирование знаний на определенном этапе развития науки, выявление взаимосвязей между объектами, отражение эволюции и на основе этого объединение изучаемых объектов по определенным критериям в таксоны.

В основе любой геохимической классификации элементов лежит Периодическая система Д. И. Менделеева. Положение элемента в таблице указывает на его геохимические свойства, т. е. на способность мигрировать, рассеиваться или концентрироваться в определенных условиях ландшафта.

В настоящее время в геохимии известны следующие классификации химических элементов: В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана, В. И. Вернадского, А. Н. Заварицкого, а в геохимии ландшафта А. И. Перельмана, Е. В. Склярова. Классификации А. Е. Ферсмана (рис. 10) и А. Н. Заварицкого основаны на поведении химических элементов в гипогенных условиях (магматических, метаморфических); В. М. Гольдшмидта и В. И. Вернадского отражают поведение элементов в гипо- и гипергенных условиях.

Согласно А. Н. Заварицкому, в соответствии с Периодической системой Д. И. Менделеева выделено 10 блоков, в которые входят близкие в геохимическом отношении химические элементы: благородные газы; горных пород (Na, Mg, Si, Al, Ca, Li, Be, Rb, Sr, Cs, Ba); магматических эманаций (B, F, Cl, S, P, O, C, N); группы железа (Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni); редкие (Nb, Ta, Sc, Y, Mo, Hf, W); радиоактивные; металлических руд (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag, Au, Ga, Cd, In, Pb); металлоидные и металлогенные (As, Sb, Bi, Te, Se); группы платины; тяжелые галоиды (Br, J).

По способности создавать определенные химические соединения в природе и концентрироваться в среде В. М. Гольдшмидт (1924) разделил элементы на пять групп: литофилы (оксифилы), халькофилы, сидерофилы, атмофилы, биофилы. *Литофилы* образуют кислородные соединения, их ионы имеют 8-электронную оболочку. К ним относятся всего 54 элемента (Si, Fe, Ti, Cl, Br, B, Al, Ca, Mg и др.). Для *халькофилов* характерно взаимодействие с серой и ее аналогами – селеном, теллуrom. Внешняя оболочка катионов имеет 18-электронную конфигурацию (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co и др.). Природные соединения образуют сульфиды. *Сидерофилы* (Ni, Mo, Ni, Co, Os, Pd, Ir, Pt, Au Ta и

др.) в расплавах соединяются с железом. Они представлены атомами, которые образуют переходные ионы с внешней оболочкой 9–17-электронной конфигурации. *Атмофилы* характерны для атмосферы, их атомы имеют электронную конфигурацию инертных газов (2- и 8-электронную). *Биофилы* (С, Н, О, N, P, S, Cl, Na, Ca, Mg, Fe и др.) концентрируются в живых организмах с образованием различных соединений. Однако в классификации В. М. Гольдшмидта некоторые элементы сочетают в себе свойства сидерофилов и халькофилов (Со), халькофилов и литофилов (Fe).

В основу геохимической классификации В. И. Вернадский положил историю поведения химического элемента в земной коре. В соответствии с этим он все элементы разделил на шесть групп: 1) благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe; 2) благородные металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; 3) циклические элементы H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg и др. (всего 44); 4) рассеянные Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, In, I, Cs; 5) сильно радиоактивные Po, Nt, Ra, Ac, Th, Pa, U; 6) редкие земли La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Классификация элементов, составленная А. И. Перельманом, соответствует их поведению в условиях зоны гипергенеза. В классификации учитывалась интенсивность, контрастность, виды миграции элементов в различных геохимических обстановках, а также их свойства и кларки. Химические элементы разделены по форме миграции на две основные группы: воздушные и водные. Из активных воздушных мигрантов в основном состоят живое вещество, природные воды. Воздушные мигранты в значительной степени определяют рН и Eh природных вод. Пассивные воздушные мигранты не играют существенной роли в ландшафте. Водные мигранты делятся на анионогенные и катионогенные, поведение которых в ландшафте определяется свойствами самих элементов и геохимическими условиями среды (Eh и рН). Каждая выделенная группа представляет собой парагенную ассоциацию элементов, осаждающихся на геохимических барьерах. В пределах групп химические элементы расположены по убыванию кларка. При сходных химических свойствах чем выше кларк, тем больше геохимическая роль элемента. Особенности миграции отражены в приведенной ниже схеме:

ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

Активные (образуют химические соединения): **О, Н,**

Пассивные (не образуют химических соединений): Ar, He,

C, N, I

Ne, Kr, Rn

ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

Катионогенные

Анионогенные

1. Очень подвижные ($K_x = n (10 - 100)$):

с постоянной валентностью:

Cl, Br;

с переменной валентностью:

S.

2. Подвижные с постоянной валентностью ($K_x = n (1 - 10)$):

Ca, Na, Mg, Sr, Ra

F, B.

3. Слабоподвижные с постоянной валентностью ($K_x = n (0,1 - 1)$):

K, Ba, Rb, Li, Be, Cs

Si, P;

с переменной валентностью:

Tl

Ge, Sn, Sb, As.

4. Подвижные и слабоподвижные в окислительной и восстановительной глеевой обстановках ($K_x = n (0,1 - 1)$) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке ($K_x < 0, n$); осаждаются на сероводородном барьере:

хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и восстановительной глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере: **Zn, Cu, Ni, Pb, Cd;**

мигрируют в кислых и щелочных водах окислительной обстановки: Hg, Ag.

5. Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке ($K_x = n 0,1 - 1$) и инертные в восстановительной (глеевой и сероводородной) обстановке; осаждаются на сероводородном и глеевых барьерах:

V, Mo, Se, U, Re.

6. Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой обстановке ($K_x = (0, n - n)$) и инертные в окислительной и восстановительной сероводородной среде. Осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах:

Fe, Mn, Co.

7. Малоподвижные в большинстве обстановок ($K_x = n (0,1 - 0,01)$) и менее); слабая миграция с органическими комплексами:

частично мигрируют в щелочнокислой среде: Al, Ti, Cr, частично мигрируют в нейтральной среде: Zn, Nb, Ta, W, Hf, Ce, Nd, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Te.
Gd, Dy, Tb, Fr, Tm, Ho, Eu, Lu
Yb, In, Bi;

8. Не мигрируют или почти не образуют химических соединений; характерно самородное состояние:

Os, Pd, Ru, Pt, **Au**, Rh, Ir.

Примечание: выделены элементы, для которых характерна биогенная аккумуляция.

Химические элементы с близкими ионными радиусами и зарядами, как правило, одинаково ведут себя при воздействии геохимических процессов. Для практических целей (Е. В. Скляр и др., 2001) выделены четыре группы элементов:

1. Главные элементы – Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P; летучие компоненты – H₂O, CO₂, H₂S, SO₂.

2. Радиогенные изотопы – K-Ar, Ar-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb-Th.

3. Стабильные основные изотопы – H, O, C, S – индикаторы процессов;

4. Элементы-примеси (содержание меньше 0,1%):

- крупноионные литофилы, наиболее подвижные в геологических системах (Cs, Rb, K, Ba, Sr);

- транзитные, слабо подвижные элементы (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn);

- благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Cu, Ni);

- высокозарядные и наименее подвижные элементы (Sc, Y, Th, U, Pb, Zr, Hf, Nb, Ta, редкоземельные элементы); редкоземельные элементы наиболее стабильны с четными номерами, их кларк более высокий, и они делятся на три группы: легкие (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu), промежуточные (Gd, Tb, Dy, Ho), тяжелые (Er, Tm, Yb, Lu).

ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основные сведения по геохимии магматических процессов дают изверженные породы, современный вулканизм или эксперименты при высокой температуре и давлении. Изверженные породы и их химический состав изучает петрография, что привело к возникновению самостоятельного направления – петрохимии. Термин «петрохимия» предложил А. Н. Заварицкий (1944). Таким образом, петрологи решают геохимические проблемы, а геохимики – петрохимические.

Исследователи Б. Г. Лутц, С. Брукс, Л. В. Таусон и др. показали незначительные петрохимические отличия магматических пород и существенные геохимические различия.

Магматические процессы приурочены к земной коре и части верхней мантии. При вулканических извержениях магма достигает земной поверхности, что позволяет получить представление о специфике магматического процесса.

Среди гипогенных процессов менее других изучен магматический, который охватывает земную кору и часть верхней мантии (А. И. Перельман, 1989). Не существует пока единой точки зрения на процессы зарождения и развития магмы и ее очагов, перемещения магмы к поверхности. В представлениях о происхождении основной магмы существует много точек зрения. Остановимся на двух из них:

- основная магма образуется из базальтового слоя и все разнообразие основных пород связано с ее дифференциацией;
- источником основной магмы служит верхняя мантия; всеми признаваемая неоднородность верхней мантии объясняет разницу в химическом составе основных магм, а глубина образования магмы (70 – 200 км) соответствует глубинам верхней мантии.

По А. Рингвуду (1982), составу верхней мантии отвечает смесь трех частей ультраосновных пород и одной щелочного базальта. Эту смесь ученый назвал пиролитом (пироксен-оливиновая порода), которая при подъеме к поверхности частично расплавляется, образуя базальтовую магму и остаточный нерасплавленный перидотит. Базальт представляет собой легкоплавкую фракцию мантии, которая поднимается вверх и является исходным материалом земной коры, большинства типов горных пород. Магма делится на толеитовую (известково-щелочную) и оливин-базальтовую (щелочную) и может последовательно трансформироваться в габброидную, диоритовую и гранитную магму. Термин «магма» используется для обозначения в природе подвижного вещества, в основном из жидкой фазы,

имеющей состав силикатного расплава. Бунзен предполагает существование двух первичных магм – гранитной и базальтовой, так как изверженные породы земного шара образовались из этих магм, что менее вероятно. Возможное образование магм различного состава может быть объяснено фракционной кристаллизацией базальтовой магмы, отделением остаточных магм различных типов и ассимиляцией материала разного состава, отделением летучих веществ. Очаги гранитоидного магматизма залегают на глубине 8–25 км, базальтового – 50–500 км.

Геохимия магматических процессов тесно связана с *температурой, давлением и концентрацией раствора*. При понижении температуры происходит выделение тепла и кристаллизация магмы. Температура магмы колеблется в пределах 900–1200 °С. Повышение давления приводит к уменьшению объема и повышению плотности магмы. Если повышается концентрация магмы, то происходит переход ее в твердую фазу, при понижении – сохраняется ионная жидкая фаза.

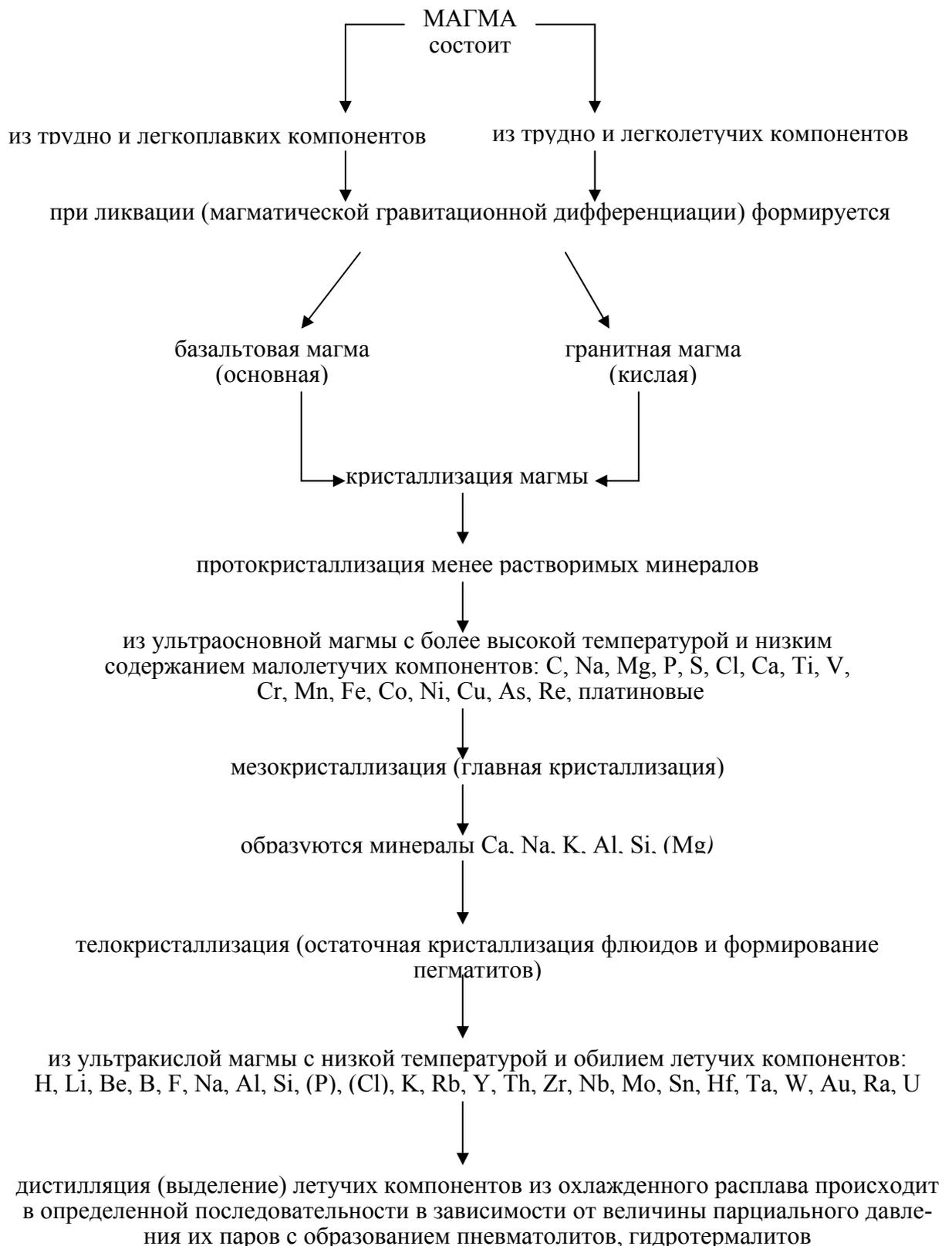
В магматических процессах А. Е. Ферсман (1938) выделил геофазы – отрезок времени в длительных геохимических процессах, характеризующийся более или менее определенным комплексом минералов и связанных с ними элементов. Выделяются следующие геофазы процессов при понижении температуры магмы:

- А – магматический, выше 900 °С;
- В–С – эпимагматический (800 °С) – пегматитовый (700 °С);
- Д–Е–F–G – пневматолититовый, 600 – 500 °С;
- Н–I–K – гидротермальный, 400–50 °С;
- L – гипергенный, ниже 50 °С.

Основы процесса дифференциации и кристаллизации магмы заложены трудами Г. Боуэна, В. М. Гольдшмидта, П. Ниггли, Р. Фогта и других ученых. Показано, что при кристаллизации расплава минералы выделяются в определенной последовательности.

В кристаллизационной стадии дифференциации магмы идет образование трех самостоятельных комплексов: *твердого остатка породы, остаточного расплава* и ряда погоннов – *дистиллятов*. Остаточный расплав превращается в *пегматитовый расплав*, а дистилляты – в *пневматолиты*, которые при охлаждении дают *горячие водные растворы* и их осадки – *гидротермалиты*. В кристаллизации магмы выделяют следующие последовательные этапы: протокристаллизацию, главную и остаточную кристаллизацию.

По обобщенным данным магматическую стадию процессов можно представить следующей схемой:



Протокристаллизация – образование наиболее ранних продуктов кристаллизации из расплава, флюида или раствора. Происходит образование темных и устойчивых минералов. По Г. Боуэну, кристаллизация расплава начинается с образования наиболее тугоплавких, богатых Mg и Fe (фемических) силикатов. Собственные минералы образуют в первую очередь элементы с четными номерами и малыми размерами ионных радиусов. Атомные массы большинства из них кратны четырем. Энергия кристаллических решеток этих минералов высокая, ионные радиусы малые. Этим требованиям согласно А. Е. Ферсману, отвечают следующие элементы (у выделенных элементов атомные массы кратны четырем: **Mg, Si, O, Ti, Fe, Cr, C, S, Ca, Ni, Pt, Ru, Os**).

В период *главной кристаллизации (мезокристаллизации)* по мере падения температуры в породах увеличивается содержание Ca – Mg силикатов и алюмосиликатов Ca, Na, K. Выделяются распространенные минералы (плаггиоклазы, слюды, амфиболы, калиево- и натриевые полевые шпаты). В минералах возрастает роль одновалентных химических элементов (Na, K) и уменьшается роль двухвалентных (Mg, Ca, Fe). У одновалентных элементов ионные радиусы большие. Энергия кристаллических решеток низкая. Минералы с содержанием этих элементов неустойчивы в гипергенных условиях.

Остаточная кристаллизация (телокристаллизация) приводит к образованию кислых пород, обогащенных редкими элементами и летучими компонентами. Характерны четные химические элементы (O, Si) и резко возрастает роль нечетных (Al, K, Na), усложняется структура основных породообразующих минералов. При остывании продуктов остаточного расплава образуются крупнокристаллические породы, иногда сильноминерализованные, которые называют пегматитами. Наиболее широко распространены гранитные пегматиты с температурой кристаллизации 700–850 °С. В минерализованных пегматитах формируются крупные минералы в природе, например, сподумен длиной до 14 м, берилл весом до 18 т, кварц до 14 т, циркон до 6 кг.

Таким образом, последовательность кристаллизации зависит от термических и кристаллохимических свойств реагирующих веществ и их количественных отношений в расплаве. Химическая лаборатория природы представляет собой ряд медленных превращений атомов на пути к достижению максимального химического равновесия, за исключением отдельных моментов этого процесса, и формирования устойчивых минеральных видов.

Свойства и состав магмы

Магма представляет собой гетерогенный силикатный расплав. Содержит около 5 % воды, в неизмененных магматических породах редко превышает 1 %. При высоком давлении летучие компоненты находятся в подвижном состоянии. Как многокомпонентная система магма хорошо растворяет порообразующие оксиды редких элементов (Li_2O , Rb_2O , BeO , ZrO_2 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 и др.).

Чем больше компонентов в силикатном расплаве, тем ниже температура его остывания и меньшая вязкость, что ведет к повышению реакционной способности силикатного расплава и скорости диффузии компонентов реакции. Например, гранитный расплав застывает при температуре 1100–900 °С, однако при высоком давлении паров воды может находиться в жидком состоянии при температуре 700 °С.

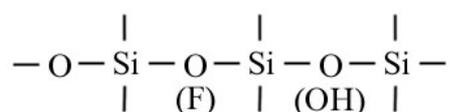
Исследование электропроводности силикатных расплавов показало, что она имеет ионную природу. Примером может служить распределение серы между металлом и шлаком в металлургической плавке.

Усилению электролитической диссоциации силикатов содействует высокая диэлектрическая постоянная расплавленной кремниевой кислоты. Среди элементов магмы встречается ионная и ковалентная связь, образуются комплексные ионы типа AlSiO_4^{1-} , $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{1-}$. В расплавах присутствует O^{2-} и его концентрацией пользуются как индикатором щелочности расплава.

Магма характеризуется кислыми или основными свойствами. По убыванию основности (щелочности) катионы образуют ряд: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$. По В.В. Щербине (1964), анионы изополикремниевых кислот образуют ряд с повышающейся кислотностью: $\text{SiO}_4^{4-} < \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} < \text{Si}_3\text{O}_8^{4-} < \text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. Чем крупнее анион при одном и том же заряде, тем легче он отрывается от катиона и сильнее у него кислотные свойства. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит при переходе от силикатов к алюмосиликатам (AlSiO_4^- , $\text{AlSi}_6\text{O}_6^-$, $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$): $\text{Si} > \text{B} > \text{P} > \text{Al}$. Снижение основности оксидов повышает кислотность и подвижность силикатного расплава и приводит к расслоению его на две несмешивающиеся жидкости. Летучие компоненты повышают кислотность и подвижность силикатного расплава. В процессе дифференциации происходит отжим жидкой фазы от породы, а при кристаллизации в расплаве увеличивается количество SiO_2 , летучих соединений и воды, уменьшается содержание оснований. На ранних стадиях выкристаллизовываются

темноцветные минералы (пироксен, амфибол, биотит), позже – светлые полевые шпаты, кварц.

В кислом расплаве окислительно-восстановительный потенциал выше, чем в щелочном. Поэтому в кислой среде элементы стремятся восстановиться, а в щелочной – окислиться. Вязкость магмы вызывается следующими геохимическими особенностями. Ультраосновные и основные магмы менее вязкие, так как оксиды образуют форму, близкую к шарообразной. Кислые магмы вязкие, так как кремниевая кислота может быть представлена в них в виде тетраэдра (Si_2O_7), замкнутых колец (Si_3O_9 , Si_6O_{18}), цепи (SiO_3), ленты (Si_4O_{11}), т. е. длинных, с трудом поворачивающихся для полимеризации в расплаве молекул. Если на место атома кислорода становятся F, Cl, OH, то цепь укорачивается и легче идет образование кристаллической решетки:



Вязкость повышается в расплавах, обогащенных Al_2O_3 , частично Na_2O и понижается с увеличением содержания FeO, MnO, MgO, особенно летучих соединений (H_2O , CO_2 , HF, HCl, H_2S , B_2O_3 , WO_3). Подвижность ионов зависит от их положения в структуре силикатного расплава. Подвижны ионы с «дальней структурой» и меньшей энергией связи, поэтому щелочные металлы более подвижны. Освобожденные ионы щелочных металлов образуют свободные структурные группы R–OH, не связанные с основной структурой расплава. Для магмы характерны два типа массопереноса: *диффузия* и *конвекция*. Важное значение в массопереносе имеют газовые растворы – флюиды. Согласно Ф. А. Летникову (1985), основой всех эндогенных флюидных систем служат углерод и водород. В связи с этим он различает C-структуры и H-структуры.

Углеродные структуры встречаются в глубинных разломах и зонах с углеродной спецификацией флюидов. Вследствие эволюции этих систем образуются карбонатиты, кимберлиты, щелочные породы с высоким содержанием карбонатов, углеводородов и графита. С ними связаны месторождения алмазов, Ta, Nb, Zr, Tr.

Для *водородных структур* характерна H_2O в флюидах и меньшая глубина залегания магм. Образуются породы кислого и основного состава и рудные месторождения. В чистом виде такие структуры не существуют. Для летучих компонентов основных магм характерен CO_2 , для кислых – H_2O .

Магматические минералы при кристаллизации удерживают изоморфно много примесей. Поэтому их формулы сложные. Здесь изоморфны многие ионы, что невозможно было бы в гипергенных условиях. На примере магматических минералов установлены главные закономерности изоморфизма.

Массоперенос магмы может происходить путем «эманационной дифференциации» (концентрации), т. е. флотации пузырьков водяного пара, в котором разбавлены другие газы и летучие компоненты, включая рудные (Li, Be, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta и др.). Косвенную информацию о магматических системах дает вулканизм. Факты указывают на существование субтоксичных групп и кластеров, т.е. участков с упорядоченным строением. Магма состоит из обрывков полимерных цепей силикатных и алюмосиликатных анионов. Чем выше температура магмы, тем меньше этих групп. В деполимеризации ионов участвует H_2O и F. Газы понижают температуру ее плавления. В магме удерживаются углеводороды, битумы, преобладают сильные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+}) над сильными анионами (Cl^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} , O^{2-}), что создает преобладающую слабощелочную среду. Геохимическая классификация магматических пород отсутствует. Рассмотрим особенности групп пород по содержанию SiO_2 в магматических условиях.

Свойства и состав магматических пород

Систематические единицы магматических пород в петрологии могут быть обоснованы с геохимических позиций с учетом представлений о радиусах и зарядах ионов на основе идей В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана. Геохимическая классификация элементов была выполнена А. Е. Ферсманом для магматических и гидротермальных условий по их участию в процессах:

1) элементы кислых магм и пневматолитов – Si, Al, H, He, Li, K, Rb, Cs, Be, Ra, B, Ac, Hf, Th, Bi, Ta, Po, O, Mo, W, U, F, Ru, частично Ge, Sn, Pb, P, Zr, Nb;

2) сульфидных месторождений – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, As, Sb, S, Se, Te, частично Au, Ge, Sn, Pb, Re;

3) средних магм: Na, Ca, Sr, Ba, C, Mn, Al, Si, P;

4) основных и ультраосновных магм: Mg, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Os, In, Pt.

А. И. Перельман (1989) приводит среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород по А. П. Виноградову (1962) и А. А. Беусу (1975): ультраосновные (дуни-

ты и др.), основные (базальты и др.), средние (диориты и андезиты), кислые (граниты, гранодиориты и др.). Для Ru, Rh, Os, Ra, Ac, Po кларки неизвестны.

Ультраосновные породы, или гипербазиты (ультрамафиты, ультрабазиты). Генезис пород связан с верхней мантией. Потенциал кислорода низок в ультраосновных расплавах. Содержат углеводородные флюиды, обнаружены H_2 , недоокисленные формы Ti^{3+} , Cr^{2+} , C, что указывает на восстановительные условия. Магма и минералы из нее недонасыщены H_2O (оливин, пироксен), резко повышено содержание Mg – 25%, Cr – 0,2, Ni – 0,2, понижено Si – 19, низкое – Al – 0,45, Na – 0,57, K – 0,03, Ti – 0,03. В ультрабазитах преобладают Mg и Fe, в пикритах, кимберлитах и пироксенитах – Mg, Fe, Ca, повышено содержание щелочных металлов и других элементов (Na, K, Li, B, C, Rb, Sr, P, Ti, Zr, Nb, Cs, Ba, Ta, Pb, U, Th). С ультраосновными породами связаны месторождения хромита, платины, титаномагнетита, алмаза (в кимберлитовых трубках взрыва) (см. рис. 10).

Группы Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	—	—	—	—	—	H	He	Li	Be	—	—	—	—	—	—	—		
2	—	—	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	—	—	—	—	—	—	—		
3	—	—	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	4
5	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Rd	6
7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	Tl	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	8
9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	?	Rn	?	Ra	Ac	Th	Pa	U	—	—	—	—	10



Рис. 10. Геохимическая классификация элементов (по А. Е. Ферсману):

1 – элементы кислых магм и пневматолитов, 2 – сульфидных месторождений, 3 – средних магм, 4 – основных и ультраосновных магм

Основные породы, или базиты (мафиты – базальты, габбро и др.). Происхождение основной магмы связывают с выплавлением из мантии. Для нее характерна концентрация Ni, Cr, Co, Mg, Mn, что близко по содержанию к ультраосновной магме. Специфичны Sc, Ca, V, Cu, Ti, Sb, F, P, Zn, Cd, мало встречается Be, Ta, U, Tl, Th, Cs, Cl, Rb, K, B. Однако основные геохимические типы базальтоидов отличаются по химическому составу, что видно из величины коэффициента (табл. 9).

Геохимические типы базальтоидов (Л.В. Таусон)

Геохимические типы	Na	K	Rb	Ba	Sr	Ni	Co	V	Cr	$K = \frac{Ba+Sr}{V+Cr}$
	%		г/т							
Толейтовый	2,0	0,2	2	15	110	100	30	350	300	0,2
Андезитовый	2,7	1,3	30	270	385	18	24	125	55	2,8
Латитовый	2,7	2,5	70	1470	1220	40	22	185	70	10,5

При фракционной дифференциации основных магм соблюдается принцип «когерентности», т. е. сопряженное изменение содержания петрогенных и редких литофильных элементов – Y, Zr, Nb, La, Ce, Ba, Rb и др. (рис. 11).

Рис. 11. Химические элементы щелочных магм
(А. И. Перельман, 1989)

Условия формирования толейтовых базальтов различны. Наиболее восстановленные породы предположительно связаны с верхней мантией и наличием двухвалентного железа. Менее восстановленные базальты содержат фаялит и магнетит. Для более окисленных пород характерен магнетит. В составе основных пород преобладают вулканы. Среди plutonic их аналогов известны анортозиты.

С дифференциацией основной магмы связано образование медно-никелевых, титано-магнетитовых и других месторождений. Кристаллизацию ультраосновных и основных пород А. Е. Ферсман назвал *протокристаллизацией*. Характерные ее элементы имеют четные порядковые номера и валентности, малые радиусы ионов (рис. 12).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H																						He		
2	Li	Be	B															C	N	O	F	Ne			
3	Na	Mg	Al															Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																			

Рис. 12. Характерные элементы протокристаллизации (1) и гранитных магм (2) (А. И. Перельман)

Протокристаллизацию А. Е. Ферсман связывал с кристаллизацией ультраосновных и основных пород. Для минералов протокристаллизации характерны разнообразные химические элементы примеси, накопление которых обусловлено законами изоморфизма. В складчатых областях породы протокристаллизации представлены узкими и длинными реликтовыми «офиолитовыми поясами» – комплексом эффузивных и интрузивных пород широкого диапазона по составу в типичных проявлениях магматизма геосинклинальной стадии развития складчатых областей. Они встречаются в тихоокеанском поясе (Калифорнии, Японии, Австралии); Альпийском (Италии, Суматре); на Урале, распространены в зонах спрединга срединно-океанических структур Атлантического и Индийского океанов.

По законам изоморфизма минералы ультраосновных (оливин, пироксен) и основных (оливин, пироксен, основной плагиоклаз) пород обладают наибольшей изоморфной емкостью с разнообразными примесями элементов.

Средние породы или *мезиты*, содержат 53–64 % SiO_2 . Представлены ассоциацией роговой обманки (частично биотита), средних плагиоклазов, образующих диориты и сочетания роговой обманки, пироксена, калиевого полевого шпата в составе сиенита. Они занимают небольшой объем от общего объема магмы.

Содержание Al_2O_3 в диоритах около 16–17 %, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 9–10, Mg – 4,5–6,0, CaO – 8–8,5, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ до 5 %.

Химический состав сиенитов: SiO_2 – 52–65 %, Al_2O_3 – 12–18, содержание щелочей относительно повышенное: $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 10–15, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 4–5, CaO – 2–4, MgO – 1–2 % (см. рис. 10).

Кислые породы, или ацидиты (граниты, гранитоиды и др.), с содержанием SiO_2 более 64 %. Гранитоиды относятся к полигенетическим породам. Магма кислых пород формируется за счет «былых биосфер» (В. И. Вернадский), дифференциации основных или средних магм, путем «гранитизации» (Д. С. Коржинский). По Ф. А. Летникову, трансмагматические растворы гранитизируют гнейсы.

Однако, как бы ни образовывались кислые породы, к какому геохимическому типу ни относились, они имеют ряд общих геохимических черт. В отличие от пород протокристаллизации в кислых породах накапливаются нечетные элементы, ионы с валентностью I и III (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , F^- , Al^{3+} и др.). Характерны большие радиусы ионов, низкие энергии решеток минералов. Минералы гранитоидов имеют низкую изоморфную емкость, содержат меньше примесей, чем минералы основных пород.

Согласно В. В. Ляховичу, носителями и концентраторами большинства редких и рудных элементов в гранитоидах являются биотит, кислые плагиоклазы. Биотит помогает выяснить генезис гранитоидов. В них редкие элементы изоморфно входят в решетки главных минералов и образуют включения собственных минералов (U, Th, Tr, Zn, Ti, Fe, Sn и др.). Олово в биотите может изоморфно замещать Fe, Ti. Во многих гранитоидах повышено содержание рудных элементов, поэтому они получили название редкометалльных, оловоносных, вольфрамоносных и т. д. Граниты местами обогащаются Pb, Ni, Co, V, Zn, F, Se, Cr, Ti, Zr, Y, Yb, Sn, Mo, Ga, Li, Rb, Cs (см. рис. 10).

Л. В. Таусон при оценке потенциальной рудоносности гранитоидов основное значение придает особенностям эманационной дифференциации элементов.

Щелочные породы имеют высокое содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, а по содержанию SiO_2 могут быть от кислых до ультраосновных (с преобладанием SiO_2 53–64 %).

Породы агпайтового ряда образуются, если $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше или равно Al_2O_3 , если меньше Al_2O_3 , – миаскитового с невысоким содержанием химических элементов. По Л. Н. Когарко, с появлением щелочного магматизма на границе архея – протерозоя связывают резкую смену геодинамического режима Земли. Происходит субдукция окисленной океанической коры, содержащей повышенные концентрации летучих компонентов. Появление окисленной флюидной фазы

способствует началу крупномасштабных метасоматических процессов и генезису щелочных магм, обогащенных рудными литофильными элементами.

Все вулкано-магматические образования Беларуси позднего девона принадлежат к щелочному ряду. Преобладающими являются породы калиевой серии. Геохимические особенности этих образований позволяют их идентифицировать как континентальную рифтогенную вулкано-магматическую формацию (Н.В. Веретенников и др.).

Крупнейший в мире щелочной массив находится в Хибинах, меньшие его площади встречаются на Урале, в Восточной Сибири, Гренландии, Южной и Восточной Африке и других регионах.

В щелочной магме содержание Na и K достигает 15 %, в базальтах 5–7 %. Количество SiO₂ снижено, могут отсутствовать кварц, полевые шпаты, основные породы нефелинового ряда. По содержанию SiO₂ одни щелочные породы относятся к ультраосновным, другие – к основным и средним. В них могут концентрироваться Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U, Ga, Tl, P, F, Cl (см. рис. 11).

В некоторых видах щелочной магмы господствует окислительная или восстановительная обстановка. Амфотерные элементы образуют комплексные анионы с большим радиусом и пониженной энергией кристаллической решетки, поэтому кристаллизация начинается с бесцветных минералов и заканчивается цветными, что противоположно порядку кристаллизации других магм. В щелочных магмах высокая концентрация летучих F, Cl, CO₂, S, P и др., а также большое разнообразие минералов (в Ловозерском массиве около 300). Главные минералы – нефелин, пироксен, апатит, полевые шпаты – содержат изоморфные редкие элементы (Sr, PЗЭ, Rb, Cs, Ga, Nb, Ta). Щелочные породы относятся к полигенетическим.

Со щелочными породами генетически связаны карбонатиты – карбонатные породы состоящие из кальцита, доломита и анкерита. Иногда они занимают жерла древних вулканов. Такой расплав формируется при насыщении его CO₂ и щелочами (А. И. Перельман, 1989).

Карбонатиты характерны для зон глубинных разломов платформ и щитов, рифтовых зон Восточной Африки. Полагают, что химические элементы мигрировали в щелочных растворах из мантии с глубины 100–150 км. В этих условиях возникали ионные комплексы Nb, Ta, Zr, U, Ce, Ti. В карбонатитах и их производных установлено свыше 70 минералов. Генезис карбонатитовой магмы дискуссионный: восстановительные флюиды из верхней мантии окислялись на небольших глубинах (CO → CO₂; H₂ → H₂O) (Ф. А. Летников); это про-

дукт дифференциации кимберлитовой магмы (С. М. Кравченко, И. Т. Расс); вместе с магматическими существуют и гидротермальные карбонатиты.

Процессы магматического минералообразования

В ходе кристаллизации магмы выделяют ряд процессов, которые приводят к формированию минеральных видов. Ниже рассмотрим эти процессы.

Кристаллизационная дифференциация – неоднократное отделение все более поздних и более кислых продуктов от более ранних основных и ультраосновных.. Геохимические данные остаются неизменными даже в расплаве и свидетельствуют об их родственном образовании, что подтверждают изотопные отношения некоторых элементов.

Гравитационная дифференциация – процесс расслоения неоднородного магматического расплава под влиянием гравитации, определяется по вязкости магмы. При прочих равных условиях минералы гравитационной дифференциации более характерны для ультраосновных, основных и средних щелочных магм.

Ликвационная дифференциация – разжижение, разделение единого расплава на две несмешивающиеся жидкости в результате неоднородности охлаждения и гравитации. Например, разделение сульфидного и силикатного расплава. Из-за разности их свойств дальнейшая дифференциация может вызвать явление гравитационной дифференциации. Сульфиды как тяжелые минералы могут осаждаться и формировать рудную залежь.

Ассимиляция и контаминация. При внедрении магмы во вмещающие породы происходит поглощение и растворение обломков этих пород в магматическом расплаве, т. е. *ассимиляция*. Если ассимилировано большое количество породы, заметно отличающейся по химическому составу от расплава, происходит его «загрязнение», т. е. *контаминация*. Например, ассимиляция магмой известняков, но контаминация магмы известняками. Эти явления впоследствии при кристаллизации расплава будут сказываться на составе минералов, характере парагенной ассоциации химических элементов. Например, известняки будут формировать не кислый плагиоклаз, а основной.

Десиликация – внедрение расплава, богатого кремнеземом, в породы, бедные кремнеземом (известняки, ультраосновные породы), и извлечение SiO₂ из расплава за счет связывания его Mg, Ca, Fe вме-

щающих пород. Это обедняет расплав SiO_2 , в избытке появляется Al_2O_3 , который выделяется с образованием корунда. Высвобождающийся кремнезем выпадает, образуя опал и халцедон.

Автометаморфизм (самоизменение, самопревращение) – группа процессов, происходящих при застывании магмы. Воздействие на продукты магматической кристаллизации более поздних (остаточных) порций расплава той же магмы или обособившихся из этой магмы летучих компонентов, гидротермальных растворов. Выделяют собственно магматическую ($T > 600^\circ\text{C}$), пневматолитическую ($T \text{ } 600\text{--}375^\circ\text{C}$) и гидротермальную ($T < 375^\circ\text{C}$) стадии. Сюда входят серпентинизация перидотитов, альбитизация спилитов, грейзенизация аляскитов, пропилитизация вулканических пород основного и среднего состава.

Таким образом, геохимические процессы и термодинамический геохимический барьер, которые сопровождают магматическое минералообразование, участвуют в формировании промышленно важных минеральных месторождений:

- месторождения, связанные с ультраосновными породами – алмазы в кимберлитах и перидотитах; хромиты в дунитах; платина и платиноиды в хромитоносных дунитах;
- месторождения, связанные с основными породами – ильменит-титаномагнетит; $\text{Cu} - \text{Ni}$ – сульфидные ликвационно-магматические; платина и палладий;
- месторождения, связанные со щелочными, ультраосновными, щелочными породами и карбонатитами, – апатит; комплексные (магнетит, слюда-флагопит); апатит, а также минерализация на Tr , Nb , Ta , Zr , Ti , U в карбонатитах;
- месторождения отдельных строительных и облицовочных материалов (туф, лабрадориты и др.).

Геохимия постмагматического процесса

Постмагматический (послемагматический) процесс – образование этапов и геофаз, следующих после кристаллизации самого расплава и часто от него пространственно и хронологически обособленные (поствулканический). Более детально рассмотрим вулканические возгоны, пегматитовый, пневматолитово-гидротермальный, контактно-метасоматический и гидротермальный процессы.

Перенос химических элементов и их отложение в виде минералов может идти по двум направлениям: *отложения минералов при кристаллизации и в результате химических реакций.*

При кристаллизации происходит выделение из раствора галита, гипса, барита, флюорита. Второй путь, который преобладает, – осаждение в результате химических реакций.

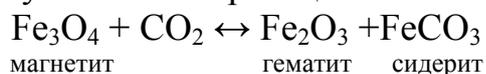
Рассмотрим более детально второй путь осаждения минералов. Химические реакции могут быть обменными и более сложными, если удаляются и выделяются продукты реакции (CO_2 и др.).

Критериями, позволяющими определить формы переноса, служат:

1. Химический состав минералов наблюдаемой парагенетической ассоциации.
2. Характер и интенсивность изменения вмещающих пород.
3. Состав газовой-жидких включений в минералах рассматриваемого генезиса.
4. Физико-химические свойства соединений, в форме которого возможен перенос рассматриваемого элемента. Они должны соответствовать реальности нахождения именно такого соединения в физико-химических условиях рудообразования.

Рассмотрим примеры указанных четырех вариантов.

Реализация первого варианта может осуществляться, если вместо очень устойчивого магнетита наблюдается парагенезис сидерита с гематитом. Это явление объясняется очень высоким парциальным давлением CO_2 , которое обуславливает реакцию:



По второму варианту изменение вмещающих пород состоит в следующем. Происходят важные процессы преобразования минералов, связанные со сменой щелочного или кислотного характера среды на окислительные условия. Например, серицитизация или карбонатизация пород в результате воздействия щелочных растворов; каолинизация, порфиритизация, реже алунитизация пород при участии кислых растворов. Высокое содержание в растворах CO_2 вызывает образование кальцита или доломита. Содержащийся в растворе H_2S приводит к осветлению пород, разрушению темноокрашенных железистых минералов с выносом железа в виде пирита. Ионы фтора вызывают фторитизацию породы или образование фторсодержащих слюд. При более высоких температурах растворы с фтором образуют топаз. Если растворы натриевые, то происходит альбитизация породы, а при понижении температуры – цеолитизация. Калиевые растворы приводят к серицитизации или одуляризации породы.

По третьему варианту состав газовой-жидких включений в минералах служит достоверным признаком для выяснения состава рудоотлагающего раствора. В процессе роста кристалла важно использовать первичные включения, которые соответствуют первоначальному раствору. Вторичные используются для заполнения трещин в кристалле, так появляется во включениях горного хрусталя минерал-узелок галит.

По четвертому варианту рассмотрим реальные соединения, существование которых ограничено составом рудообразующего раствора и типом замещения вмещающих пород:

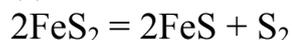
- щелочные элементы переносятся в расплавах и растворах в виде элементарных ионов K^+ , Na^+ , Ba^{2+} и т.д. При высоких температурах может происходить возгон галогенидов $NaCl$, KCl и др.;

- галогениды могут переноситься в виде элементарных анионов (F^- , Cl^- , B^- , I^-) в растворах. Однако фтор со щелочноземельными элементами Pb^{2+} , Cd^{2+} образует труднорастворимые соединения, как CaF_2 в составе зубной эмали. Фтор является сильным комплексообразователем по сравнению с его аналогами: $K_2[SiF_6]$, $Na_2[SiF_6]$;

- сера транспортируется в виде газообразного H_2S или его водных растворов в форме HS^- , S^{2-} при щелочной реакции, в эндогенных процессах – в виде молекулы газа:



Свободная сера может образовываться при термической диссоциации сульфидов железа, меди:



В гидротермальных растворах сера может мигрировать дополнительно в виде сульфоанионной формы: AsS_2^- , $Sb_2S_4^{2-}$, SnS_3^{2-} , AuS_3^{3-} . Щелочные соли этих элементов хорошо растворимы, а строение и состав самих анионов зависит от pH, концентрации HS^- и S^{2-} . Между собой они связаны реакцией обратного равновесия типа:



В зоне окисления ион серы переносится в форме SO_4^{2-} , и при высоких температурах эта форма иона устойчива.

Многие халькофильные элементы (Cu, Sn, As и др.) и переходные с дорасстроенными электронными оболочками (Ti, V, Cr, Zr, Tr, U и др.) с высокой валентностью при средних ионных радиусах создают форму переноса в виде комплексных соединений: $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$, $[Sn(F, OH)_6]^{2-}$. Они образуют минералы, которые могут отлагаться при изменении температуры. На осаждение

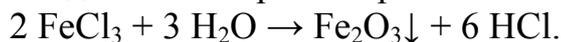
комплексных ионов влияет гидролиз, отложение карбонатов, окислительно-восстановительные условия.

Вулканические возгоны

Генетический тип минеральных видов при вулканических возгонах (экспаляциях) связан с деятельностью летучих компонентов, отделившихся от магмы и покинувших место ее кристаллизации. Это происходит в местах тектонических трещин и областях активного вулканизма, когда магматический очаг связан через трещины с земной поверхностью. Летучими компонентами вулканических возгонов являются H_2O , HCl , NH_4Cl , H_3BO_3 , H_2S , CO_2 , P_2O_5 и др. При выходе на поверхность они частично оседают на стенках трещин жерл в виде возгонов (экспаляций), образуют конусы и трубы. Главную функцию здесь выполняет процесс окисления:



Происходит взаимодействие паров хлорного железа с водой:



Аналогично образуются NaCl , KCl , NH_4Cl , H_3BO_4 , ряд сульфатов, сульфидов, квасцы, алуниты. Отложения минералов представлены в виде корок, налетов, друз, натечков. С современным вулканизмом связано образование залежей серного колчедана, железных руд, ртутно-сурьмяных и металлоносных осадков в подводных рифтах. Формирование многих рудных месторождений некоторые авторы объясняют палеовулканизмом. В осаждении руд участвует термодинамический кислородный (на суше) и щелочной (на дне океанов) геохимические процессы.

Пегматитовый процесс

При раскристаллизации магмы часть легколетучих компонентов не имеет возможности уйти из расплава и постепенно отжимается в незакристаллизовавшуюся часть расплава и насыщает его обычно в конце процесса. Такой расплав, перенасыщенный летучими компонентами, называется *остаточным*, а сам процесс – *пегматитовым*. Кристаллизация такого расплава протекает иначе.

Геохимические исследования пегматитов были начаты А. Е. Ферсманом (1942). Пегматитовый процесс он разделил на пять

этапов и одиннадцать геофаз. Завершающее место этого процесса показано в общем процессе эволюции магматизма:

- *B* (800–700 °C) – в контактной зоне с породой удерживает гранит или магнетит;

- *C* (700–600 °C) – пегматитовая зона с проращением кварца и полевого шпата;

- *D–E* (600–500 °C) – образование породы с пегматитовыми жилами, удерживает шерл, мусковит, берилл;

- *F–G* (500–400 °C) – флюидно-гидротермальные условия, образующие пневматолитовые минералы – зеленые слюды, альбит, литиевые соединения и др.

- *H–I–K–L* (400– 50 °C) – гидротермальные процессы с образованием зеленых слюд (жильбертит, кукеит), сульфидов, карбонатов, цеолитов.

В пегматитах химические элементы распределены контрастно с перемешиванием легких и тяжелых. Ведущие элементы пегматитов: H, Li, Be, O, Si, Al, Na, K, Rb, Cs, Tr; главные: B, F, Sc, P, Sn; запрещенные: Ne, Co, Ni, As, Se, Br, Kr, Ru, Rh, Pd, In, Os, Ir, Pt, Hg, Xe. Другие элементы относятся к случайным. Таким образом, пегматиты обогащены редкими, преимущественно литофильными и летучими компонентами. Преобладают элементы нечетных порядковых номеров с нечетной валентностью, особенно одно- и трехвалентные.

Наиболее распространены гранитные пегматиты как источники Ta, Li, Cs, оптического флюорита, ювелирных камней, полевого шпата, слюды, пьезокварца и другого ценного сырья. Пегматиты щелочной магмы содержат руды Nb и TR. Менее распространены пегматиты основных и ультраосновных пород. Все они формируются на глубинах от 2 до 15 км и более.

Элементы гранитных пегматитов, как правило, образуют ионы, аналогичные природным газам и представляют собой системы низкого энергетического уровня с малыми величинами энергии решеток минералов.

Пегматиты более характерны для докембрийских гранитов, их меньше – в палеозойских и мезозойских. Известны их образования как на щитах, так и в складчатых поясах.

Главные особенности пегматитового процесса в минералообразовании, показанные на рис. 13, рассмотрим более подробно.

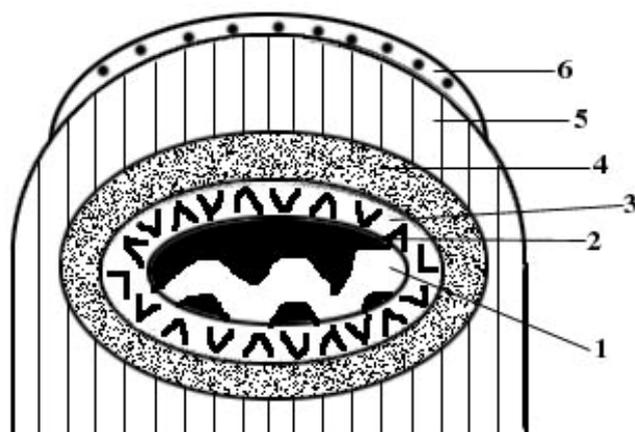


Рис. 13. Зональность замкнутого пегматитового тела (И. Т. Бакуменко и др., 2001):

1 – занорыш; 2 – кварцевое ядро; 3 – блоковая (полевошпатовая) зона; 4 – пегматоидная зона; 5 – графическая зона; 6 – аплитовая зона.

1. Расплав с обилием летучих компонентов менее вязкий и снижает температуру кристаллизации. Состав расплава становится *эвтекктическим* (*котекктическим*), когда идет совместная кристаллизация двух или более минералов из гранитного остаточного расплава, например, полевого шпата и кварца (при обычной кристаллизации полевой шпат образуется раньше кварца). Это приводит к образованию закономерных [«графических» (письменных)] сростаний минералов, которые первоначально получили название *пегматит* (см. рис. 13).

2. По мере снижения температуры эвтекктическая кристаллизация «графических» агрегатов сменяется образованием крупных индивидов полевого шпата и кварца. Эти агрегаты называются *пегматоидными*.

3. Дальнейшее остывание остаточного расплава приводит к смене пегматоидной кристаллизации на образование блоковых агрегатов, иногда по несколько тонн весом, либо с образованием чисто полевошпатовой зоны. Кристаллы другого минерала вытесняются.

4. После исчерпания материала для кристаллизации блокового полевого шпата остающийся в избытке кварц завершает кристаллизацию, образуя кварцевое ядро с участием постмагматического процесса. Если этот процесс протекает в замкнутой полости внутри гранита, то в пегматитовом теле возникает зональность (см. рис. 13). Если же остаточный расплав переместился по тектоническому нарушению во вмещающие гранитный массив породы, то может возникнуть жильное тело пегматита с той же зональностью и дополнительным формированием внешней зоны – *аплитовой*. Она обычно сложена мелкозерни-

стым кварц-полевошпатовым агрегатом, который кристаллизуется вдоль стенок трещины с более низкой температурой. В жильных телах «кварцевое ядро» называют *кварцевой осью жилы*.

5. К зоне кварцевого ядра (кварцевой оси) бывают приурочены полости (занорыши), стенки которых усажены кристаллами дымчатого кварца, топаза, берилла, турмалина.

6. Летучие компоненты удерживаются в остаточном расплаве наиболее долго и принимают участие в формировании слюды (мусковита), топаза, турмалина, флюорита, апатита.

7. Постмагматические растворы могут взаимодействовать с минералами, образовавшимися на предшествующих этапах, выщелачивать, изменять их, вызывая метасоматические замещения, и усложнять состав пегматитового тела [образование слюды, берилла, сподумена (Li), танталит-колумбита (Ta – Nb), касситерита (Sn)].

8. Пегматиты как продукт кристаллизации остаточного расплава могут реже образовываться при кристаллизации любых пород: габбро-пегматитов, дунит-пегматитов, сиенит-пегматитов, пегматитов нефелиновых сиенитов.

9. Образование пегматитов происходит на разных, но небольших глубинах: 1,5 – 3,5 км – камерные (хрусталеносные и флюоритоносные); 3,5 – 7 – редкометалльные; 7 – 11 – мусковитовые; более 11 км – редкометалльные и керамические.

10. С гранитными пегматитами связаны промышленные месторождения Li, Be, Nb, Ta, Sn, U, Th, Cs, Rb, редких земель (TR), слюд и керамического сырья. Пегматиты нефелиновых сиенитов и сиенит-пегматиты концентрируют Zr, Hf, U, Th, Nb, Ta, TR, Ti. Пегматитовые занорыши дают драгоценные камни: берилл, турмалин, топаз, хризоберилл, а также пьезокварц, оптический флюорит и турмалин.

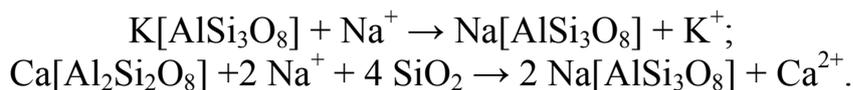
Пневматолитово-гидротермальные процессы

Магматогенные, постмагматические, метасоматические процессы протекают путем замещения одних минералов другими после кристаллизации магматического расплава и образования твердых магматических пород. Среди них имеют значение только два процесса: альбитизация и грейзенизация.

Альбитизация – процесс образования метасоматических апогранитов [от греч. «апо» – (далеко от)] в результате постмагматического изменения (альбитизация) гранитов, гранитоидов под воздействием высокотемпературных щелочных растворов с летучими компонента-

ми, отщепившимися при кристаллизации этих гранитоидов. Привносится большое количество Na, который вытесняет K из его соединений. Альбитизирующие растворы, насыщенные летучими компонентами, устремляются в верхнюю часть массива области пониженного давления.

Альбитизация затрагивает в первую очередь калишпат и плагиоклаз:



Биотит замещается мусковитом или хлоритом, Ca связывается с F из раствора и образуется флюорит. Получается осветленная порода (альба), состоящая из альбита и кварца. Альбитизация сопровождается уменьшением зернистости породы. Кроме Na альбитизирующие растворы несут с собой Li, Rb, Be, Nb, Ta, Zr, Hf, Tr, которые накапливаются в апогранитах и дают крупные промышленные месторождения, а также пироксид (NaCaNb₂O₆F), циркон Zr[SiO₄], гадолинит Y₂FeBe₂{O[SiO₄]}. Калий уходит за пределы с раствором во вмещающие породы, где увеличивается количество слюды. Часть его накапливается в растворе по мере связывания Na в виде альбита, а также может образовываться амазонит – калишпат с высоким содержанием Rb (до 1,89 % Rb₂O) зеленого цвета.

Грейзенизация (от слова «грей» – серый) приводит к образованию метасоматических постмагматических пород при воздействии пневматолитово-гидротермальных растворов, отделившихся при кристаллизации гранитной магмы, на алюмосиликатные породы. В первую очередь образуются гранитоиды при температуре 600–375 °C и кислой реакции среды.

Нередко грейзены накладываются на апограниты и общую последовательность рассмотренных магматогенных процессов можно выразить так: кристаллизация гранитов → пегматиты → апорганиты → грейзены → гидротермальный процесс. Эта последовательность отвечает общему снижению температуры.

Отличие грейзенизации от альбитизации состоит в следующем:

- часть реакции может идти под воздействием газообразных летучих компонентов (HF, HCl, B₂O₃), которые образуют сильноокислую среду, что приводит к растворению и выносу кварца: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

- грейзенизация протекает при высокой активности калия, поэтому возникает иная ассоциация минералов (калишпат замещается мусковитом, топазом с возрастанием SiO₂).

- самым чувствительным минералом гранита является биотит, который как и полевые шпаты, замещается мусковитом. Гранит превращается в кварцево-мусковитовый агрегат, содержащий минералы с летучими компонентами: с F – топаз, флюорит, мусковит; с B – турмалин; с летучими привносятся Sn, W, Be, Mo, Bi, Ta, Nb и образуются их минералы;

- при грейзенизации иногда возникают *штокверки* – сплетение кварцевых жил (бывшие трещины, по которым двигались растворы), в них образуются минералы грейзенов – топаз, берилл, флюорит, турмалин и др.);

- грейзенизация связана с тектоническими явлениями. Грейзен образуется в куполовидных выступах гранитных интрузивов за счет гранитов из жильных дериватов, кислых эффузивов и осадочно-метаморфических пород под воздействием постмагматических растворов. В породе увеличивается количество Si, Fe, Mg, Mn, привносятся Li, F, H₂O, Sn, W, Mo, Bi, As.

Контактно-метасоматические процессы

При внедрении магмы вмещающие породы испытывают прогрев, и при различии их химизма, по законам термодинамики между ними происходит обмен компонентами путем метасоматоза, т. е. реакции замещения на контакте двух сред. При анализе рудоносных формаций важное значение придается геохимическим барьерам.

Метасоматоз. Он характерен Д. С. Коржинским и его ученики (В. А. Жариков, Л. Л. Перчук и др.). Физическую сущность метасоматоза изучал Г. Л. Поспелов. Он разработал понятие «функциональные микросистемы метасоматоза», обосновал их микрорональность. Е. В. Плющев подчеркивал значение кларков и кларков концентрации для характеристики гидротермалитов.

При метасоматозе реакция носит обменный характер, порода находится в твердом состоянии, ее объем не изменяется. Например, при образовании турмалиновых грейзенов в Казахстане в породе Na, K, Si, H₂O метасоматически замещались Mg, B, Fe, Al₂O₃, OH, F, Cl.

Различают метасоматоз по *месту образования* (гипергенный, гидротермальный) и по *механизму миграции* (инфильтрационный и диффузный).

Гидротермальный метасоматоз протекает при температуре 40–500 °С. Он часто предваряет рудообразование. Основную роль выполняет инфильтрационный метасоматоз, захватывая толщу до 8 км.

Диффузный метасоматоз действует обычно в пределах нескольких метров, чаще эти виды метасоматоза совмещаются. Реакция метасоматоза экзотермическая и сопровождается связыванием воды в силикатах (хлоритизация, серицитизация, каолинитизация). На метасоматоз влияет реакция среды, поэтому выделяют *кислотное выщелачивание* и *щелочной метасоматоз*. Гидротермально измененные породы называют *гидротермалитами*.

Кислые растворы формируются в гидротермах при средних температурах с содержанием HCl, HF, H₂S, CO₂ и других кислотных компонентов. С ними связаны *грейзенизация*, *березитизация*, *пропилитизация*.

Для высоких и низких температур характерна щелочная среда, которая вызывает *альбитизацию*, *нефелинизацию*, *магнезиальный метасоматоз*. Эти процессы протекают в средних и основных породах.

Метасоматоз образует вертикальную зональность с резким контактом между зонами. Отдельные метасоматиты («зональная колонка») объединяются в метасоматическую фацию. Совокупность фаций по вертикали создает метасоматическую формацию.

Теорию метасоматической зональности разработал В. А. Жариков. Главные особенности инфильтрационного и диффузного метасоматоза сводятся к следующему:

- при просачивании растворов произвольного, но постоянного состава через породы произвольного, но однородного состава в результате изотермического метасоматоза образуется колонка резко граничных зон качественно различного минерального состава;
- в пределах инфильтрационных метасоматических зон состав породы и растворов остается постоянным, на границах зон происходят скачкообразное изменение состава породы и раствора. В зоне действия диффузии состав раствора, породы и минералов изменяется непрерывно;
- процессы замещения в инфильтрационных колонках выражаются в изменении качественного минерального состава на границе зон и количественных соотношений минералов в пределах зон;
- по мере просачивания растворов инфильтрационно-метасоматические колонки испытывают равномерное разрастание. Общая скорость разрастания диффузных колонок замедляется, разрастание отдельных зон может происходить равномерно или прогрессивно вплоть до изменения строения колонки;

- возникновение метасоматической зональности вызвано дифференцированной подвижностью компонентов. Увеличение интенсивности метасоматического процесса выражается в изменении режима компонентов при переходе их из инертного в подвижное состояние, что сопровождается уменьшением числа минералов и приводит к возникновению зональности. Дополнительная зональность возникает в случаях, когда при переходе от одной зоны колонки к другой возможна не одна реакция раствора с породой. Строение колонок сложное.

Фенитизация (название происходит от местности Фен в Скандинавии, где этот процесс был изучен) – это метасоматическое изменение гранитов, гнейсов, песчаников и других горных пород «гранитоидного» состава в экзоконтактовых зонах интрузий щелочных пород. Иногда наблюдается в зонах тектонических нарушений, контролирующих размещение массивов щелочных пород.

Изменение горных пород при фенитизации выражается в замещении кварца, плагиоклаза и слюдистых минералов исходных пород альбитом, калинатовым полевым шпатом, нефелином, щелочными пироксеном и амфиболами. Процесс может сопровождаться анатексисом измененных пород в контактах с интрузивными породами.

При внедрении щелочной магмы в силикатные и алюмосиликатные породы (гнейсы, граниты, песчаники и др.) происходит вынос из кристаллизующегося расплава большого количества щелочей (K_2O , Na_2O), которые активно воздействуют на вмещающие породы, изменяя их особенно при резко различном составе. В результате вокруг массива щелочных пород возникает ореол контактно-метасоматических пород, которые и получили название *фенитов*. Этот ореол имеет обычно зональное строение: первая зона представлена внедряющимся щелочным массивом (нефелином, щелочным пироксен-эгирином, калишпатом); вторая зона состоит из контактно-метасоматических пород (эгирин-авгит, альбит, тонкоигольчатый эгирин); третья зона – это реликты первичных минералов вмещающих пород.

Фениты в значительной степени являются продуктами натриевого метасоматоза, сопровождающего процессы автометаморфизма и контактового метаморфизма.

Установлено, что ширина экзоконтактовых ореолов развития фенитов пропорциональна размерам интрузивных тел, причем наиболее мощные ореолы характерны для собственно щелочных интрузий.

При фенитизации нередко во вмещающие породы выносятся Nb, Ta, Tr, Zr, Hf. В фенитах они дают скопления минералов: пирохлор (Nb, Ta, TR, U, Th), циркон (Zr + Hf), бастензит (TR).

Скарнообразование приводит к формированию скарнов – известково-магнезиально-железистых силикатов, которые возникают метасоматическим путем на контакте карбонатных вмещающих пород с перегретыми (чаще кислыми гранитоидами) породами часто богатыми летучими компонентами. Этот геохимический процесс происходит при замещении обеих пород (*биметасоматоз* по Д. С. Коржинскому) (рис. 14).

Скарном шведские рудокопы называли пироксен – гранатово-эпидотовую породу (это название сохранилось в геологической литературе). Они образуются на глубине 3–7 км, чему способствуют возникающие трещины контракции (усадки объема при остывании магматических пород). В зависимости от состава вмещающих карбонатных толщ скарны формируются двух типов: магнезиальные (доломит, мрамор) и известковые (известняки). Породы содержат повышенное содержание кальция и магния.

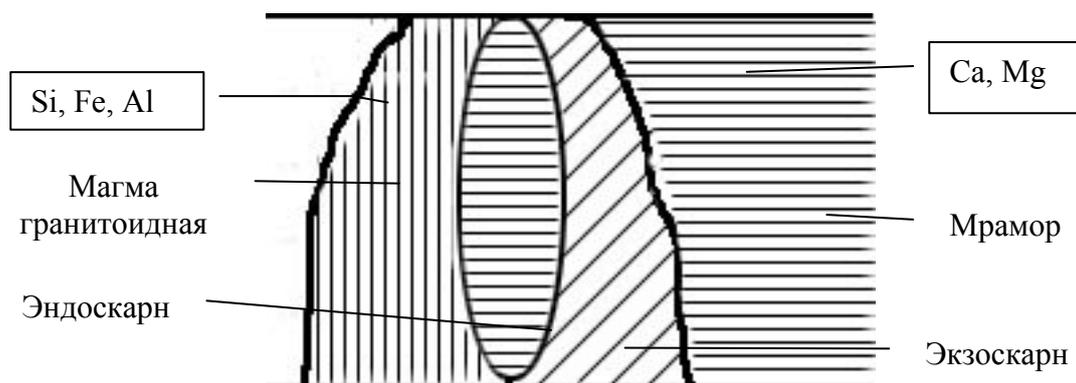


Рис. 14. Формирование скарна (Д. С. Коржинский)

Ниже приводим их сравнительную характеристику:

	Магнезиальные	Известковые
Образуются магнезиальные минералы при температуре 850–650 °С	форстерит ($Mg_2[SiO_4]$), флогопит, шпинель ($MgAl_2O_4$), диопсид $CaMg[Si_2O_6]$, энстатит, периклаз, турмалин и др.	Образуются кальциевые силикаты при температуре 800–400 °С
		волластонит ($Ca_3[Si_3O_9]$), гроссуляр, диопсид, эпидот, тремолит и др.

При развитии трещиноватости в них поступают гидротермальные растворы, которые отделяются при кристаллизации магматических пород. Они изменяют ранние и более поздние скарновые минералы. Скарновые образования перекристаллизовываются. В скарны из гидротерм поступает шеелит $\text{Ca}[\text{WO}_4]$, молибденит – MoS_2 , минералы Be , Sn , Fe , Co , Pb , Zn , Cu , самородное золото.

По характеру рудной специализации выделяют скарны: железорудные (г. Магнитогорск – Урал); меднорудные (Хакасия); вольфрамоносные (Средняя Азия); полиметаллические (Тетюхе – Дальний Восток); кобальтовые (Дашкесан – Азербайджан); золоторудные (Горная Шория – Алтай); бороносные (Горная Шория, Якутия).

Минеральный и химический состав скарнов характеризует металлогенические возможности той силикатной породы, на контакте расплава которой образовался скарн. Карбонаты кальция осаждают ряд алюмосиликатных минералов: пироксен, гранат, эпидот.

В гипергенной зоне также протекают метасоматические процессы, однако они менее масштабны.

Гидротермальные процессы

Магматогенные процессы заканчиваются проявлением гидротермальной деятельности, т. е. происходит образование минералов под воздействием нагретых вод, которые отделяются от магмы по мере снижения ее температуры в ходе кристаллизации. Магматогенные воды с летучими HCl и HF образуют кислые гидротермы, которые создают условия для формирования типичных минералов Si (кварц, халцедон), Cu , Pb , Zn , Hg , Au , Fe , Co , Ni , As , Sb , Bi , Sn , W , Mo , U , реже Mn , характерны минералы N , K , Ca , Mg , Ba . Форма переноса рудных элементов: ионная, коллоидная, комплексная.

Основные причины отложения минералов из гидротермальных растворов: температура, давление, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия. Минералы отлагаются в форме жил. А. И. Перельман приводит систематику гидротерм (табл. 10).

Кислородные гидротермы (I–IV классы) сернокислые и солянокислые с pH 0,5–3,5, богатые Fe , Al , местами Cu , Zn , Pb (Тихоокеанский пояс, Камчатка и др.). Воды содержат O_2 , иногда H_2S , E_h достигает 1 В и более за счет HF , HCl .

Глеевые термы (V–VIII классы) известны в альпийской зоне, по составу углекислые, азотные и др. Классы V и VI представлены хло-

ридными растворами с рН 2,0–3,5 и выщелоченными из пород элементами Fe, Mn, Sr, Ba, Pb, Zn, Cu и др. К классу VII относятся азотно-углекислые термы, обогащенные As, V, Li, Rb, местами Sb, Hg и др. К VIII классу принадлежат азотные термы сульфатно-гидрокарбонатно-натриевого состава и обогащены SiO₂, Ge, Be, F, W и Mo. Eh местами отрицательный (от –0,08 до –0,1 В).

Таблица 10

Систематика современных гидротерм (А. И. Перельман, 1989)

Щелочно-кислотные условия	Окислительно-восстановительные условия		
	окислительные	восстановительные глеевые	восстановительные с сероводородом
Сильнокислые	Сильнокислые кислородные	Сильнокислые глеевые	Сильнокислые сероводородные
Слабокислые	Слабокислые кислородные	Слабокислые глеевые	Слабокислые сероводородные
Нейтральные и слабощелочные	Нейтральные и слабощелочные кислородные	Нейтральные и слабощелочные глеевые	Нейтральные и слабощелочные сероводородные сульфидные (источники Карловы Вары)
Сильнощелочные	Сильнощелочные кислородные	Сильнощелочные азотные термы	Сильнощелочные сероводородно-сульфидные (Тбилисские термы)

Сероводородные и сульфидные гидротермы (IX–XII классы) содержат H₂S, HS⁻, S²⁻, возможны CO₂ и CH₄. Воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые с азотом.

Отложения минералов связаны с двумя типами жил: заполнение открытых трещин, метасоматическое образование.

По первому типу жилы образуются путем заполнения открытых трещин минералами, которые отлагаются из растворов (*секреционные* отложения на стенках). Возможно возникновение полосчатых жил, когда образование одних минералов сменяется во времени отложениями других. Если нарастание идет вокруг обломков породы в трещине, образуются *крустификационные* (crust – корка) жилы. При многократном дроблении вмещающих пород с образованием жильного материала и последующем новом отложении минералов возникают *брекчиевидные* жилы. В строении жил различают внутреннюю осевую часть и боковые наросты – *зальбанды*. При метасоматическом образовании гидротермальных жил растворы, просачиваясь вдоль тонких капиллярных трещин, взаимодействуют с минералами вмещающих пород, растворяют, разъедают (резорбируют) их, и на месте отлагаются другие минералы.

Жилы бывают на высоко- (*гипотермальные*, 300–400 °С), средне- (*мезотермальные*, 150–300 °С) и низкотемпературными (*эпитермальные*, менее 150 °С).

По источникам растворов и области минералообразования все гидротермальное минералообразование делят на *плутоногенное*, *вулканогенное*, *телетермальное*.

При *плутоногенном* типе минералообразования гидротермы связаны с глубокими магматическими очагами, часто вблизи от материнской интрузии (плутона). Они формируют высокотемпературную минерализацию (рис. 15). К этому типу относятся *высокотемпературные кварцевые жилы*. Пространственно и генетически они тесно связаны с грейзенами и имеют аналогичную минерализацию: касситерит, вольфрамит, молибденит, берилл, висмутин, жильный кварц, флюорит, иногда топаз, в зальбандах жил – часто мусковит, калишпат.

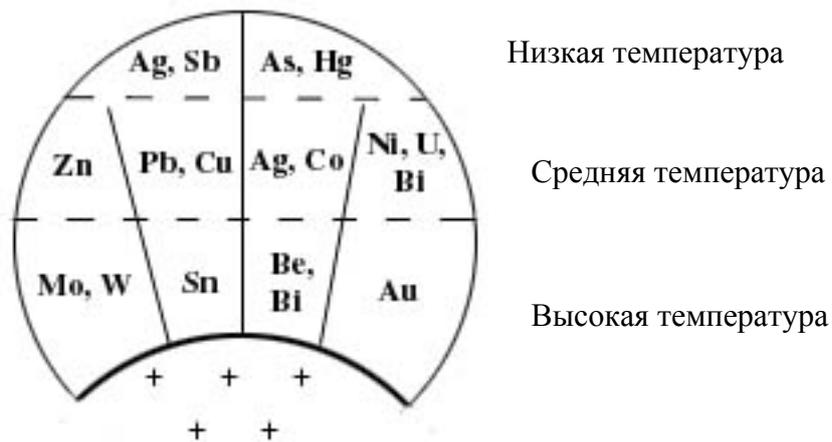


Рис. 15. Схема минерализации жил по мере их удаления от источника гидротермальных растворов и снижения их температуры (И.Т. Бакуменко и др., 2001 г.)

При *среднетемпературной плутоногенной минерализации* образуются карбонатные и кварц-карбонатные жилы с минералами Ag, Co, Ni, Bi, U; полиметаллические месторождения (Zn, Cu, часто Ag). Полиметаллическая минерализация в гидротермальной стадии местами накладывается на скарны. Золото-кварцевые месторождения Якутии формировались при средне- и высокотемпературной минерализации.

Вулканогенная гидротермальная ассоциация минералов формируется за счет низкотемпературных гидротерм, связанных с магматическими очагами вблизи поверхности, иногда с выходами на поверх-

ность (вулканы). Участвуют ювенильные и метеорные воды. Нередко образуется халцедон, имеется вольфрамит, касситерит.

Телетермальные низкотемпературные гидротермы представляют собой растворы, далеко ушедшие от источника их образования. Приурочены к зонам глубинного разлома, где локализуются мелкие магматические тела. Формируются месторождения ртути, сурьмы, мышьяка с включением серебра.

Гидротермальное минералообразование сопровождается интенсивным изменением вмещающих пород (околожильное, околорудное изменение) и характеризуется следующими основными *типами гидротермальных метасоматитов*:

- для кислых пород при средней и низкой температуре – окремнением, серицитизацией, березитизацией;
- для средних и щелочных пород при низкой температуре – пропилитизацией, лиственитизацией, магнезиализацией, карбонатизацией, фосфатным метасоматозом, хлоритизацией;
- для ультраосновных пород – серпентинизацией, оталькованием, нефелинизацией, алунилизацией.

У некоторых метасоматитов строгая приуроченность к определенному типу пород отсутствует. Известны переходные типы метасоматитов, а также наложением одних типов на другие (рис. 16).

Вторичные кварциты (окремнение) образуются при взаимодействии кислых растворов, богатых летучими компонентами (SO_2 , HF , HCl), с алюмосиликатными породами у поверхности с выносом щелочей и концентрацией кремнезема, глинозема и оксида титана. В порядке понижения температуры образуются корунд, андалузит, диаспор, алуниит, каолинит, серицит, пирофиллит.

Серицитизация протекает при низкой температуре с образованием мелкочешуйчатого мусковита – серицита («серикос» – шелковистый) во вмещающих полевошпатовых породах вокруг гидротермальных жил. Это частный случай пропилитизации, но в породах, которые мало содержат Ca и Mg,

Березитизация, или «сульфидная грейзенизация» протекает при средних температурах с преобразованием кислых пород (граниты, гранодиориты, гранит-порфиры, кварцевые порфиры) под влиянием перегретых сульфидных растворов с HS^- , H_2S . Происходит разложение цветных минералов и части полевых шпатов с образованием светлых слюд, кварца и пирита. Выносятся Mg, Ca, Na, в мусковите

фиксируется калий. Формируются золоторудные месторождения, *W*, *Mo*, *Cu*, ассоциации серицита, кварца, пирита, анкерита.

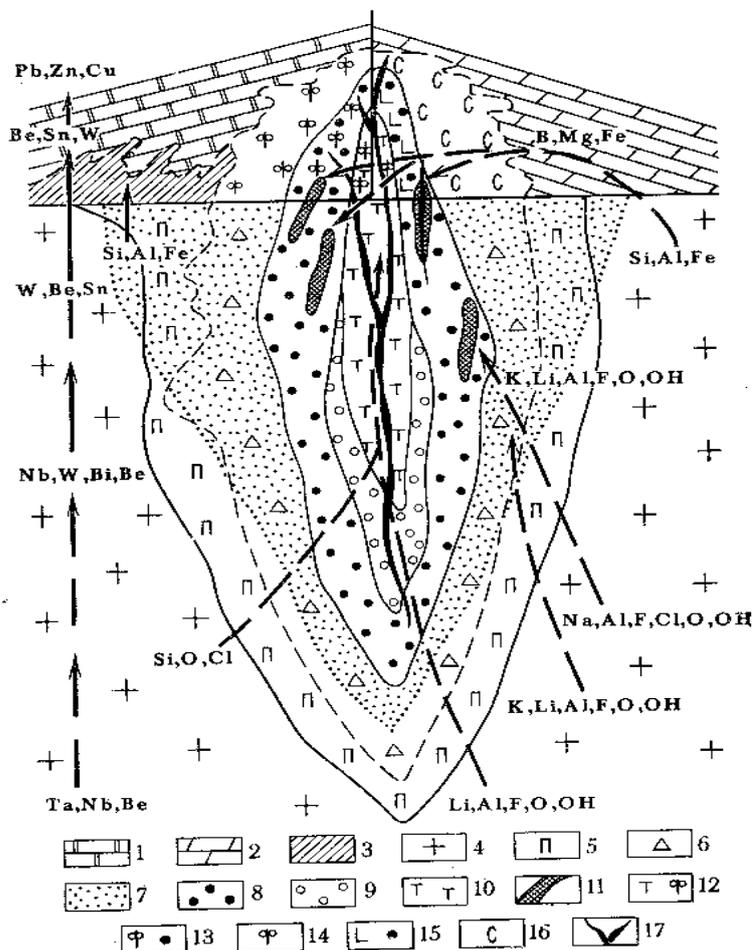
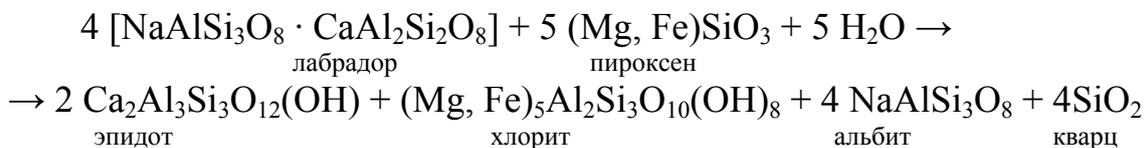


Рис. 16. Схема развития метасоматоза в системе интрузив – надинтрузивная зона в контрастных средах (по В. А. Кудряшову и др.):

1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – скарны, 4 – граниты, 5 – 7 – продукты метасоматических процессов (5 – калишпатизированные граниты и калишпаты, 6 – альбитизированные граниты, 7 – грейзенизированные породы), 8 – 16 – грейзены (8 – слюдяно-кварцевый, 9 – кварцевый, 10 – топазовый и топаз-кварцевый, 11 – слюдяной, турмалин-слюдяной, 12 – топаз-флюоритовый, 13 – слюдяно-флюоритовый, 14 – флюоритовый, 15 – слюдяно-селлаит-флюоритовый, 16 – селлаит-флюоритовый), 17 – жилы выполнения

Проилитизация – метасоматическое гидротермальное изменение основных и средних вулканических пород (андезиты, дациты, базальты) в зоне малых и средних глубин. В областях активного вулканизма гидротермальные растворы могут быть от кислых до щелочных.. Происходит замещение пироксена, роговой обманки, плагиоклаза, биотита и ортоклаза на хлорит, серицит, эпидот, альбит, кальцит, пирит, одуляр, цеолиты. Реакцию преобразования плагиоклаза и пироксена

под действием газообразной и перегретой воды с образованием важнейших минералов пропилита можно представить следующим образом:



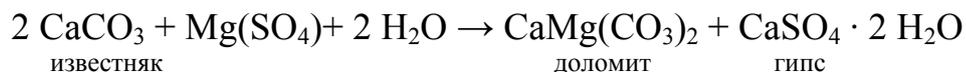
Образуются разнообразные месторождения, связанные с гидротермальным рудоотложением.

Лиственитизация – процесс изменения основных и ультраосновных пород под влиянием перегретых углекислых растворов. Происходит разложение оливина, пироксенов, роговых обманок с образованием талька, кварца и магнезиально-железистых карбонатов – доломита, анкерита, брейнерита и др. Полевые шпаты превращаются в мусковит или серицит, реже в хромовую слюду – фуксит. При высоких парциальных давлениях CO₂ разложение идет до частичного образования пирофиллита Al₂Si₄O₁₀(OH)₂. Типичным для этого процесса является образование талька и карбонатов магния и железа.

При *магнезиальном метасоматозе* в основных породах пироксен и амфибол замещается оливином. В эндоконтактной зоне гранитов происходит отложение биотитов, роговой обманки и других магнезиальных минералов, при понижении температуры – хлоритизация алюмосиликатных минералов.

Карбонатизация – взаимодействие пород с известняками и их преобразование. В результате могут протекать следующие процессы.

Доломитизация известняков происходит в результате воздействия растворов, содержащих в повышенных концентрациях ионы Mg²⁺ и SO₄²⁻:



Под воздействием растворов с Fe²⁺ или Mn²⁺ процесс протекает полнее с образованием сидерита FeCO₃ или родохрозита MnCO₃. В результате этого могут образовываться крупные промышленные месторождения железных и марганцевых руд. Взаимодействие с известняками гидротермальных сульфидных растворов приводит к образованию в известняках богатых метасоматических сульфидных месторождений, например, свинцово-цинковых руд. Они отлагаются в известняке за счет выноса части CaCO₃.

Карбонатный метасоматоз с силикатным связывает между собой процесс скарнообразования. Например, отложение в известняке форстерита Mg₂SiO₄, шпинели MgAl₂O₄, гроссуляра или везуавина.

Фосфатный метасоматоз – образование апатита в богатых известью породах при участии фтора и хлора

Хлоритизация – процесс гидротермального изменения пород при низкой температуре с образованием хлорита за счет биотита.

Серпентинизация, оталькование – гидротермальное изменение ультраосновных пород с образованием соответственно серпентина и талька.

Нефелинизация – процесс привноса натрия, вызывающий извлечение глиноземов из пироксенов и амфиболов с возможным образованием нефелина.

Алунитизация – протекание в условиях окисления и присутствия в воде SO_3 с образованием серной кислоты. При этом сера осуществляет алунитизацию алюмосиликатных пород с образованием алунита $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ и с выносом сульфатов щелочей и SiO_2 .

Месторождения гидротермального генезиса дают до 70 % мировой добычи Мо, W, до 100 % олова и 50 % меди.

Взаимодействие термальных поровых растворов с породой приводит к формированию *метасоматической зональности* – последовательной смене метасоматитов (гидротермалитов) от наиболее измененной внутренней зоны к внешней и неизменной породе. Совокупность одновременно образовавшихся метасоматитов («зональная колонка») называют *метасоматической фацией*. Совокупность фаций, возникшая в результате одного петрогенетического или генетически единого геологического процесса, представляет собой *метасоматическую формацию* (В. А. Жариков).

В. И. Рехарский (цит. по А.И. Перельману, 1989) выделил гидротермально-метасоматические формации, расположенные сверху вниз от ранних высокотемпературных к поздним низкотемпературным:

I. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с гранитоидными породами

Магнезиально-скарновая	–Fe, B, флогопит
Известково-скарновая	–Fe, Cu, Co, V, Mn
Фельдшпатовая	–Ta, Nb, TR, U, Th, Ti, Be, Li,
Полевошпат-кварцевая	–Mo, W, Sn, Cu
Грейзеновая	–W, Mo, Sn, Be, Li, Bi
Турмалин-кварцевая (турмалин-хлоритовая)	–Sn, Cu, W, Bi, Au, As
Пропилитовая	–Au, Ag, Cu, As, Pb, Zn

Вторично-кварцитовая	–Cu, Zn, Pb, Au, Ag
Кварц-серицитовая	–Cu, Mo, Zn, Pb
Березитовая	–Pb, Zn, Au, Ag, U, Mo, Bi, Sn, W, Be, Co, As, Sb, Hg
Аргиллизитовая	–Hg, Sb, Sn, Au, Ag, As, U, Mo, Zr, Pb, Zn, Cu

II. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с ультраосновными и основными породами:

Серпентинитовая	–Cr, асбест
Уралитовая	–Ni, Cu, Pt, флогопит
Тальк-карбонатная	–Ni, Cu, Au, тальк, магнезит
Брусит-валлериитовая	–Cu, Ni, Co, Pt
Лиственитовая	–Hg, Au, Cu, Zn, Pb

III. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с ультраосновными щелочными породами:

Альбититовая	–Zr, Hf, Nb, Ta, TR, Th, U
Камафоритовая (апатит-магнетитовая)	–Fe, Ti, P, Zr, Ta, Nb, Cu
Карбонатитовая	–Nb, Ta, Zr, TR
Карбонат-флюоритовая	–флюорит

Оруднение часто накладывается на метасоматиты или развивается одновременно с ним. Поэтому многие авторы рассматривают рудообразование как часть общего процесса метасоматоза («рудоносные метасоматиты»). Согласно Г. Л. Пospelову, гидротермальные месторождения возникают в застойных или полужастойных условиях. Проблема источника рудных элементов является дискуссионной.

Метасоматические процессы всегда связаны с химическими реакциями, направленными на выравнивание состава горными породами метаморфизирующих растворов. Так как эти растворы часто несут с собой полезные (рудные) компоненты, то характер изменения горных пород широко используется как геохимический критерий при поисках месторождений полезных ископаемых. Интенсивность метасоматических процессов тем выше, чем контрастнее состав раствора и породы и выше пористость и трещиноватость изменяющейся породы.

Изучение элементов-примесей в метасоматитах имеет важное практическое значение. Например, более 95 % Cu на земле добывается из халькопирита (CuFeS₂), в котором установлены повышенные со-

держания Re, Zn, Se, Te, Ge, Au, Ni, Co, Ag, Cd, Tl, As, Sb, Pt, Pd, Rh и других элементов. Стоимость элементов-спутников в некоторых рудах в два-три раза превышает стоимость самой меди. В ряде случаев из руд извлекается только медь.

В гидротермальных рудах известны самородные Au, Ag, Bi, Te, Sn, Sb, As, присутствие которых не противоречит физико-химическим параметрам гидротермальных систем. М. И. Новгородова обнаружила в золоторудных и иных месторождениях «экзотические» самородные металлы Al, Zn, Cr, Cd, In, Co, карбиды и силициды металлов.

Формы миграции одного и того же элемента разнообразны в гидротермах от простых до комплексных ионов. Они осаждаются, по А.И. Перельману, на следующих геохимических барьерах гидротермальных систем: окислительном, сероводородном, глеевом, щелочном, кислом и термодинамическом.

Таким образом, термодинамика магматической кристаллизации определяется природой присутствующих ионов, их концентрацией, а также температурой, давлением и структурой образующихся твердых фаз. Изменение энергии и энтропии приводит к удалению ионов из расплава и их упаковку в упорядоченный структурный кристалл. Последовательность образующихся структур определяется содержанием кремния и алюминия в магме и величиной температуры. Они играют роль сортировочных механизмов для ионов. Катион может войти в кристалл только в том случае, если его размеры позволяют ему это сделать. Он может окружить себя анионами в соответствии со своим координационным числом. Редкие элементы в магматической кристаллизации ведут себя следующим образом. Когда редкий элемент обладает близким ионным радиусом и более высоким зарядом, чем главный элемент (или таким же зарядом, но меньшим радиусом), происходит захват его кристаллом. Так Ba^{2+} захватывается минералом калия. Если редкий элемент обладает близким ионным радиусом, но меньшим зарядом, чем главный элемент (или таким же зарядом, но большим радиусом), он допускается в кристалл главного элемента. Таким способом литий допускается в минералы магния. Затверждение магмы хотя и управляется простейшими принципами фазовых равновесий и фракционной кристаллизации, однако способно видоизменяться в различных условиях, существующих в коре и верхней мантии.

ГЕОХИМИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для зоны метаморфизма характерен комплекс процессов при повышенных температуре и давлении с участием химически активных веществ, которые приводят к минеральным структурным преобразованиям горных пород.

В геохимическом отношении метаморфические породы изучены слабее, чем магматические. Метаморфизм преобразовывает осадочные и магматические породы под влиянием более высоких температур, давлений и активности жидких растворов, чем на поверхности Земли (Н. Л. Добрецов).

Ассоциации новообразованных минералов в метаморфических условиях образуют новые структуры, которые соответствуют изменившимся условиям. Таким образом, метаморфизм приводит к частичной или полной перекристаллизации породы с образованием новых структур и новых минералов. Почти все солевые отложения обнаруживают признаки частичной или полной перекристаллизации при погружении на глубину. Вода является основным веществом в действии химически активных растворов при метаморфизме. Она может приносить и выносить материал, растворять и переосаждать. Поэтому в зоне метаморфизма может протекать метасоматоз. Действие воды усиливается в присутствии углекислого газа, борной кислоты, фтористого и хлористого водорода, других веществ, часто магматического происхождения. Вопросы миграции химических элементов с водой детально рассмотрены Д. С. Коржинским. В зависимости от динамики среды выделяется два типа метасоматоза в зоне метаморфизма: диффузный и инфльтрационный.

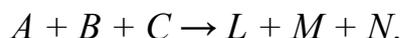
При диффузном метасоматозе поровые растворы неподвижны в случае отсутствия перепадов давления. При этом ведущим фактором метаморфического метасоматоза выступает концентрация растворенного вещества. Ионы мигрируют через неподвижные поровые растворы в направлении понижения концентрации.

Фильтрационная миграция происходит в зонах дробления, расщепления, по микротрещинам и зонам тектонических нарушений. Понятие о дифференциальной подвижности компонентов при метасоматозе ввел Д. С. Коржинский – наиболее подвижные элементы с большим ионным радиусом и относительно малым зарядом. Ряд снижения подвижности химических элементов следующий: $S \rightarrow SO_3 \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow F \rightarrow Ca \rightarrow O_2 \rightarrow FeO \rightarrow P \rightarrow Ba \rightarrow Mg \rightarrow Si \rightarrow Al \rightarrow Fe_2O_3$.

Однако подвижность элементов зависит от многих причин и меняется в соответствии с конкретной обстановкой. Мигрирующие элементы перемещаются на разные расстояния, что приводит к возникновению метасоматической зональности.

Скорость миграции химических элементов в твердом состоянии ничтожна и протекает путем диффузии через кристаллические решетки минералов. Происходит перемешивание атомов, появляются дефекты в структуре минералов, могут образовываться вторичные пленки замещения в зернах минералов без какого-либо геохимического эффекта (Г. Рамберг, 1952).

С точки зрения термодинамики метаморфизм может быть представлен как превращение одной минеральной ассоциации в другую с меньшей свободной энергией:



Возрастание давления сдвигает равновесие в направлении уменьшения объема системы, а температуры – способствует эндотермическим реакциям. В общем виде метаморфизм приводит к превращению материала породы в минеральную ассоциацию, обладающую в данных условиях наименьшей свободной энергией.

Кинетика гетерогенных реакций разработана недостаточно. Энергия активации – важнейший фактор, определяющий скорость реакции, которая увеличивается при повышении температуры, что приводит к ослаблению связи между частицами фазы, облегчает подвижность реагирующих частиц, снижает энергию активации и ускоряет реакцию. Вещества будут реагировать тем легче, чем мельче зерна и чем лучше они перемешаны, т. е. мелкозернистые породы метаморфизируются быстрее, чем грубозернистые. Изменение пород под действием повышающейся температуры происходит быстрее, в отличие от понижающейся.

Метаморфические процессы

За основу классификации метаморфических систем следует принимать состояние системы, а не ее генезис, так как многие метаморфические системы полигенетические (А. И. Перельман, 1989).

В ходе метаморфизма может протекать метасоматоз при замещении одних минералов другими, а при частичном плавлении исходной породы – *ультраметаморфизм*. В докембрии известны переходные образования при переходе к магмообразованию – *мигматиты* (слож-

ная горная порода, образовавшаяся из неоднородной смеси магмы и твердой породы).

Метаморфизм подразделяется на *эндогенный*, связанный с недрами Земли, и *космогенный*, возникающий при ударе метеоритов о земную поверхность с образованием метеоритных кратеров – *астроблем*.

Космогенный (ударный) метаморфизм приводит к образованию особых пород – *импактитов*, которые испытали температуру в тысячи градусов и высокое давление. Они могут содержать сверхплотные минералы – алмаз, стишовит, рингвудит и др.

В недрах Земли в зависимости от значения температуры, давления, концентрации ряда веществ в горных породах выделяют следующие виды метаморфизма: региональный, контактный, дислокационный (динамометаморфизм), изохимический, аллохимический, прогрессивный, регрессивный, диафторез.

Региональный метаморфизм – погружение на глубину и изменение минерального состава и структуры исходной породы. Верхний предел температуры достигает 700–1000 °С, давление – десятков тысяч атмосфер (десятков килобар).

Общие тенденции минералообразования:

- образование плотных минералов;
- уменьшение роли воды и CO₂ в минералах с увеличением температуры.

По степени интенсивности весь процесс метаморфизма может быть разделен на области с характерными давлением и температурой, которым будут соответствовать определенные минеральные ассоциации. Этим стадиям с их характерными минеральными ассоциациями отвечают *фашии метаморфизма*. Более грубо их делят на фашии *низкой, средней и высокой* ступени метаморфизма. Их называют по характерным минералам либо по облику пород.

При развитии регионального метаморфизма выделяют *прогрессивный* (с повышенными температурой и давлением) и *регрессивный* (с пониженными температурой и давлением) *метаморфизм*. Если регрессивный метаморфизм оторван во времени от предыдущего этапа, его называют *диафторезом*. Он протекает с участием воды, выделившейся на прогрессивной стадии метаморфизма. Региональный метаморфизм охватывает земную кору в среднем до глубин 25–30 км.

Рассмотрим стадии регионального метаморфизма, когда трансформируются различные исходные породы:

- карбонатные породы (известняки) → мрамор;

- магнезиальные карбонатные породы → кальцифиры (аналог магнезиальных скарнов) с равномерным распределением форстерита, диопсида, флогопита;

- хемогенно-осадочные породы, богатые Fe , Si → железистые кварциты (джеспилиты) – тонкослоистые породы из магнетита, гематита, кварца, иногда щелочного амфибола (рибекит) и некоторых железистых силикатов (ферросилит, фаялит). Они приурочены к докембрийским образованиям (высшая степень метаморфизма),

- высокоглиноземистые осадки (бокситы древних кор латеритного типа) → андалузит – кианитовые сланцы (иногда с диаспором), силлиманитовые сланцы, корундосодержащие породы;

- древние россыпи → метаморфизированные золотоносные конгломераты с уранитом и самородным золотом;

- торф → каменный уголь, антрацит;

- жилы альпийского типа как продукт регионального метаморфизма, содержат горный хрусталь, рутил, адуляр, сфен, апатит, гематит, брукиит, цеолит.

Контактный метаморфизм (ороговикование). Главный фактор минералообразования – повышение температуры при низком давлении на контакте между осадочными породами и внедрившимися в них магматическими породами. Контактные ореолы вокруг массивов изверженных пород в некоторых случаях достигают значительных размеров. Возникают роговики, которые названы так за плотное сложение с оскольчато-раковистым изломом (аналогичным рогу): мусковитные роговики (низкие температуры) → амфиболовые роговики (средние температуры) → пироксены (высокие температуры) → спуррит, мервинит (очень высокие температуры и низкое давление). Контактные химические изменения охватывают зоны не только вмещающие толщи, но и внутри массивов изверженных пород.

Дислокационный метаморфизм (динамометаморфизм) протекает в зонах разломов в условиях локального повышенного или пониженного давления при тектонических подвижках. Он распространен в зонах субдукции (при погружении одной плиты под другую и повышении давления при низкой температуре), а также при коллизионных процессах (столкновении крупных блоков континентальной коры). Их масштабы меньше, чем при региональном метаморфизме, а степень метаморфизма редко превышает амфиболовую фацию. В него входит *кластический метаморфизм* и *метаморфизм нагрузки*. Происходит динамическое преобразование горных пород и минералов. Кластиче-

ский метаморфизм приводит к разрывным деформациям пород с дроблением минеральных индивидов. Образуются катаклазиты и милониты. Миграция элементов слабая.

Если при повышении давления и температуры элементарный состав твердой фазы породы не меняется и характерен только привнос или вынос газообразных продуктов (H_2O , CO_2 , O_2 и др.), то такой метаморфизм называется *изохимическим*.

При *аллохимическом метаморфизме* в систему поступают и выносятся из нее не только газообразные, но и растворимые соединения (особенно K, Na, Ca, Mg, Fe), порода сильно изменяется вплоть до полного метасоматического преобразования. Некоторые авторы этот вид метаморфизма считают синонимом гидротермального метасоматоза.

Химический состав метаморфических пород

В зону метаморфизма попадают изверженные и осадочные породы. Поэтому метаморфические породы по химическому составу изменчивы, особенно в зонах действия метасоматоза.

Генетически метаморфические породы подразделяются на две большие группы. К первой группе относятся контактово-метаморфические образования, возникающие в результате изменения различных толщ под влиянием интрузивных или иных изверженных пород. Вторая группа пород (кристаллические сланцы и гнейсы) образуются в результате реакций, протекающих в условиях значительных температур и давлений. Основными разновидностями метаморфических пород являются гнейсы, слюдяные сланцы, хлоритовые сланцы, тальковые сланцы, филлиты, эклогиты, серпентиниты, кварциты и др.

Природу первичной породы, оказавшейся в зоне метаморфизма, можно определить по химическому составу. Состав осадочных пород колеблется в значительно больших пределах, чем изверженных. Эта особенность помогает выявлять метаморфизированные эквиваленты осадочных пород, которые удерживают много алюминия, кремния, калия больше натрия, а магния больше кальция.

Метаморфизм может приводить к сглаживанию различий в химическом составе пород. Примером могут служить монотонные докембрийские гнейсы. Перекристаллизация может привести к выделению линз, прослоек со специфическим минеральным и химическим составом, что определяется как метаморфическая дифференциация веществ.

ва. При изохимическом метаморфизме валовой химический состав горных пород практически остается постоянным.

Активизация аллохимического метаморфизма приводит к изменению первоначального химического состава породы, что связано с привнесением или выносом элементов в газовой или жидкой фазе. Диффузия вещества в твердом теле определяется кинетической энергией ионов и наличием дефектов в кристалле. Она протекает при повышении температуры, увеличивает кинетическую энергию иона и степень беспорядка. Это происходит при средне- и высокотемпературном метаморфизме (420–720 °С).

Глауконитовый сланец и хлоритоидный филлит выделяются повышенным содержанием водорода. Для кварцита характерно минимальное содержание Na, Ti, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg и Al; высокое содержание Al и Fe³⁺ в хлоритоидном филлите. Очень мало калия содержит зеленый сланец. Диабаз выделяется высоким содержанием марганца, а эклогит – Mg и Ca (см. табл. 11).

Таблица 11

Состав метаморфических пород, атомных %

Компоненты	Диабаз	Эссексит-роговик	Амфиболит	Эпидото-вый амфиболит	Зеленый сланец	Норит-гранулит	Эклогит	Глауко-фановый сланец	Кремнистый сланец	Кварцит	Биотитовый гнейс	Хлоритоидный филлит
H	1,34	1,31	2,54	1,67	7,04	0,87	2,54	12,42	3,96	1,39	3,75	11,43
O	60,16	60,29	59,52	59,96	57,62	60,71	58,86	55,68	62,38	65,23	61,13	56,47
Na	1,91	2,45	2,06	3,34	3,00	1,49	1,69	2,19	1,37	0,04	2,79	1,33
Mg	2,99	3,09	4,41	3,49	4,02	3,76	6,35	2,47	0,73	0,08	0,62	0,55
Al	5,04	6,16	6,70	7,10	7,26	6,93	6,05	7,01	4,15	0,63	6,50	12,35
Si	18,32	17,95	17,63	18,34	16,35	18,67	16,43	14,72	24,62	30,80	22,50	11,32
P	0,10	–	0,03	–	–	0,02	–	0,01	–	–	–	0,06
K	0,65	0,37	0,28	0,17	0,04	0,55	0,68	0,75	0,46	0,83	0,99	0,77
Ca	3,45	3,35	3,89	3,19	2,54	3,37	4,44	2,62	0,20	–	0,67	0,13
Ti	0,68	0,82	0,15	0,10	0,05	0,61	0,07	0,29	0,04	0,03	–	0,82
Mn	0,14	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05	–	0,02	–	–	–	–
Fe ²⁺	44,12	2,52	2,36	1,45	1,49	2,75	1,72	0,77	0,24	0,06	0,54	2,29
Fe ³⁺	1,11	1,65	0,65	1,15	0,55	0,22	1,17	1,07	1,86	0,90	0,51	2,49

Метаморфизм минералов

Значительная изменчивость химического состава метаморфических горных пород не приводит к усложнению их минералогии. Это объясняется устойчивостью некоторых распространенных минералов в широком интервале температур и давлений. Из силикатов для метаморфических пород наиболее характерны *цепочечные* и *слоистые*. Их образованию способствует повышенное давление, а структуры допускают замещение одних атомов другими, поэтому они могут формироваться в широких пределах валового состава пород.

Из *островных силикатов* характерны минералы группы граната и эпидота. Из-за ажурности структуры многие *каркасные силикаты* неустойчивы в условиях метаморфизма.

Химический состав минерала зависит от степени его метаморфизма. Приведем несколько примеров.

Состав плагиоклаза определяется конкретными термодинамическими условиями и при повышении степени метаморфизма изменяется текстура альбита через смеси Са–Na-плагиоклазов до анортита.

В. В. Закруткин (1968) изучил 400 образцов биотитов из амфиболитовой и гранулитовой фаций различных регионов Земли. Результаты его исследований с использованием математической статистики свидетельствуют о большой разнице в составе биотитов различной степени метаморфизма. Это обусловлено различными концентрациями элементов во вмещающих породах и степенью метаморфизма биотита. При его повышении в биотитах увеличивается содержание К, Al (VI), Ti, (Fe, Mg), но понижается количество Na, Al (IV), Fe³⁺, (OH). При этом изменения величины некоторых элементов стабильны и могут служить критерием для определения степени метаморфизма биотита по содержанию К, Al (VI), Ti.

Амфиболы подобны губке, которая может поглощать разнообразные ионы. Это приводит к образованию разновидностей этого минерала, присущих каждой метаморфической фации: а) актинолит – фация зеленых сланцев; б) роговая обманка с примесью эденитовой молекулы – эпидот-амфиболитовая фация; в) обыкновенная роговая обманка – амфиболитовая фация; г) гистингсит – гранулитовая фация.

Общая тенденция эволюции амфиболов при повышении степени метаморфизма заключается в замещении кремния алюминием. Другие превращения выполняют роль компенсационного изоморфизма ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$). Изоморфизм по схеме: $\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}, (\text{K}^+), \text{Na}^+$ – влечет за собой повышение щелочей и понижение количества

двухвалентных металлов с координацией шесть. Химизм амфиболов при повышении степени метаморфизма проявляется в повышении количества K, Na, Al, Ti и в понижении Si, (Mg, Fe), (OH), Fe³⁺. Изменения химизма амфиболов стабильны и позволяют определять термодинамическую обстановку по концентрациям ряда элементов.

Аналогично ведут себя и другие породообразующие минералы: гранаты, калиевые полевые шпаты, кальцит и др. Приспособляемость химизма минералов к меняющимся термодинамическим условиям наиболее ярко проявляется в минералах сложного химического состава (слюды, амфиболы, гранаты, полевые шпаты), устойчивых в широком интервале температур и давлений.

В метаморфических породах ведущие элементы земной коры Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti меняют свои концентрации в минералах в зависимости от температур и давлений.

В минералах изменяется также содержание многих редких элементов, что ведет к общему геохимическому эффекту. Редкие элементы изменяют при метаморфизме свои концентрации в следующих минералах: плагиоклазах (Ba, Sr, Rb), биотитах (Ge, Y, Mn), гранатах (Ge, Y, Mn), пироксенах (Ti, Al).

Степень насыщенности минералов теми или иными элементами неодинакова. Наименьшей способностью концентрировать редкие элементы характеризуется кварц. Цветные минералы насыщены им в значительно большей степени. Магнетит обладает максимальной способностью концентрировать редкие элементы с малыми и средними ионными радиусами.

Прогрессивный метаморфизм приводит к дегидратации пород. Движение водных растворов всегда восходящее. Следовательно, выносятся Si, H, K, Na, O и другие элементы из областей высокой степени метаморфизма в области пониженных температур и давлений.

В результате региональных метаморфических процессов происходит геохимическая дифференциация вещества литосферы: нижние горизонты обедняются Si, K, H, O, Na и относительно обогащаются малоподвижными элементами Mg, Fe, Ti, Al. В геохимической дифференциации большую роль играет палингенез – образование регенерированных пород путем регионального переплавления и анатексис – расплавление твердых горных пород и их превращение в магму. Возникающие при ультраметаморфизме расплавы гранитного состава поднимаются в верхние коровые горизонты и приводят к миграции легких гранитофильных элементов.

Рис. 17. Схема метаморфических фаций (по Дж. Розенквисту, 1952)

Представить планетарные масштабы роли метаморфизма в дифференциации вещества земной коры можно, если учесть данные по пространственному расположению геоизотерм и геоизобар, которые соответствуют давлениям и температурам начала гранитизации, палингенеза и анатексиса. Схематически это можно представить диаграммой Дж. Розенквиста (рис. 17).

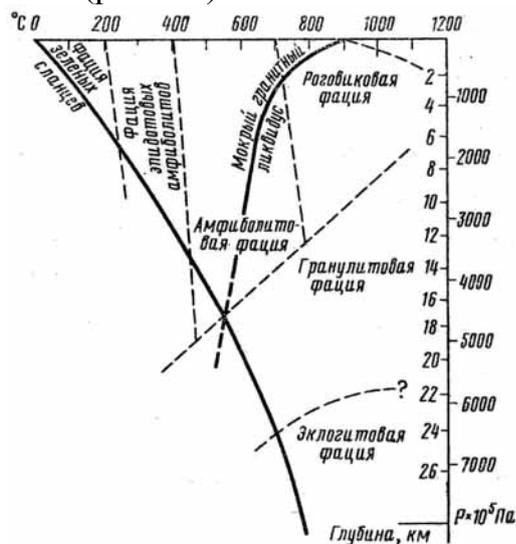


Рис. 17. Схема метаморфических фаций (по Дж. Розенквисту, 1952)

Температурная область возможных анатексических расплавов распространена в земной коре повсеместно, глубина залегания ее верхней границы варьирует от 5,5 до 55 км. Отсюда следует, что метаморфизм является одним из звеньев общепланетарных геохимических циклов.

Метаморфизм изучает петрология, однако исследование геохимических процессов, химических реакций в системе порода-вода при высоких температуре и давлении предполагает активное участие специалистов в области геохимии. В ходе метаморфизма породы частично подвергаются изменению химического состава. Например, серпентиниты, тальк-карбонатные породы по валовому химическому составу отличаются от исходных пород. В них повышено содержание кремния, алюминия.

Геохимия метаморфических пород изучена недостаточно по сравнению с геохимией магматических и осадочных пород, так как метаморфические породы практически не выходят на поверхность, а глубокое бурение пока ограничено первым десятком километров.

ГЕОХИМИЯ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гипергенез – изменения горных пород, происходящие на поверхности Земли. Область гипергенеза охватывает первые десятки, местами сотни метров земной коры. Гипергенез протекает в интервале температур от – 60 до + 60 °С и давлений 1–25 атм при высокой концентрации кислорода, углекислого газа и воды (А. И. Тугаринов, 1973). Активно протекает процесс окисления, гидролиз, гидратация, сорбция. Измененные гипергенные породы увеличиваются в объеме по сравнению с исходными. Минералы глубинных горных пород разрушаются в той же последовательности, в какой происходила их кристаллизация из расплава: оливин, пироксен, амфибол, полевой шпат, кварц. Соответственно основные породы выветриваются быстрее кислых. Образование конечных минеральных форм происходит через ряд метастабильных форм. Устойчивые минеральные формы в условиях Земли – оксиды. Основными источниками энергии гипергенных процессов являются энергия Солнца и гравитационная энергия положения. Породы трансформируются в песок, глину, коллоиды, оксиды и гидроксиды. Создаются условия для выноса химических элементов с континентов и аккумуляции их в океанах. Химический состав пород более разнообразен, чем в зоне глубинных (гипогенных) геохимических процессов. Формируются крупные промышленные месторождения железа, марганца, алюминия и других металлов. Здесь сосредоточены разнообразные месторождения нерудного сырья, горючие полезные ископаемые. Перенос химических элементов осуществляется *химическим, механическим и биогенным путем*. Ведущие химические элементы (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K) земной коры перераспределяются с образованием новых минеральных ассоциаций.

Ведущими геохимическими процессами в зоне гипергенеза являются окисление, восстановление, гидролиз, гидратация, сорбция, карбонатизация, механическая и химическая денудация, осадконакопление, галогенез. Их активизация определяется *климатическим и тектоническим факторами*. В зоне гипергенеза проявляют себя механический, физико-химический и биологический барьеры. Среди физико-химических барьеров активны кислый, щелочной, нейтральный, окислительный, восстановительный глеевый и с сероводородом, сорбционный, испарительный, термодинамический. Они могут сочетаться в зависимости от водного и температурного режимов природной зоны.

В *гумидном климате* полнее протекают процессы выщелачивания, растворения, гидролиза и миграции. Высоковалентные (III, IV)

катионы типа Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{4+} образуют комплексные ионы с органическими кислотами и мигрируют. Органические соединения создают восстановительные условия, поэтому окисление протекает при более высоком потенциале Eh.

В *аридном климате* миграция элементов слабо выражена. Преобладают окисление и гидратация. Концентрируются щелочи, мало органических кислот. Формируется щелочная реакция, которая содействует переходу в растворенное состояние Si, Al, Cr, V в форме Na_2SiO_3 , $NaVO_3$ и т. д. Щелочные элементы (Na, K, Ca и др.) в реакции с CO_2 образуют карбонаты, в присутствии которых формируются легко растворимые комплексные соединения Sc, Y, U, Th, Cu, Nb, Ta.

Тектонический фактор приводит к перегруппировке элементов и их соединений между платформами и геосинклиналями.

На *платформах* процесс выветривания протекает длительное время. Породы разрушаются и химические элементы переносятся на значительные расстояния. Глубокий процесс выветривания обуславливает преобладание хемогенного материала над обломочным. Мощность осадочных пород на платформах незначительная. Здесь характерны следующие формации: чистых кварцевых песков и песчаников; в гумидном климате – каолинитов, в аридном – монтмориллонита; известняков, реже доломитов. Железородные формации представлены озерными и болотными рудами, железистыми корами выветривания; бокситами среди песчано-глинистых пород. В переходной зоне геосинклинали – соленосные и нефтематеринские формации.

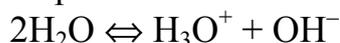
В *геосинклиналях* процесс выветривания и преобразования пород протекает быстро. Породы привносятся и отлагаются с неполным разложением материала; обломочный материал преобладает над хемогенным; мощность отложений большая; крупные частицы осаждаются механическим путем; коагулируются коллоидные растворы; образуются осадки из перенасыщенных растворов.

Особенности гипергенеза заключаются в соприкосновении различных геосфер (гидро-, лито-, био-, атмосферы), где происходит грандиозный процесс перегруппировок химических элементов, их миграция и осаждение.

Геохимия гидросферы

Вода является универсальной и самой важной средой миграции в земной коре и мантии. Все воды (поверхностные, океанические, подземные) участвуют в общем круговороте воды.

Способность воды хорошо растворять многие соединения обусловлена полярностью ее молекул, большим дипольным моментом, высокой диэлектрической проницаемостью. Вода обладает амфотерными свойствами, выступая в роли кислоты и основания:



Она выступает в роли окислителя, восстановителя, гидратируется, гидролизует минеральные и органические соединения. Для воды характерны такие аномальные показатели, как теплоемкость, скрытая теплота плавления и испарения, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная. Эти аномалии определяют многие особенности физиологических, геохимических и геофизических явлений (табл. 12).

Таблица 12

Аномальные физические свойства жидкой воды (по Свердрупу)

Свойства воды по сравнению с другими веществами	Роль свойства в физических и биологических явлениях
<i>Теплоемкость</i> – наиболее высокая, за исключением NH_3 ($4,22 \cdot 10^3$ Дж/кг · К)	Уменьшает пределы колебания температуры, обуславливает перенос тепла, способствует сохранению постоянной температуры тела
<i>Удельная теплота испарения</i> ($2260 \cdot 10^3$ Дж/кг) – наиболее высокая из всех веществ	Важна для переноса тепла и влаги в атмосфере
<i>Тепловое расширение</i> – температура, соответствующая максимальной плотности, уменьшается с повышением солёности; для чистой воды +4 °С	Играет важную роль в регулировании распределения температуры воды и формирования зональности водоемов
<i>Поверхностное натяжение</i> – наиболее высокое из всех жидкостей	Важно для физиологии клетки; определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли
<i>Растворяющая способность</i> – растворяет большинство веществ	Нейтральный растворитель; связывает между собой физические и биологические явления
<i>Диэлектрическая проницаемость</i> – наиболее высокая из всех жидкостей (для чистой воды)	Определяет диссоциацию минеральных веществ
<i>Электролитическая диссоциация</i> – очень мала	Диссоциирует частично на ионы H_3O^+ и OH^-
<i>Летучесть</i> – наименьшая среди соединений водорода и элементами подгруппы кислорода	Различные материалы медленно теряют влагу
<i>Прозрачность</i> – относительно велика	Сильно поглощает лучистую энергию в инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра; в видимой области спектра малое избирательное поглощение, поэтому вода бесцветна
<i>Теплопроводность</i> – наиболее высокая из всех жидкостей	Играет роль в живых клетках
<i>Вязкость</i> – уменьшается с повышением давления	Определяет гидродинамику водных объектов и седиментацию взвешенных веществ

Структура жидкой воды изучена недостаточно, однако хорошо известна ажурная структура льда, поэтому лед менее плотный и более легкий. Химический характер воды определяется, прежде всего, свойствами атомов водорода, включая формирование водородных связей в органических и минеральных соединениях.

Физические и термодинамические свойства воды в состоянии абсолютной нейтральности приведены в табл. 13.

Таблица 13

Некоторые физические и термодинамические свойства свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности (А. М. Никаноров, 2001)

Показатель	Свободная вода	Связанная вода
Водородный показатель, рН	7,0	3,6
Окислительно-восстановительный потенциал (Eh), В	0,4	-0,15
Парциальное давление кислорода, Па	$10^{-27,86}$	$10^{-5,86}$
Парциальное давление водорода, Па	$10^{-27,56}$	$10^{-5,56}$
Константа диссоциации	$10^{-14,0}$	$10^{-7,15}$
Константа разложения	$10^{-83,1}$	$10^{-17,0}$
Стандартная свободная энергия образования:		
H ₂ O, Дж/моль	-237,35 · 10 ³	-157,84 · 10 ³
ОН ⁻ , Дж/(г · ион)	-157,40 · 10 ³	-25,54 · 10 ³
Плотность, г/см ³	1,0	1,4
Относительная диэлектрическая проницаемость при 25 °С	78,54	-20

Например, связанная вода более агрессивна, так как имеет рН 3,6, а окислительно-восстановительный потенциал при повышенной плотности отрицательный. Свободная вода представляет собой нейтральный и активный растворитель.

Благодаря большому дипольному моменту вследствие хорошо выраженной полярности вода обладает большой ионизирующей способностью и считается идеальным растворителем, в котором встречаются в какой-то мере все известные на Земле вещества или продукты их взаимодействия.

Рост температуры ослабляет структуру воды, а рост давления – усиливает ее. Граничные значения температуры, при которых происходит структурная смена воды, по Л. Н. Овчинникову и В. А. Масалович: 0 °С, 4 °, 40 °, 85 °, 165 °, 225 °, 340 °, более 400 °С. Граница зоны гипергенеза связана с температурой 40 °С, выше которой выделяется

зона гидротермальных процессов. В жидком состоянии чистая вода не может быть при температуре выше 374,1 °С, а сильно минерализованная – выше 450 °С. При температуре выше 450 °С вода переходит в газовое состояние, однако при высоком давлении водяной пар ведет себя как жидкая вода, а молекула ее ассоциирована. Такие газожидкие растворы относят к флюидам.

Рыхлосвязанная вода в порых горных породах называется *поровым раствором*. При тектонических движениях поровые воды отжимаются из пород или втягиваются в породу. С этим явлением связано формирование химического состава подземных вод, рудообразования, нефте- и газообразования.

С разложением и синтезом воды связаны преобразования пород и минералов. Взаимодействие воды с породами приводит к разложению ее молекул и связыванию их частей разными минералами – глинами и карбонатами:



Гидроксил с CO_2 , растворенным в воде, дает HCO_3^- :



Гидрокарбонат участвует в образовании карбонатов:



Разложение воды протекает также под воздействием радиации (*радиолиз*). Синтез воды характерен для зоны метаморфизма и делает ее агрессивной. Это приводит к выщелачиванию пород. Агрессивность воды повышается под воздействием растворенных в ней газов: O_2 , CO_2 , H_2S и др. В зоне гипергенеза в водах преобладают Ca , Mg , Na , HCO_3^- , SO_4 , Cl .

Большинство металлов в воде находится в форме гидроксокомплексов, полимерных ионов, комплексных соединений с анионами. В воде мигрируют недиссоциированные молекулы. Например, в нейтральных водах на один ион Fe^{3+} приходится $3 \cdot 10^5$ ионов $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $6 \cdot 10^6$ ионов $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ и $9 \cdot 10^6$ ионов $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^+$.

Геохимия вод невозможна без участия органического вещества. Его ориентировочные запасы в подземных водах составляют более $2,5 \cdot 10^{12}$ т. Это в 10 раз больше запасов нефти и больше в 2,5 раза запасов торфа.

Таким образом, минерализация воды, химический состав, температура, давление, рН, Eh, органическое вещество, диэлектрическая проницаемость и другие свойства воды – мощные геохимические факторы, через которые проявляется геохимия гидросферы, влияющая на формирование месторождений.

Химические элементы могут мигрировать в разнообразных формах с водой, которая определяет их способность к концентрации и образованию месторождений полезных ископаемых. В зависимости от формы переноса Н. М. Страхов выделил четыре группы веществ.

К первой группе относятся легкорастворимые соли, представленные хлоридами и сульфатами: NaCl , KCl , MgSO_4 , MgCl_2 , CaSO_4 , CaCl_2 . Они присутствуют в речных водах в виде истинных растворов.

Вторую группу компонентов речного стока образуют карбонаты щелочноземельных металлов CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 .

Третью группу составляют соединения Fe , Mn , P и некоторых редких элементов (V , Cr , Ni , Co , Cu и др.). Они образуют истинные и коллоидные растворы.

К четвертой группе относятся кварц, силикатные и алюмосиликатные минералы. Растворимость их в воде ничтожна, поэтому переносятся в виде взвеси и грубозернистого материала. Глинистые минералы и цеолиты мигрируют во взвешенном состоянии, расщепляясь на чешуйки.

По подсчетам В. М. Гольдшмидта на каждый квадратный сантиметр поверхности Земли приходится морской воды 278,11 кг, континентального льда – 4,5 кг, пресной воды – 0,1 кг, водяных паров – 0,003 кг.

По химической природе морская вода противоположна речной: в морской воде – $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$ и $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{CO}_3$; в речной – $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ и $\text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$. Хлориды морской воды являются конденсатами вулканической деятельности за все время существования Земли. Изотопный состав океанической воды следующий: $\text{H}^1_2\text{O}^{16}$ – 99,4 %; $\text{H}^1_2\text{O}^{18}$ – 0,2; $\text{H}^2_2\text{O}^{18}$ – $n \cdot 10^{-9}$ %.

Существуют значительные отличия отношений распространенности между отдельными элементами, сходными по своей геохимической природе. Например, соотношение $\text{Na} : \text{K}$ в литосфере 1,09, в океане 28; $\text{Sr} : \text{Ba}$ соответственно 1,8 и 266; $\text{Cl} : \text{Br}$ – 81(110) и 292; $\text{Ni} : \text{Co}$ – 3,5 и 20; $\text{Th} : \text{U}$ – 3,4 и 0,017; $\text{Mo} : \text{W}$ – 0,8 и 100. Это свидетельствует о специфике геохимических процессов, которыми характеризуется вода океана (биохимические, сорбционные, щелочно-кислотные и др.). При слабощелочной реакции многие катионы в виде гидроксидов выпадают в осадок, включая распространенные Ca , Mg , Fe^{2+} , Mn . Они образуют легкорастворимые бикарбонаты в присутствии избытка CO_2 . В океанической воде становятся устойчивыми комплексные карбонатные анионы лантаноидов, актиноидов урана, тория и бериллия.

Большинство щелочных и щелочноземельных элементов присутствуют в океанической воде либо в виде свободных катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , либо в виде не полностью диссоциированных на ионы молекул типа MgSO_4 , CaSO_4 . Многие элементы представлены в виде гидроксидов, сорбированных на частицах тонкой минеральной взвеси. Органические соединения иногда могут играть роль комплексообразователей и удерживать некоторые элементы в растворе.

Галогены находятся в виде элементарных анионов, другие элементы (S, B, P) – в виде оксианионов типа SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} .

Коэффициенты относительной концентрации, вычисленные для океанической воды по отношению к речной и речной по отношению к океанической и приведенные в табл. 14, показывают, что морские воды больше концентрируют химические элементы, чем речные.

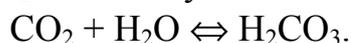
Таблица 14

Коэффициенты концентрации химических элементов в океанической и речной воде (А.П. Виноградов, 1967)

Элемент	Коэффициент концентрации в морской воде	Элемент	Коэффициент концентрации в речной воде
Cl	2969	U	3,0
Na	2301	Ag	1,5
Mg	393	Be	560
K	260	Fe	67
B	230	Zr	52
S	223	Cr	50
Li	150	Pb	30
Rb	100	Al	5
Sr	80	Ti	5
Ca	31	Mn	5
V	30	Ni	2,5
F	26	Si	2
I	25	Co	2
Mo	21	Zn	2
P	7	Th	2
Cs	3,7	Cu	1,7
Br	3,3		

Содержание газов, растворенных в воде, зависит от времени года. Летом воды отдают газы (CO_2 , O_2) в атмосферу, зимой – их поглощают. Количество растворенного кислорода зависит от массы живых организмов, поглощающих кислород, и водорослей, его выделяющих. По подсчетам А.П. Виноградова (1967), объем растворенных газов в Мировом океане составляет $4,32 \cdot 10^{24}$ см³, что в 3,15 раза превышает весь объем воды в океане ($1,37 \cdot 10^{24}$ см³). Пресные воды растворяют в

себе больше газов, чем соленые океана. Чем больше атомный вес газа, тем больше его растворимость, поэтому для тяжелых инертных газов океаническая вода служит природным концентратором. С повышением температуры и солёности количество растворенных газов убывает. Высокая растворимость CO_2 в воде обусловлена реакцией:



При низких температурах реакция сдвинута вправо.

Время пребывания элементов во взвешенном, ионном состоянии в воде различно. Нахождение натрия сопоставимо с возрастом океана, что указывает на его пониженную реакционную способность. Распространенные K, Ca, Mg содержатся около 10^7 лет, Mn – 1400 лет. Наиболее короткое время пребывания имеют Si и Al. Часть кремния захватывается организмами, алюминий осаждается из раствора. Искусственные радиоизотопы цезия и стронция дольше пребывают в воде по сравнению с периодом их полураспада. Металлы из воды удаляются путем осаждения, адсорбции сульфидом железа, оксидом марганца и глинами или в результате деятельности организмов.

Материковые воды (ледники, озерные, болотные, речные, подземные, термальные вулканических областей) в основном формируются за счет атмосферных осадков, часть их инфильтруется, пополняя подземные воды. Они соприкасаются с породами, живыми организмами, атмосферой, поэтому компонентный состав материковых вод аналогичен океаническому, за исключением вод с минимальной минерализацией (пресных) и преобладающих катионов и анионов. Основной химический состав материковых вод *гидрокарбонатно-кальциевый*. Закономерности соотношений химических элементов по материкам близкие. Повышенным содержанием в водах SiO_2 за счет вод зоны экваториальных и тропических лесов выделяются Южная Америка и Африка.

Минерализация материковых вод испытывает сезонные колебания: зимой минерализация выше, чем в период половодий, сезона дождей или таяния ледника. В зонах избыточного увлажнения воды могут быть ультрапресные. Озера гумидной зоны имеют пресные воды, аридной – соленые, чаще хлоридно-сульфатные. Подземные воды изменяются от пресных до соленых, некоторые бассейны их изолированы водонепроницаемыми осадочными породами и содержат очень мало свободного кислорода.

Грунтовые воды – источник питания многих рек, содержат растворенный кислород, поэтому могут окислять сульфидные руды. Минерализация их повышается в направлении север–юг, соответственно

изменяется кислая реакция в тундре на нейтральную и слабощелочную в зоне пустынь.

Под воздействием солнечной радиации воды гидросферы находятся в непрерывном круговороте, поэтому все геосферы Земли связаны между собой. Ежегодно сушу омывает 36380 км³ воды и 1750 м³ тающей ледниковой воды. Ежегодно производится большая геохимическая работа по растворению, переносу и осаждению минеральных и органических компонентов. Океаны являются основной зоной формирования осадочных отложений.

Интенсивность водной миграции и концентрации химических элементов. Для суждения о миграции химических элементов недостаточно информации о содержании их в воде. А. И. Перельман предложил оценивать интенсивность водной миграции на основе расчета ее коэффициента (K_x), который представляет собой отношение содержания элемента в минеральном остатке воды (M_x) к его содержанию в водовмещающих породах или к кларку земной коры (n_x) и с учетом минерализации воды (a):

$$K_x = \frac{M_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$$

В трещинных водах гранитоидов (табл. 15) количество Zn, Cu и Mo меньше, чем Si и Ca. Из этого не следует, что микроэлементы мигрируют с меньшей интенсивностью. По величине K_x видно, что Zn мигрирует интенсивнее Si и Cu. Интенсивность миграции Ca почти такая же, как и у Mo, и оба элемента мигрируют несколько слабее Zn. Таким образом, элементы образуют следующий ряд интенсивности миграции: Zn > Ca > Mo > Cu > S.

Таблица 15

Интенсивность миграции элементов в трещинных водах гранитоидов (минерализация 0,5 г/л) (А.И. Перельман, 1989)

Элемент	Гранитоиды, % (n_x)	Воды, г/л (M_x)	K_x
Si	32,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,08
Ca	1,60	$7 \cdot 10^{-2}$	8,7
Zn	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10
Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	8
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,26

Интенсивность миграции химических элементов зависит от многих причин: химической связи и свойств самих элементов, выветривания породы.

С.Л. Шварцев (1978) подсчитал K_x для некоторых распространенных и редких элементов в подземных водах. Наибольшая интенсивность водной миграции у Cl – 644, Br – 203, I – 99; сильная интенсивность у Mo – 4,4, Na – 4,2, Ca – 3,3, Mg – 2,3, F – 1,6, Sr – 1,2. Другие элементы средне- или слабо мигрирующие и имеют величину K_x меньше единицы.

Для материковых кислородных вод с активной циркуляцией А. И. Перельман рассчитал ряды миграции элементов по величине K_x (табл. 16) и объединил их в четыре группы. Отсюда видно, что в состав лишь первой группы с очень сильной миграцией входят типичные анионы.

Таблица 16

**Ряды миграции элементов в зоне гипергенеза
(А. И. Перельман, 1989)**

Интенсивность миграции	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная	$n \cdot 10 - n \cdot 100$	S, Cl, B, Br, I
Сильная	$N - n \cdot 10$	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se, Au
Средняя	$0, n - n$	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra
Слабая и очень слабая	$0, 0n$ и меньше	Al, Fe, Ti, Zr, Th

В застойных и океанических водах величина K_x используется для определения степени концентрации и рассеяния элементов. Очень сильная и сильная концентрация характерна для Cl, Br и S (табл. 17).

Таблица 17

Интенсивность концентрации и рассеяния элементов в океанических водах (А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко, 1989)

Интенсивность концентрации и рассеяния	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная концентрация	700–1000000	Cl, Br
Сильная концентрация	20–700	S
Средняя концентрация	1–20	Na, Mg, I, B
Слабое рассеяние	0,05–1,0	Co, K, Sr, Li, Ag, Mo
Сильное рассеяние	0,001–0,05	As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi

Коэффициент водной миграции можно использовать для расчета накопления или рассеяния элемента во времени.

Мировой океан выступает как существенный источник минерального сырья. Его запасы постоянно растут за счет эрозии континентов. Ежегодно в океан попадает ориентировочно 3,3 млрд т твердого вещества, не менее 4 млн т осадков космогенного происхождения. Приток в океан химических элементов больший, чем добывается человеком (Г. В. Лисичкин, 1998).

Соли, извлеченные из вод Мирового океана, покрыли бы материки слоем 200 м. На каждого жителя пришлось бы 1,2 кг золота, 4 млн т натрия. Почти половину мировой добычи магния Океан дает Почти половину мировой добычи магния (200 тыс. т) и 40 тыс. т брома. Йод извлекают из морских водорослей. Основным технологическим приемом по извлечению элементов из морской воды является сорбция.

Геохимия осадочных пород. Осадочные породы образуются в результате взаимодействия литосферы, атмосферы и живого вещества. Геохимия процесса осадкообразования представлена различными реакциями в присутствии воды. Основная среда осадкообразования – Мировой океан, который дает 70 % всех осадков Земли. Важнейшими параметрами, определяющими химическое осаждение веществ из природных водных растворов, являются концентрация ионов водорода и окислительно-восстановительный потенциал, температура и давление.

В зависимости от изменения рН и Eh выделены четыре группы поведения в воде ионов (В. Крамбейн, Р. Гаррелс (1952):

Соединения, поведение которых не зависит от величин рН и Eh (Na, K, Ca, Mg, Cl, Br, I).

Соединения, поведение которых зависит от величин рН (CO_3 , PO_4).

Соединения, поведение которых зависит от величин Eh (Fe, Mn).

Соединения, поведение которых зависит от величин рН и Eh (S^{2-} , SO_4).

Б. С. Крамбейн и Р. М. Гаррелс предложили геохимическую классификацию осадочных химических отложений, которая учитывает влияние рН и Eh на поведение ионов в морской воде (рис. 18). Ассоциации в прямых скобках относятся к растворам повышенной солености. Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа.

На диаграмме выделяются десять полей с указанием приближенных границ для ассоциаций минералов, как наиболее устойчивых для указанных условий. Крупным шрифтом указаны распространенные минералы. В левой части диаграммы формируются поля с кислой сре-

дой и восстановительными условиями ниже нуля, в которых отлагается торф и другие органические образования, пирит; в полях с рН 7,0–7,8 в окислительных условиях осаждаются оксиды, гидроксиды и силикаты железа, незначительно кальцит и хемогенный кремнезем. При значениях Eh ниже нуля увеличивается осаждение карбонатов (сидерита), шамозита, а ниже границы сульфат – сульфид преобладают сульфиды во главе с пиритом.

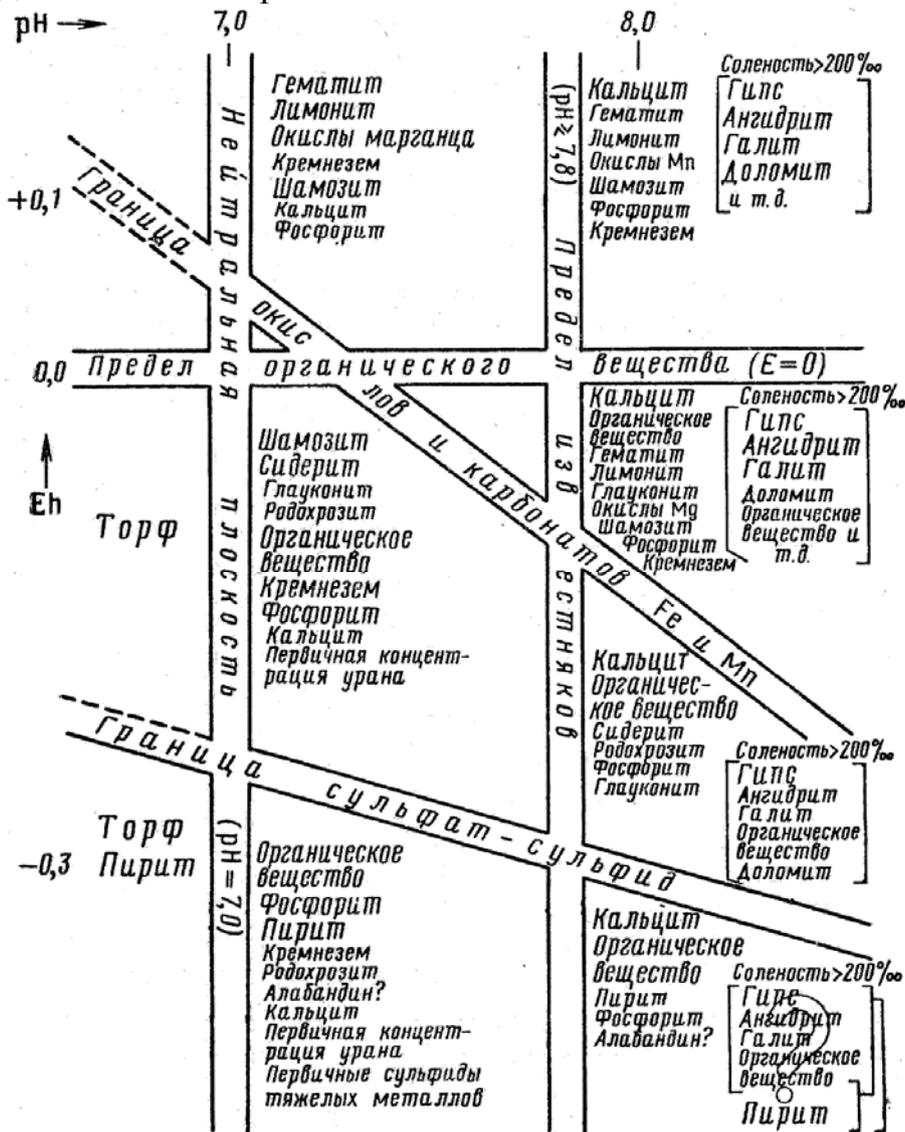


Рис. 18. Конечные ассоциации химических осадков и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH. (по В. Крамбейну и Р. Гаррелсу, 1952)

В щелочной среде (рН 8,0 и более) ведущими минералами при осаждении выступают карбонаты при разных окислительно-восстановительных условиях. Если соленость воды повышается, то

выпадают эвапориты, первичный доломит. В застойных водах при резко восстановительных условиях известняки частично битуминизируются за счет возрастания количества органического вещества, образуется первичный пирит. Приведенные условия осаждения относительны. В пресных озерных водоемах гумидной зоны характерны другие особенности осаждения с образованием сапропеля, детрита, карбонатов, силикатов.

Коллоиды речных вод в океане разрушаются морской водой с участием микроорганизмов. Происходит их коагуляция, слипающиеся частицы опускаются на дно и дают начало морским химическим осадкам в шельфовой зоне. Они образуют зоны отложений в последовательности, указанной на рис. 19.



Рис. 19. Образование осадков на дне водоемов (Н.К.Чертко)

В прибрежно-морской зоне кроме кремния и титана могут формироваться *россыпи* при выветривании материнских пород и руд. Они представлены местами самородными золотом и платиной, оловом, вольфрамом, ртутью, ниобием, танталом, церием, цирконием. По мере удаления от прибрежной зоны отлагаются *бокситы*, которые сменяются *бурыми железняками*, *марганцевыми рудами*. Перед склоном океанического дна аккумулируются *фосфориты* и *глаукониты*, на склоне – батиальные *известково-кремнистые осадки органического генезиса*. На дне глубоководных впадин, кроме *илов*, образуются *же-*

лезо-марганцевые конкреции. В них содержание Mn достигает 50,3 %, Ni – 2,78, Cu – 1,90, Co – 2,53 %, встречаются практически все элементы (табл. 18).

В местах выхода горячих источников (250 °С) встречаются гидротермальные сульфидные постройки, которые содержат Zn – 0,2–50 %, Fe – 31, Cu – 0,2–20% и относительно высокое содержание Ag, Au, Tl, Cd, Hg, Ni, Sn, W, U, V.

Глубже 200 м начинается зона глубоководных (пелагических) осадков, представленных преимущественно илами в сочетании с железо-марганцевыми конкрециями и сульфидными отложениями. Синий и зеленый или имеют сходный химический состав: SiO₂ – 57,08; Al₂O₃ – 17,22; Fe₂O₃ – 5,07; FeO – 2,30; K₂O – 2,25; MgO – 2,17; CaO – 2,04; TiO₂ – 1,27; Na₂O – 1,05; P₂O₅ – 0,21; MnO – 0,12.

Таблица 18

**Химический состав конкреций Мирового океана
(Г. Н. Батулин, 2002), %**

Элемент	Пределы колебаний	Тихий	Индийский	Атлантический	Моря	Глубоководные осадки
Mn	0,04 – 50,3	21,6	15,25	13,25	5,3	0,3
Fe	0,3 – 50,0	10,4	14,2	17,0	19,1	3,8
Ni	0,08 – 2,48	0,9	0,43	0,32	0,015	0,010
Cu	0,003 – 1,90	0,6	0,25	0,13	0,003	0,024
Co	0,001 – 2,53	0,26	0,21	0,27	0,01	0,006
Zn	0,01 – 9,0	0,11	0,149	0,123	0,01	0,013
Pb	0,01 – 7,5	0,074	0,1	0,14	0,003	0,004
Mo	0,0007 – 0,22	0,04	0,03	0,037	0,01	0,001
V	0,001 – 0,5	0,05	0,049	0,06	0,035	0,01
Ti	0,01 – 8,90	0,73	0,62	0,42	0,23	0,26

Среди глубоководных осадков (ила) преобладают отложения органического генезиса: остатки планктона, морской флоры и фауны. Осадки этого типа представлены глобигериновым, птероподовым и коралловым илами, кремнистые – радиоляриевыми и диатомовыми илами. Глобигериновый ил имеет высокое содержание карбонатов (56,59–80,23 %). В радиоляриевом иле преобладает кремний (SiO₂ – 52,86 %), алюминий (Al₂O₃ – 22,28), железо (Fe₂O₃ – 7,50), меньше магния (MgO – 3,34), кальция (CaO – 1,85), натрия (Na₂O – 1,08), калия (K₂O – 0,39 %). Диатомовый ил распространен в полярных акваториях в водах с пониженной температурой и соленостью. В химическом составе ила преобладает SiO₂ (69,72 %), CaCO₃ (19,29), меньше

встречается $MgCO_3$ (1,13), Al_2O_3 (0,55), Fe_2O_3 (0,29), $Ca_3P_2O_3$ (0,41), $CaSO_4$ (0,29 %).

Океанические илы занимают более половины поверхности дна океана. Основная часть их представлена тонкодисперсными минералами. В пелагических осадках концентрируется Mn, Ni, Cu, Co, Pb, Mo, Yb, Y, La, Sc, В примерно на порядок выше, чем в литосфере. Отмечается тенденция резкого увеличения концентрации F, Cl, Br, I, Te, As, основным источником которых являются преимущественно вулканические эманации на дне океана. Коллоидные терригенные частицы сорбируют Na, Ca, Mg, Cu, Ni, Co, Mo, P, Pb, Zn и др. В роли коагулянтов выступают Fe и Mn. Чем больше акватория океанического бассейна, тем интенсивнее накапливаются в пелагических илах эти элементы и могут быть потенциально рудными образованиями.

Продукты выветривания на континенте, осадки морей и океанов могут являться исходным веществом для формирования месторождений полезных ископаемых осадочного происхождения при наличии геохимических барьеров. В. М. Гольдшмидт в 1933 г. выделил следующие осадочные отложения зоны гипергенеза: резидюаты, гидролизаты, оксидаты, фосфориты и глаукониты, карбонаты, сульфаты, эвапориты. Рассмотрим ниже их геохимию.

Геохимия остаточных продуктов (резидюаты). Остаточные продукты после выветривания пород представлены трудноразлагаемыми минералами: SiO_2 , $ZrSiO_4$, $FeTiO_3$, TiO_2 , SnO_2 и др. Они могут переноситься механически водными потоками, сортируясь по размеру обломков, удельному весу в виде россыпей, участвовать в формировании коры выветривания.

Состав коры выветривания зависит от химического состава исходной породы, природных условий, геохимических процессов. Это преимущественно кремнисто-глинистые образования с гидроксидами Fe и Al. В вертикальном профиле коры выветривания выражена зональность: вверху залегают нерастворимые минералы – конечные продукты разложения породы (каолинит, хлорит, тальк), глубже – гидрослюда, серицит, бастит, ниже – неизменные минералы первичных пород. Исследователи отмечают четыре эпохи мощного развития коры выветривания: послепалеозойскую, додевонскую, мезозойскую, верхнетретичную. Они бывают двух типов в зависимости от химического состава – *остаточными* с отложением продуктов разложения на месте бывшей породы; *перемытыми* – с некоторым выносом и привносом вещества.

Согласно А. Д. Архангельскому, массовое отложение кремнезема происходило в те геологические эпохи, когда была максимальная пепленизация суши в умеренных климатических условиях. С кремнеземом может накапливаться органическое вещество.

Геохимия гидролизатов. Для гидролизатов характерно накопление алюминия, а соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ меньше 1. Такие породы называют аллитными, которые служат основой формирования. Для образования бокситов необходим климат с влажным периодом в течение года. В это время происходит вынос продуктов выветривания: бикарбонатов, оснований, растворимых щелочных силикатов и некоторой части щелочных алюмосиликатов.

Платформенные бокситы, по Л. Б. Рухину, связаны с континентальными отложениями и преобладанием $\text{Al}(\text{OH})_3$. Бокситы в морях образуются в прибрежно-морских условиях и приурочены к карбонатным толщам в форме AlO_2H . Бокситы по химическому составу изменчивы. Содержание главных элементов в них следующее: Al_2O_3 (30–62,7 %), Fe_2O_3 (6–46), TiO_2 (1–10), SiO_2 (0,5–15), H_2O (11–21 %). Главные минералы боксита: моноклиальный гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, или гидраргиллит, триклинный байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, моноклинный тучанит $2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ромбический диаспор $\alpha\text{-AlO}_2\text{H}$ и его диморфная ромбическая разновидность $\gamma\text{-AlO}_2\text{H}$.

Известны следующие эпохи бокситообразования: докембрий, нижний и средний кембрий, граница нижнего и среднего девона, нижний карбон, триас, с верхней юры до верхнего мела, палеоген.

Бокситы подвергаются эпигенетическим, метасоматическим и метаморфическим процессам, в ходе которых происходит их дегидратация, окремнение, хлоритизация, привнос фосфора, щелочей и карбонатов.

Геохимия оксидатов. Оксидаты – осадки, образовавшиеся при окислении низковалентных соединений. Наиболее распространенные оксидаты представлены осадочными рудами железа и марганца. Для их отложения в континентальных условиях наиболее благоприятным является влажный умеренный климат средних широт (лагунные и озерно-болотные руды). Железо переносится водными растворами в виде иона Fe^{2+} и соединений Fe^{3+} . В присутствии органических и гумусовых кислот при рН менее 5,5 ион Fe^{3+} легко переходит в комплексный анион, щелочные соли которого достаточно хорошо растворимы. Железоорганические комплексы окисляются и образуют рыжие пленки гидроксида железа на поверхности минералов.

Главная масса рудного железа земной коры экзогенного генезиса, куда может входить гипогенное железо в результате эрозии изверженных пород. Природные гидроксиды железа осадочных месторождений следующие: гетит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ромбической сингонии; гидрогетит имеет тот же состав, что и гетит, но с избыточным количеством воды до (10–12 %), он образует основную массу бурых железняков или лимонитов; лепидокрокит $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ – ромбический минерал; гидрогематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает структурой гематита. Выделены геологические эпохи осадочного накопления железа, начиная с архея: нижнекембрийская, нижнеордовикская, нижний силур, верхний карбон, юра, эоцен, плиоцен.

Марганец переносится бикарбонатными растворами в виде иона Mn^{2+} . При одноименных зарядах частиц марганец и железо разделяются в породах, при разноименных – взаимно осаждают друг друга с образованием бурого железняка, содержащего до 10–18 % MnO_2 . Марганец может окисляться до MnO_2 только в щелочной среде, окисление Fe^{2+} может происходить в щелочной и кислой среде. Наиболее распространены марганцевые руды осадочных пород морского происхождения. Ближе к берегу при благоприятных условиях преобладает пиролюзит и псиломелан. Черные руды с Mn^{4+} по мере удаления от берега сменяются манганитовыми с Mn^{3+} . По мере убывания окислительной среды образуются карбонатные руды: родохрозит – MnCO_3 , манганокальцит – $(\text{Mn},\text{Ca})\text{CO}_3$, иногда олигонит – $(\text{Mn},\text{Fe})\text{CO}_3$. На больших глубинах дна океана из морской воды отлагается тонкодисперсный иловатый осадок MnO_2 . Для марганцевых руд характерны Li, Co, Ba, W иногда Tl, Th, Ag, Cd. Наиболее крупные месторождения марганцевых руд относятся к палеогену.

Геохимия глин. Под глинами понимаются рыхлые в основном, гидроалюмосиликатные породы с размерами частиц менее 0,01 мм, среди которых более 30 % имеют диаметр менее 0,001 мм. Они составляют 60 % объема всех осадочных пород и наиболее сложные по своему химико-минералогическому составу, по разнообразию и количеству сорбированных ими редких металлов.

Основной путь образования глин происходит через гидролиз первичных минералов:



Глины формируются также в результате выветривания полевых шпатов на месте залегания материнской породы и состоят из неразло-

жившихся мелких первичных минералов, т. е. элювиальных остаточных образований.

Еще один путь формирования глин – «оглинивание» бокситов под действием кремнистых растворов, образовавшихся при гидролизе:



Наконец, значительная часть глин создается водно-осадочным путем (осаждение и переотложение). В геосинклиналях глины превращаются в аргиллиты путем уплотнения, пропитки связующим веществом, они частично перекристаллизованы.

По определению И. Конта (1958), глинистые минералы представляют собой водные силикаты со слоистыми и цепочными решетками, состоящими из слоев кремнекислородных тетраэдров, образующих гексаны, и соединенные с октаэдрическими слоями. Они пластичны и высокодисперсны. В учебной и научной литературе приводят химические формулы, отличающиеся между собой, однако основа их везде одинакова: Si, Al, O, OH.

Выделяют следующие характерные группы глинистых минералов:

- монтмориллонитовую (смектиты);
- каолинитовую (кандиты);
- гидрослюдистую;
- вермикулиты;
- хлориты;
- аллофан и аллофаноиды;
- сепиолит и палыгорскит;
- смешанно-слоистую.

К *монтмориллонитовой* группе относятся минералы: монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; нонтронит $(\text{Fe},\text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – железистая разновидность монтмориллонита; бейделлит, обогащенный алюминием; сапонит, волконскоит, соконит и гекторит – соответственно разновидности обогащенные магнием, хромом, цинком и литием. Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 0,4 до 2,0.

Для образования монтмориллонита наиболее подходят сухой умеренный или теплый климат, нейтральная или щелочная реакция, присутствие в растворе достаточной концентрации Mg, Ca, Fe, отсутствие заметных количеств калия, который привел бы к образованию гидрослюд, преобладание вулканического пепла, карбонатных, основных и ультраосновных пород. С монтмориллонитом ассоциируют гидрослюды, галлуазит, опал, палыгорскит, хлориты, карбонаты.

При увлажнении монтмориллонита значительно увеличивается расстояние между слоями, что позволяет проникать в них катионам, которые могут переходить в необменную форму при высыхании и сближении слоев, т. е. решетка монтмориллонита подвижная. Емкость поглощения составляет 80–120 мэкв на 100 г фракции менее 0,001 мм. С органическим веществом образуются водопрочные агрегаты. Минералы группы монтмориллонита часто образуют смешанно-слоистые минералы с гидрослюдой, хлоритом и другими глинистыми минералами.

К *каолинитовой группе минералов* принадлежит каолинит $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, галлуазит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, диккит, накрит. Это диоктаэдрические слоистые гидросиликаты.

Каолинит образуется в условиях теплого гумидного климата с кислой средой. В большом количестве каолинит встречается на элювии древних изверженных пород в субтропической и тропической зонах. Ему часто сопутствует кварц, галлуазит, аллофан, гиббсит, гетит. Образуется из полевых шпатов, слюд и других минералов. Емкость поглощения не превышает 25 мэкв на 100 г фракции менее 0,001 мм. Он не обладает внутренним кристаллическим набуханием, поэтому сорбирует очень мало ионов. Галлуазит формируется при быстром выветривании, иногда в присутствии нейтрализующихся сульфатных растворов. Возможно образование его при разложении плагиоклазов, амфиболов и хлоритов. Емкость поглощения 40–60 мэкв на 100 г фракции 0,001 мм.

Гидрослюды представлены распространенными гидромусковитом (иллитом) $\text{KAl}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, слюдистым гидробиотитом $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, глауконитом, реже образуются гидрофлогопит, браммалит (натриевая разновидность иллита), ледикит (аналог иллита). Они имеют диоктаэдрическое строение, за исключением триоктаэдрического ледикита. Источником образования гидрослюд, в основном являются слюды и полевые шпаты, реже другие минералы. Происходит гидролиз слюд и замещение в них щелочей на гидроксоний. При биохимическом разрушении гидрослюд образуются аморфные кремнекислота и полуторные оксиды, которые могут образовывать минералы типа аллофана. Из гидрослюд выщелачивается калий, магний и другие элементы.

Для образования гидрослюд подходят континентальные условия во влажном холодном и умеренно холодном климате; вместе с хлоритом осадочного происхождения они преобладают в морских отложениях и современных осадках морей. В более древних осадках иллит

ассоциирует с хлоритом, монтмориллонитом, опалом, палыгорскитом, фосфоритом, гипсом, оксидами марганца. Растворы должны содержать повышенное количество калия.

Гидрослюды относятся к минералам со слаборасширяющейся решеткой. Избыточный заряд располагается на поверхности структурного слоя. Обменным является калий, содержание которого достигает 5–8 %. Емкость поглощения гидрослюд достигает 45–50 мэкв на 100 г фракции менее 0,001 мм.

Вермикулит («червячок») получил свое название вследствие расслаивания и скручивания в удлиненные червеобразные палочки и столбики при нагревании. Он удерживает повышенное количество магния (MgO 14–25 %). Отношение $SiO_2 : R_2O_5 = 3$. Решетка трехслойная (триоктаэдрическая). Между слоями находятся вода и обменные основания, расстояние между пакетами при увлажнении увеличивается и поэтому повышается емкость обмена до 100 мэкв на 100 г фракции менее 0,001 мм. Вермикулит образуется в гипергенных и гидротермальных условиях из биотита, хлорита, флогопита и др. Входит в состав смешанно-слоистых минералов со слюдами и гидрослюдами.

Хлориты относятся к водным силикатам алюминия, магния, железа, хрома. По условиям образования могут быть первичными и вторичными минералами. Структура слоистая. Кристаллическая решетка состоит из чередования слоев слюдяного и бруситового типов, поэтому их можно считать смешанно-слоистыми минералами. Хлориты имеют форму оолитов и хрупких чешуек, окраска зеленая. Представители хлоритов: клинохлор, прохлорит, шамозит.

Аллофан и *аллофаноиды* синтезируются в результате взаимодействия кремнекислоты и гидроксида алюминия, образовавшихся при разрушении первичных и вторичных минералов или из золы растительных остатков. Общий вид формулы $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Отношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 2-4$ для аллофана и 0,4–2,0 для аллофаноидов. Аллофаны встречаются в зоне окисления сульфидных месторождений. Аллофаноиды приближаются по свойствам к галлуазиту. Известны лишь в докайнозойских породах.

Сепиолит ($3 MgO \cdot 4 SiO_3 \cdot 2 H_2O$) является магниальным алюмосиликатом, а *палыгорскит* ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_4 \cdot 5 H_2O$) – алюминий-магниальным алюмосиликатом. Они имеют цепочную структуру. Решетка не набухает при увлажнении.

Сепиолит обнаружен в ассоциации с магнезитом, доломитом и опалом в осадочных породах. Образуется из серпентинов и вермику-

лита. Палыгорскит формируется при выветривании пироксенов и амфиболов, обогащенных магнием.

Смешанно-слоистые минералы состоят из слоев различных индивидуальных минералов. Их называют по смеси индивидуальных образований независимо от природы связи между минералами, например, гидрослюдисто-монтмориллонитовая ассоциация.

Геохимия фосфатных пород. Для фосфоритов характерна периодичность в накоплении, фосфаты встречаются в отложениях почти всех геологических периодов от протерозоя до плиоцена с отдельными эпохами максимального накопления. Размеры месторождений увеличиваются от более древних к более молодым отложениям.

Платформенные пластовые фосфориты залегают в глинисто-песчаных, реже карбонатных породах. В них часто встречается глауконит. Фосфатизация наступает после трансгрессии моря.

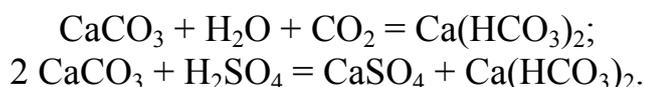
Морские фосфориты чаще залегают в кремнисто-карбонатных породах без глауконита. Залегание пластовое с высоким содержанием фосфора. Иногда наблюдается замещение фосфоритом вмещающих известняков. Этому способствует CO_2 , который выделяется из воды.

Фосфориты, обогащенные органическим веществом, темного цвета и концентрируют уран ($\text{U}_2\text{O} \cdot n\text{UO}_3$). С фосфатами уран может образовывать труднорастворимый $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$. Фосфориты содержат другие элементы (Sr, V, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Zr, Mo, TR, Be, Sc) в концентрациях 0,0001–0,1 %. Их состав зависит от металлогении района.

Геохимия карбонатов. Осаждение карбонатов кальция и магния происходит в условиях слабощелочной среды:

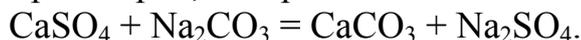


Присутствие CO_2 и более сильных кислот приводит к растворению карбонатов кальция и магния и образованию растворимых бикарбонатов:



В протерозойской атмосфере содержание CO_2 было высоким, поэтому образование известняков начинается с позднего докембрия. Эпохами наиболее интенсивного формирования известняков были силурийская, каменноугольная и верхнемеловая. Древние карбонаты удерживают больше магния. Морские карбонатные формации характеризуются мощностью до нескольких сотен метров по сравнению с платформенными и часто залегают совместно с глинистыми, иногда с кремнистыми образованиями.

В образовании карбонатных пород участвуют следующие важнейшие процессы: *биогенная концентрация* (из отмерших известковых раковин, водорослей, коралловых рифов, фораминифер и др.); *хемогенное осаждение*; *механическое отложение* в условиях аридного щелочного выветривания; *метасоматическое замещение*, например, гипса под действием растворов, содержащих щелочные компоненты:



Осаждению CaCO_3 способствуют: повышение температуры и солености воды; понижение давления; передвижение, испарение и перенасыщение воды $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; ошелачивание раствора; восстановительная обстановка.

Препятствует осаждению CaCO_3 повышение содержания CO_2 с понижением температуры или повышением давления, за счет притока вод с почвенными кислотами или содержащими свободные минеральные кислоты (H_2SO_4 и др.), окислительная обстановка.

Эпигенетическими процессами в известняках являются *доломитизация, окремнение, ангидритизация, частично фосфатизация и оруденение* – замещение бурым железняком или метасоматическими сульфидами. Дальнейшая эволюция карбонатного процесса приводит к образованию доломитов.

Доломиты характерны для пермского периода (кунгурский ярус) благодаря господствовавшему в то время тропическому климату, сильному испарению, повышению солености вод, мелководности пермских бассейнов, повышению щелочности. По С. Г. Вишнякову, все существующие доломиты подразделяются на протогенные (первичные, хемогенные), диагенные, эпигенные.

Диагенные доломиты образуются при взаимодействии свежесожденного CaCO_3 с солями магния:

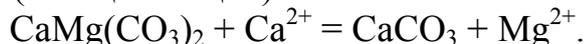


Эпигенные доломиты образуются по реакции:



Эта реакция, характерная для природы, объясняет частый парагенезис доломитов с гипсом.

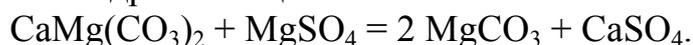
Среди морских доломитов различают пластовые и метасоматические. Они могут подвергаться вторичным процессам (дедоломитизации) либо эпигенетическим выносом из доломита атомов магния, либо привносом кальция (кальцитизация):



Целестин является продуктом испарения из морской воды стронция (8 мг/л), а образование ратовкита обусловлено содержанием фтора

(1,3 мг/л) в океанической воде. Кроме того, фтор захватывается выпадающим в осадок фосфоритом (фтор-апатит). *Ратовкит* выделяется в сульфатную стадию минералообразования и предшествует выделению целестина.

Последним представителем щелочноземельных карбонатов в истории эволюции карбонатного осадкообразования и по времени своего выделения является *магнезит* ($MgCO_3$), что объясняется более высокой его растворимостью. Он выпадает из более щелочных растворов, поэтому встречается в составе самых ранних выделений содовых озер. При действии на доломит растворов, обогащенных $MgSO_4$, образуется магнезит и ангидрит кальция:

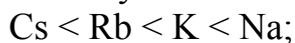


Этим объясняется парагенезис магнезита не только с доломитом, но и с ангидритом и гипсом ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Геохимия сульфатов. Сульфаты образуются в результате окисления сульфидных руд при нахождении их в зоне окисления и выпадения в осадок в аридных зонах из минерализованных грунтовых вод при их испарении или осаждении из раствора некоторых соленых озер. Практически все сульфаты хорошо растворимы и активно мигрируют, формируя иногда химический состав минерализованных вод.

Геохимия эвапоритов. А.Е. Ферсман предложил именовать концентрацию растворимых солей в результате испарения воды *галогеनेзом*. Продукты галогенеза В.М. Гольдшмидт назвал *эвапоритами*. Они распространены на 1/3 поверхности материков в аридном климате.

На первых этапах осаждаются преимущественно четные и более высоковалентные ионы (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), в растворе накапливаются нечетные и мало валентные (Cl^- , Br^- , I^- , Na^+). По интенсивности накопления элементов А. И. Перельман установил следующие ряды:



С галогеनेзом в истории Земли связаны образования месторождений солей, формирование подземных рассолов, залежей нефти и газа, другие геохимические процессы. Эпохами наиболее интенсивного накопления солей были нижний кембрий, средний и верхний девон (для Беларуси), с конца нижней перми до начала верхней, триас, верхняя юра, палеоген, неоген.

Различают *морской* и *континентальный галогеenez*. Преобладающая масса галогенных пород возникла в водоемах морского происхо-

ждения. В последние стадии осаждения солей в осадок выпадают небольшие доли калийных и магниевых солей. Условия образования отложений калийных солей могут быть различны. По М. Г. Валяшко, для образования месторождений необходимо, во-первых, прогрессивное испарение больших, непрерывно пополняющихся масс океанической воды и изоляция главной части маточных растворов от общей массы океанической воды; во-вторых, образование достаточного слоя насыщенных калийными солями рассолов с открытой поверхностью, которые постоянно пополняются. Важнейшие минералы морских эвапоритов представлены в табл. 19.

Таблица 19

Важнейшие минералы морских эвапоритов

Класс	Состояние	Минералы	Кристаллическая формула
Сульфаты	Безводные	Ангидрит	CaSO ₄
		Барит	BaSO ₄
		Целестин	SrSO ₄
	Водные	Кизерит	MgSO ₄ · 2H ₂ O
		Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O
		Полигалит	Ca ₂ K ₂ MgSO ₄ · 4H ₂ O
		Астраханит	Na ₂ MgSO ₄ · 4H ₂ O
		Гексагидрит	MgSO ₄ · 6H ₂ O
		Эпсомит	MgSO ₄ · 7H ₂ O
		Каинит	K ₄ Mg ₄ [ClSO ₄] · 11H ₂ O
Галоиды	Безводные	Галит	NaCl
		Сильвин	KCl
		Флюорит	CaF ₂
	Водные	Бишофит	MgCl ₂ · 6H ₂ O
		Карналит	KCl · MgO ₂ · 6H ₂ O

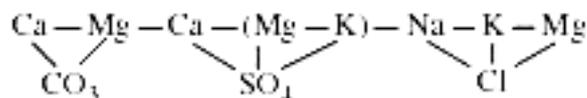
На континентах важнейшими системами галогенеза были соленосные озера, в меньшей мере – солонцы и солончаки. Соленые озера делятся на *содовые, сульфатные и хлоридные*.

В содовом или карбонатном типе озер главные компоненты – CO₃²⁻, (HCO₃)⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺.

Сульфатный тип озер представлен SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, (K⁺), Mg²⁺, встречаются ионы CO₃²⁻, (HCO₃)⁻. Среди сульфатных рассолов выделяются два подтипа: сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый.

Главные компоненты хлоридного типа озер – Cl⁻, Na⁺, (K⁺), Mg²⁺, Ca²⁺, реже встречаются CO₃²⁻, (HCO₃)⁻, SO₄²⁻.

Последовательность фиксации отдельных элементов при образовании солей может быть представлена следующим рядом (слева направо):



Для каждого из них характерна своя парагенетическая ассоциация макро- и микроэлементов. Вначале осаждаются менее растворимые, затем более растворимые соли (рис. 20).

Калийные соли выпадают в конце процесса В ходе галогенеза некоторые редкие элементы замещают главные в соляных минералах на основе законов изоморфизма ($\text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$).

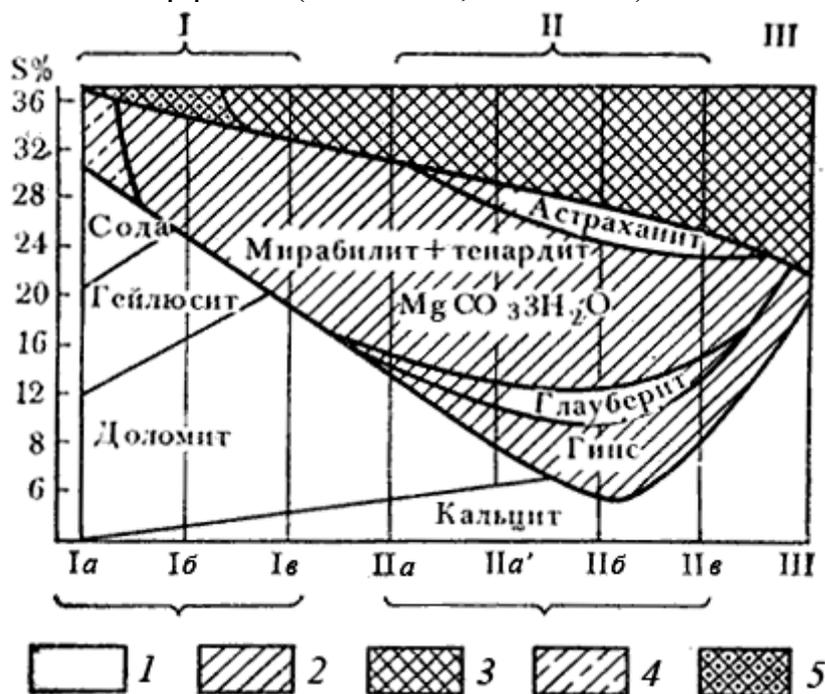


Рис. 20. Общая схема галогенеза в современных озерах засушливой зоны (по Н. М. Страхову)

I – содовые озера (а – сильно содовые – $K_c > 30\%$, б – умеренно содовые – $K_c 30-3\%$, в – слабо содовые – $K_c < 3\%$), II – сульфатные озера (а – натриево-магниевые, б – натриево-магнево-кальциевые, в – магнево-кальциевые), III – хлоридные озера с NaCl , MgCl_2 и CaCl_2 ; 1 – карбонатная стадия, 2 – сульфатная стадия, 3 – хлоридная стадия, 4 – сульфатные осадки, сильно загрязненные примесями соды, 5 – галит, сильно загрязненный примесями сульфатов натрия. K_c – процентное содержание Na_2CO_3 в солевой массе.

Тяжелые металлы, по И. Ф. Костенко, накапливаются в рассолах (Mo, W, Ag и др.). Галофобные элементы связаны главным образом с нерастворимым остатком и областью сноса. В наиболее концентрированных рассолах накапливаются В, Li, Rb, Cs, Br. В континентальных

рифтах в зоне аридного климата разгрузка и испарение термальных вод в депрессиях рельефа приводят к образованию промышленных месторождений В, Li, W, соды (солончак Серлз в Калифорнии). В районах рудных месторождений на испарительном геохимическом барьере накапливаются Zn, Mo, U, Sr, Ba, Li и др. Особенности испарительных аномалий необходимо учитывать при геохимических методах поисков рудных месторождений.

Таким образом, химический состав осадочных пород варьирует больше, чем изверженных, так как они формируются в разнообразных условиях температуры, увлажнения, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных величин.

10.1. Геохимия атмосферы

На Земле газы образуют самостоятельную оболочку – атмосферу. В земной коре они встречаются в трех формах: свободной; растворимой в воде, расплавах и нефти; адсорбированной и окклюзированной горными породами. Общая масса газов оценивается величиной $8,38 \cdot 10^{15}$ т, из них на массу атмосферы приходится $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Относительно массы всей Земли газы составляют всего лишь $9 \cdot 10^{-5}$ %.

Образование и классификация газов. А. И. Перельман (1989) выделил три основные группы процессов образования газов: физико-химическую, биогенную и техногенную.

Физико-химические процессы включают реакции, которые приводят к образованию CO_2 , H_2S , водяного пара и других газов. Радиоактивный распад генерирует инертные газы, радиолиз воды создает химически активные H^+ и OH^- , космические лучи приводят к образованию ^{14}C , ^3H и других радиоактивных изотопов.

Биогенные процессы (фотосинтез, биохимический) участвуют в образовании O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и других газов.

С техногенными процессами связано поступление в атмосферу CO_2 , CO, оксидов азота, серы, органических летучих соединений (диоксин, бензапирен и др.).

В. В. Белоусов выделял в земной коре газы воздушного, биохимического, химического и радиоактивного происхождения. По этой классификации одни и те же газы могут быть разного происхождения. Например, CO_2 образуется в ходе химических реакций, под воздействием бактерий, в недрах Земли или техногенным путем.

Наиболее удачная классификация А. И. Перельмана, в которой каждый газ занимает свою нишу:

Активные газы. H_2O_2 , NO

1. Неорганические газы:

- окислители (некоторые влияют на pH): O_2 , O_3 , NO_2 , I_2 , H_2O_2 , NO
- восстановители (некоторые влияют на pH): H_2 , H_2S , N_2 , NH_3 , N_2O , CO , Hg , H_2Se .
- полярные газы (влияют на pH, некоторые – на Eh): CO_2 , H_2O , HCl , HF , SO_2 , SO_3 .

Органические газы:

- углеводороды и их производные: CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_2H_4 .

В. Пассивные (инертные) газы: Ar, He, Ne, Kr, Xe, Rn.

Для магматических и гидротермальных систем необходима особая классификация, так как при высоких температурах увеличивается число газообразных соединений.

Атмосферные газы. Происхождение состава современной атмосферы связано в основном с биогенной миграцией. Тропосфера относится к биокосной системе, однако ведущую роль в ней играют физико-химические и механические процессы, связанные с круговоротом воды и движением воздушных масс.

Основу атмосферы составляют N_2 , O_2 , Ar, CO_2 (99,99 % сухого воздуха). Незначительную примесь в атмосфере составляют углеводороды, озон, водород, инертные газы, пыль различного генезиса, аэроионы, органические летучие соединения (фитонциды, эфирные масла), микроорганизмы. Особое место в циркуляции атмосферы, изменении ее состава выполняет водяной пар.

Общая сумма растворенных веществ в атмосферных водах колеблется в пределах 12 – 550 мг/л. Наиболее минерализованы осадки в аридных зонах. Главные компоненты осадков (Na, Ca, Mg, HCO_3 , Cl, SO_4) отличаются по содержанию в зависимости от физико-географических условий.

Состав атмосферных осадков определяют следующие факторы: первичный состав водяных паров, количество примесей в воздухе, количество и частота выпадаемых осадков (высота, направление ветра, погода, температура, форма воды – жидкая, твердая).

В стратосфере и мезосфере под воздействием фотолиза образуется озон ($O_2 + O \rightarrow O_3$), который задерживает коротковолновую радиацию Солнца и создает возможность развития жизни на Земле. Общая масса озона невелика и при нормальном давлении (10^5 Па) составила бы слой мощностью 1,7 – 4,0 мм.

Газы земных недр. Химический состав газов земных недр связан с составом горных пород и термодинамическими условиями их нахождения. В. И. Вернадский отнес их к «подземной атмосфере» и разделил на газы, образование которых связано с высокой температурой, и газы, проникающие в земную кору из атмосферы и мантии. В магматических расплавах многие элементы и соединения переходят в газообразное состояние (летучие компоненты). Через вулканизм происходит дегазация недр.

По оценке В. А. Соколова, общая масса газов осадочных пород $2,1 \cdot 10^{14}$ т, что примерно на порядок меньше, чем масса атмосферы. Основная масса газов сосредоточена в мантии. Содержание газов можно выразить следующим соотношением: атмосфера : литосфера и гидросфера : верхняя мантия как 1:2: 80.

Основные газы осадочных пород: CH_4 – 39 %, CO_2 – 27,4, N_2 – 26, тяжелые углеводороды – 6,4, H_2 – 0,2, $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ – 0,3 %. В кислой магме гранитного слоя преобладает CO_2 – 83,8 %, далее следуют N_2 – 11, H_2 – 3, $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ – 2, CH_4 – 0,2%.

С повышением температуры растворимость большинства газов понижается, с увеличением давления – растет. На глубинах, начиная с 2 – 3 км ведущим фактором при растворении газов выступает давление. Если в поверхностных водах растворяется примерно $13 \text{ см}^3/\text{л}$ N_2 и $3 \text{ см}^3/\text{л}$ O_2 , то в подземных водах на глубине 1–4 км содержится около $500 \text{ см}^3/\text{л}$ газов, достигая величин $1000 - 1500 \text{ см}^3/\text{л}$ за счет CH_4 . Углеводороды лучше растворяются в нефти. В подземных водах формируются залежи нефтяных газов, поэтому они часто выполняют роль геохимического барьера.

При растворении в газах жидких и твердых веществ образуются *газовые растворы* при условии высокого давления, когда плотность газов сравнима с плотностью жидкости. В сжатых газах механизм растворения практически не отличается от растворения в жидкости, т. е. происходит взаимодействие с молекулами растворителя. В углеводородных газах растворяется нефть и формируются *газоконденсатные залежи*. При выходе этого газа на поверхность из него выделяются жидкие углеводороды.

Водяной пар в недрах Земли хорошо растворяет соединения Zn, W, Cu, Mo и других рудных элементов.

Газы, содержащиеся в закрытых порах и кристаллической решетке минералов, называются *окклюдируемыми*. Кроме того, горные породы содержат сорбированный газ. Его количество может колебаться от десятых долей до нескольких кубических сантиметров на 1

кг осадочных пород (CO_2 , N_2 , CH_4). Максимальной сорбционной емкостью обладают каменные угли ($n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{кг}$). Другие осадочные породы сорбируют не более $600 \text{ см}^3/\text{кг}$ газов, глины удерживают больше, чем пески и известняки. Органическое вещество увеличивает сорбционную емкость осадочных пород. Более низкая емкость изверженных и метаморфических пород. Сорбция газов растет с увеличением их молекулярной массы: C_3H_8 сорбирует в 10 раз больше, чем CH_4 . С ростом температуры сорбция уменьшается, однако на глубинах существенно влияние давления, поэтому с глубиной ее интенсивность увеличивается. В ходе геологического времени миграция газов изменялась. В эпохи прогибания осадочных толщ в геосинклинальных зонах, передовых прогибах, синеклизах платформ в связи с ростом давления свободные газы растворялись в воде и нефти. В подземных водах возрастала роль диффузии и уменьшалась роль фильтрации. Развивались термokatалитические процессы, формировавшие жидкие и газообразные углеводороды.

В эпохи поднятий в складчатых областях с ростом трещиноватости и тектонических подвижек, с формированием и подновлением разломов резко возросло значение фильтрации газов. Усиливалось выделение свободных газов из подземных вод и нефти, а жидких и твердых веществ – из газовых растворов. С рифтогенезом связана миграция газов к земной поверхности.

Газы используются как индикаторы месторождений полезных ископаемых, поэтому разработаны *атмогеохимические методы поисков газов и некоторых металлов*. Таким образом, изучение геохимии газов дает возможность решать теоретические и прикладные аспекты возникающих проблем.

10.3. Геохимия биосферы

Живые организмы в системе сфер Земли образуют *биосферу*. Это понятие было введено французским натуралистом Ж. Б. Ламарком (1744–1829) для обозначения мира живых организмов Земли. Геологическое определение термина биосферы как оболочки Земли было дано Э. Зюссом (1875). Учение о биосфере разработал В. И. Вернадский: это пространство, где присутствуют живые организмы от единичных бактерий до мощных экваториальных лесов с его обитателями. Совокупность организмов, выраженная в единицах массы и энергии, В. И. Вернадский назвал *живым веществом*. Основу живого вещества составляет углерод, обладающий способностью давать беско-

нечное множество разнообразных химических соединений. Вместе с ним O, N, H образуют основные органические соединения: белки, жиры, углеводы. Если углеводы разных растений имеют одинаковый химический состав, то белки разных организмов никогда не бывают одинакового состава даже у представителей одного и того же вида. Эта специфичность белков определяется тем, что их строение зависит от наследственных свойств клеток организма. Лишь у близнецов состав и строение белковых молекул одинаковы.

В состав живых организмов входят все природные химические элементы. Их делят на структурные (C, H, O, N, P, S, Cl, Na, K, F, Mg, Si, Ca) и биокатализаторы (Fe, Cu, B, Mn, Zn, I, Mo, Co и др.). Несмотря на организационную роль углерода (18 %), живое вещество кислородное (70 %). Роль углерода велика в химических реакциях. Некоторые элементы менее исследованы и их роль в живых организмах не определена.

Живое вещество состоит из преобладающей фитомассы, меньше зоомасса и еще меньше масса микроорганизмов. Зоомасса суши составляет 2–10 % от фитомассы, а фитомасса океана – $1,7 \cdot 10^8$ т (0,007 % от всей фитомассы), зоомасса и микробиомасса – $3,3 \cdot 10^9$ т. По количеству живого вещества на 1 га океан близок к пустыням, за исключением зон концентрации коралловых рифов, Саргассова моря и зон апвеллинга – подъема поверхностных глубинных вод, богатых биоэлементами.

По образному выражению В. М. Гольдшмидта, если литосферу по массе представить в виде каменной чаши в 13 фунтов, то масса современной гидросферы составит один фунт, атмосферы – вес медной монеты, живого вещества – вес почтовой марки. Однако благодаря ежегодному приросту и отмиранию живое вещество в геохимическом отношении за геологическое время является ведущей силой в концентрации, круговороте и миграции химических элементов.

Кларки живого вещества впервые привел В. И. Вернадский, затем уточнил А. П. Виноградов и дополнил В. В. Добровольский и др.

Обнаружены в организмах без учета точной количественной величины: He, Ne, Ar, Sc, Kr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Xe, Ta, Tl, Bi, Th. Не обнаружены в организмах Ru, Hf, Re, Os, Ir, Po, Ac и в земной коре Tc, At, Fr.

Живое вещество состоит в основном из химических элементов, подвижных в земной коре и почвах. Их кларки уменьшаются с ростом атомной массы, хотя и не отмечено прямой зависимости.

Согласно В. И. Вернадскому, главной особенностью истории живого вещества является образование из газов и превращение после отмирания снова в газы (CO_2 , NH_3 , N_2 , H_2O – водяной пар). Слабоподвижные элементы в земной коре поступают в организм в незначительном количестве. Например, кларк алюминия в литосфере 8 %, а в живом веществе он присутствует в микроколичестве ($5 \cdot 10^{-3}$ %).

Для оценки концентрации элементов в живом веществе А. И. Перельман рекомендует использовать коэффициент *биофильности*. Это отношение кларка элемента в живом веществе к его кларку в земной коре. Наиболее биофильны С (780), N (160), H(70), O (1,5) и Cl (1,1). Остальные элементы имеют биофильность менее единицы. Очень низкая биофильность Fe, Al, Ti.

Растительные организмы в зависимости от семейства и вида концентрируют отдельные химические элементы. Количественно это можно выразить через *коэффициент биологического поглощения* (A_x), который представляет собой отношение содержания элемента в золе к его содержанию в почве (породе). Такие расчеты впервые осуществил Б.Б. Полюнов, которые дополнил А.И. Перельман.

Эти средние данные для растений будут отличаться для отдельных видов растений. Например, картофель концентрирует калий, лютик едкий – литий и т.д. Элементы с A_x более единицы относятся к элементам накопления. Микрофлора некоторых рудных месторождений обогащается Cu, Zn, Pb. На этом основан биогеохимический метод поисков месторождений ряда элементов.

В процессе роста и развития живых организмов некоторые элементы концентрируются в телах в виде минералов, которые называют *биолитами*. Таким путем образуется опал диатомовых водорослей, кальцит и арагонит в раковинах, оксалаты и фосфаты в почках и т. д. В больших количествах они дают начало известнякам, доломитам и другим породам биогенного происхождения.

С разложением органических веществ в почве связаны *биогеохимические функции* живого вещества: углекислотная, углеводородная, сероводородная, азотная, окислительная, восстановительная. Основная роль в выполнении этих функций принадлежит микроорганизмам.

Среди органических соединений в осадочных породах насчитывается более 500 видов. Согласно А. Б. Ронову, рассеянное органическое вещество в 200 раз превышает запасы горючих ископаемых. При миграции по порам органическое вещество концентрируется как месторождение. Чем длительнее срок концентрации нефти и газа, тем крупнее месторождение.

Суммарный эффект живого вещества за геологическую историю привел к формированию биогенных (каустобиолитов) и металлических месторождений полезных ископаемых.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

- Алексеевко, В. А.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник / В. А. Алексеевко. 2-е изд., переработ. и доп. М.: Высшая школа, 2000.
- Барабанов, В. Ф.* Геохимия / В. Ф. Барабанов. М.: Недра, 1985.
- Бордон, В. Е.* Геохимия и металлоносность осадочного чехла Белоруссии / В. Е. Бордон. Мн.: Наука и техника, 1989.
- Бордон, В. Е.* Петрология и геохимия кристаллических пород докембрия Беларуси / В. Е. Бордон, Е. Т. Ольховик. Мн.: Наука и техника, 1977.
- Войткевич, Г. В.* Краткий справочник по геохимии / Г. В. Войткевич [и др.]. М.: Недра, 1974.
- Жариков, В. А.* Основы физической геохимии: учебник / В. А. Жариков. 2-е изд., испр. и доп. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005.
- Иванов, В. В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн. / В. В. Иванов. М.: Недра. Кн. 1–6, 1994–1997.
- Интерпретация геохимических данных: учеб. пособие / под ред. Е. В. Склярова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001.
- Овчинников, Л. Н.* Прикладная геохимия / Л. Н. Овчинников. М.: Недра, 1990.
- Соловов, А. П.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник / А. П. Соловов. М.: Недра, 1985.
- Перельман, А. И.* Геохимия: учебник / А. И. Перельман. М.: Высшая школа, 1989.

Дополнительная

- Белыбердин, В.* Тайны зарождения Вселенной / В. Белыбердин. М.: Рипол Классик, 2002.
- Бордон, В. Е.* Геохимическая зональность платформенного чехла Беларуси / В. Е. Бордон, Л. И. Матрунчик. Минск: Наука и техника, 1990.
- Борисов, М. В.* Термодинамика геохимических процессов / М. В. Борисов, Ю. В. Шваров. М.: Изд-во МГУ, 1992.
- Вернадский, В. И.* Труды по геохимии / В. И. Вернадский. М.: Наука, 1994. Геология Беларуси / А.С. Махнач, Р.Г. Гарецкий, А.В. Матвеев и др. Минск: Ин-т геол. наук НАН Беларуси, 2001.
- Геншафт, Ю. С.Г* Геохимия глубинного вещества Земли / Ю.С.Геншафт и др. М.: Наука, 1989.
- Голубев В. С.* Динамика геохимических процессов / В. С. Голубев. М.:Недра, 1981.
- Горбунов, Н. И.* Минералогия и коллоидная химия почв / Н. И. Горбунов. М.: Наука, 1974.
- Дуденко, Л. Н.* Геохимические структуры эндогенных систем / Л. Н. Дуденко. Л.: Недра, Ленингр. отдел., 1981.
- Жуховицкая, А. А.* Геохимия озер Белоруссии / А. А. Жуховицкая, В. А. Генералова. Минск: Наука и техника, 1991.
- Загрузина, И. А.* Практическая геохронометрия / И. А. Загрузина. М.: Наука, 1991.

- Короновский, А. В.* Общая геология: учебник / А. В. Короновский. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002.
- Кузнецов, В. А.* Геохимия речных долин / В. А. Кузнецов. Минск: Наука и техника, 1986.
- Кусков, О. Л.* Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли / О. Л. Кусков, Н. И. Хитаров. М.: Наука, 1982.
- Лукашев, К. И.* Геохимия ландшафтов / К. И. Лукашев, В. К. Лукашев. Мн.: Вышэйшая школа, 1970.
- Максимов, Е. М.* Ритмы на Земле и в космосе / Е. М. Максимов. СПб.: Изд-во С.–Петербург. ун-та, 1995.
- Минеев, Д. А.* Геохимия и минералогия редких элементов: учеб. пособие / Д. А. Минеев. М., 1982.
- Левых, Н. Н.* Коры выветривания запада Восточно-Европейской платформы / Н. Н. Левых. Минск, 1999.
- Озима, М.* Геохимия благородных газов / М. Озима, Ф. Подосек; пер. с англ. – М.: Недра, 1987.
- Питулько, В. М.* Основы интерпретации поисковой геохимии / В. М. Питулько, И. Н. Крицук. Л.: Недра. Ленингр. отдел., 1990.
- Покровский, Б. Г.* Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии // Труды ГИН РАН. Вып. 535/ отв. ред. В. И. Виноградов. М.: Наука, 2000.
- Полезные ископаемые Беларуси / редкол.: П. З. Хомич [и др.]. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002.
- Ронов, А. Б.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов / А. Б. Ронов, А. А. Ярошевский, А. А. Мигдисов. М.: Наука, 1990.
- Семененко, Н. П.* Геохимия сфер Земли / Н. П. Семененко. Киев: Наукова думка, 1987.
- Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А. П. Соловов [и др.]. М.: Недра, 1990.
- Титаева, Н. А.* Ядерная геохимия / Н. А. Титаева. М.: Изд. МГУ, 1992.
- Требования к геохимическим работам при ГСР-50 с общими поисками. М.: ИМ-ГРЭ, 1990.
- Ферсман, А. Е.* Избранные труды. Т.5. Геохимия / А. Е. Ферсман. М.: Изд. АН СССР, 1959.
- Фор, Г.* Основы изотопной геологии / Г. Фор. М.: Мир, 1989.
- Хаин, В. Е.* Основные проблемы современной геологии / В. Е. Хаин. М.: Наука, 1994.
- Халезов, Ю. В.* Планеты и эволюция звезд. Новая гипотеза происхождения Солнечной системы / Ю. В. Халезов. М.: Едиториал УРСС, 2004.
- Чартко, М. К.* Асновы геахіміі: метаад. указанні / М. К. Чартко. Минск.: БДУ, 2001.
- Чертко, Н. К.* Геохимия и экология химических элементов: справ. пособие / Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко. Минск: Изд. центр БГУ, 2008.
- Щербина, В. В.* Основы геохимии / В. В. Щербина. М.: Недра, 1972.
- Экологическая функция литосферы. Гл. 5 / под ред. В. Т. Трофимова. – М.: Изд. Моск. ун-та, 2000.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	
1.1. Эволюция звезд.....	
1.2. Происхождение химических элементов.....	
2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ.....	20
2.1. Химический состав космических тел.....	20
2.2. Планеты солнечной системы.....	22
3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОБОЛОЧЕК.....	26
3.1. Строение и состав Земли.....	26
3.2. Первичная дифференциация элементов.....	30
4. ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ.....	32
4.1. Закономерности изменения и распространения изотопов.....	32
4.2. Геохимия некоторых изотопов и их использование в геологии.....	34
5. ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	38
5.1. Физико-химические свойства химических элементов.....	39
5.2. Связь кларка с геохимическим поведением элементов.....	52
6. ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ И РОЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В В МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ.....	57
6.1. Внешние факторы миграции.....	57
6.2. Термодинамика физико-химической миграции.....	58
6.3. Геохимические процессы.....	66
6.3.1. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия.....	66
6.3.2. Роль геохимических процессов в концентрировании химических элементов.....	72
6.3.3. Геохимические барьеры.....	86
6.3.4. Кинетика и динамика физико-химической миграции.....	87
7. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.....	89
8. ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	93
8.1. Свойства и состав магмы.....	97
8.2. Свойства и состав магматических пород.....	99
8.3. Процессы магматического минералообразования.....	105
8.4. Геохимия постмагматического процесса.....	106
8.4.1. Вулканические возгоны.....	109
8.4.2. Пегматитовый процесс.....	109
8.4.3. Пневматолитово-гидротермальные процессы.....	112
8.4.4. Контактно-метасоматические процессы.....	114
8.4.5. Гидротермальные процессы.....	118
9. ГЕОХИМИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	127
9.1. Метаморфические процессы.....	128
9.2. Химический состав метаморфических пород.....	131
9.3. Метаморфизм минералов.....	133
10. ГЕОХИМИЯ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	136
10.1. Геохимия гидросферы.....	137
10.2. Геохимия атмосферы.....	161
10.3. Геохимия биосферы.....	164
ЛИТЕРАТУРА.....	168

Учебное издание

Чертко Николай Константинович

Геохимия

учебное пособие

Редактор *Р. Г. Блошко*

Технический редактор *Т. К. Романович*

Корректор *В. И. Богданович*

Компьютерная верстка

Подписано в печать 00. 00. 2008. Формат 60 × 84 / 16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд.л. 10,5
Тираж экз. Зак.

Белорусский государственный университет.
ЛП № 02330 / 0056804 от 02.03.2044.
220050, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330 / 0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.