

Н.К. Чертко

ГЕОХИМИЯ
Учебное пособие
для студентов геологических специальностей вузов

Минск
Издательство «ТЕТРА СИСТЕМС»
2007

УДК 550.4 (075.83)

ББК

Ч

Рецензенты:

Утверждено

Чертко Н.К.

Ч

Геохимия: Учебное пособие для студентов геологических специальностей вузов / Н.К. Чертко. – Мн.: Издательство «ТЕТРА СИСТЕМС» 2007. – с.

ISBN

В учебном пособии рассматриваются закономерности миграции, концентрации и рассеивания химических элементов на Земле; геохимические факторы, процессы и условия формирования месторождений полезных ископаемых и методы их поисков; геохимия и экология элементов. Региональная часть посвящена геохимии кристаллического фундамента и осадочного чехла Беларуси.

УДК 540.4 (075.83)

ББК

ISBN

© Чертко Н.К., 2007

ВВЕДЕНИЕ

История миграции атомов на Земле и в космосе представляет одну из важнейших задач в XXI столетии, когда научные школы естественных наук внедряют новые приборы, разрабатывают новые методы исследований микромира с целью реконструкции прошлой жизни природы и прогнозирования состояния микро- и макросистем при изменении условий и процессов. Атомы химических элементов создают невероятное множество соединений, объединяющихся в гармоничную систему мироздания. В нем мы находим все, что необходимо живым организмам и человеку.

Среди разнообразных соединений природы геолог по определению должен находить в концентрированном виде все химические элементы, которые имеют широкое практическое применение в практике народного хозяйства. Для этого необходимо знать природные и техногенные факторы и условия, геохимические процессы, которые приводят к концентрации, миграции и рассеянию химических элементов. Решение этих вопросов возможно при реализации теоретических проблем и практических задач научного направления – геохимии.

Геохимия создана на базе знаний, систематизированных химией, и практических запросов геологии для поисков месторождений полезных ископаемых. Она связана с десятками естественных дисциплин, которые обогащаются путем взаимного использования информации. Наиболее тесная связь геохимии с минералогией и петрографией, так как в этих курсах ведущее место занимает изучение химического состава минералов и горных пород. Термин “*геохимия*” впервые употребил в 1838 г. швейцарский химик Шёнбейн относительно содержания химических элементов на Земле.

Ф. Кларк (1924) впервые в своей работе “Данные геохимии” 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. Гольдшmidt (1954) считал, что “основной задачей геохимии является ... количественное определение состава Земли и ее частей, ... установление законов, которые контролируют распределение определенных элементов”.

В “Очерках геохимии” В.И. Вернадский (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”.

А.Е. Ферсман (1956) считал, что: “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» (с. 6).

Таким образом, 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.

Геохимический цикл – термин введенный А.Е. Ферсманом в 1922 г. и переработан В.И. Вернадским (1926-1930) – совокупность процессов, в котором элемент после целого ряда миграций возвращается в старое состояние и соединения, чтобы сызнова 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 рода природного сочетания элементов, которые вызываются основными геотектоническими циклами земной коры или климатических режимом определенных широтных зон.

Исходя из определений геохимии можно сформулировать следующие теоретические и практические вопросы, рассматриваемые этим 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, впервые рассчитавшего 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 основными 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 широко используются аналитические методы геохимии, необходима

информация об особенностях их применения, оценка 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 необходимо 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 геологических 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.Ф. Шёнбейн, 1838) ее корни уходят во времена средневековья. Алхимики и их последователи в Европе пытались познать химический состав природных тел (Т. Парацельс, 1493-1541; Г. Агрикола, 1494-1555). Английский врач и химик Роберт Бойль (1627-1691) интересовался химией океана и атмосферы. В 1676 г. Х. Гюйгенс высказал идею о единстве химического состава космоса. Э. Галлею (1656-1742) принадлежит первая попытка определения возраста океана по накоплению в нем солей, приносимых реками с поверхности суши.

Русский ученый М.В. Ломоносов опубликовал в 1757 г. “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 (1779-1848) “Минералогия есть химия земной коры”.

Дж. Пристли и А. Лавуазье в середине XVIII столетия устанавливают химический состав воздуха, Г. Дэви в конце этого столетия исследует газы рудничные и вулканов. В 1802 г. В. Говардом в Англии и в 1804 г. Т.Е. Ловицем в России выполнены первые химические анализы метеоритов. Обнаружено их минералогическое отличие от горных пород Земли, хотя по химическим элементам отличий не отмечено (А. Стойкович, 1807).

Горный деятель и технолог акад. И.Ф. Германн (1789) описал технологию отдельных химических элементов, основанную на изучении химических и физических свойств элементов и их нахождение в природе.

В 1815 г. английский минеролог В. Филлипс (1773-1828) сделал попытку выяснить средний химический элементарный состав земной коры, правильно определил порядок распространения десяти ведущих, указал преобладание О, Si, Al, Fe, а в живых организмах – О, Н, С, 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, связав ее с круговыми процессами. Французский геолог Ж.Б. Эли-де-Бомон (1798-1874) 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 горных породах; нарисовал картину химической эволюции Земли.

В 1838 г. 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, с. 13).

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 утвердилось 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 элементов, сформулированный русским ученым Д.И. Менделеевым, выразил естественную классификацию химических элементов и стал ключом в расшифровке строения атома, основой геохимии. Он занимался также исследованиями *изоморфизма*, химией силикатных минералов, вопросами генезиса нефти и др.

Я.Г. Вант-Гофф (1852-1911) устанавливает 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.У. Кларком в 1889 г., первая 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 шестнадцатикилометровом 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 и сложным процессам на Земле.

В 1900 г. периодическая система 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.Л. Фогтом и В.К. Брёггером. Она получила мировую известность, благодаря работам 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. о том, что правильное расположение атомов в кристаллах приводит к тому, что кристаллы могут служить дифракционными решетками для рентгеновских лучей, позволяло определять атомную структуру твердых веществ, т.е. в твердых фазах.

На рубеже XIX и XX столетий возникает геохимическое направление в России. Его развитие связано с именем В.И. Вернадского (1863-1945). По его оценке 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 выделил 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 учеников и последователей: В.В. Щербину, А.А. Саукова, К. Власова, Б.А. Гаврусевича, М.Н. Иванишина.

Основоположниками современной геохимии являются Ф.У. Кларк, В.М. Гольдшмидт, В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман. В изучение химических процессов на Земле в XX столетии 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 (разработал теорию метасоматоза, изучал факторы минеральных равновесий), К.А. Власов (геохимия десилицированных пегматитов и редких 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 (сформулировал второй принцип кристаллохимии и другие работы этого направления), 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 процессов), Г.В. Войткевич (радиоактивная модель Земли, трансурановые элементы), Д.П. Малюга и В.А. Алексеенко (методы поисков месторождений полезных ископаемых). Геохимии природных ландшафтов в зоне гипергенеза посвящены работы Б.Б. Полюнова, В.А. Ковды, В.Б. Сочавы, А.И. Перельмана, М.А. Глазовской, Н.С. Касимова, В.А. Снытко, Ю.М. Семенова, Г. Паулюквичуса, В.В. Добровольского, Е.Г. Нечаевой, О.П. Добродеева, С.Л. Шварцева, Н.Ф. Глазовского, Ю.Е. Сает 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.М. 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, различающимися 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 акад. К.И. Лукашева. Второй период относится к 1957–1962 гг. и связан с организацией геохимических исследований в Академии наук Беларуси. В 1957 г. была организована лаборатория геохимических проблем. В третий период (1963–1970 гг.) были развернуты широкомасштабные исследования по геохимии с подключением ряда других организаций (Бел НИГРИ, Института почвоведения и др.). Четвертый этап новейших геохимических исследований начинается с 1971 г. Возросла роль глубинных геохимических исследований. Ниже приводим важнейшие направления этих исследований.

Отдельные сведения по геохимии кристаллических пород на базе выступа их фундамента у дер. 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 акад. 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.

По геохимии зоны гипергенеза под руководством 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 проводились исследования по геохимии и газогеохимии подземных вод и рассолов, минеральных вод, радиационного состояния гидросферы, составлены 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 Белорусском государственном университете на кафедрах динамической геологии (О.В. Лукашев), почвоведения и геологии (Н.К. Чертко), в Гомельском государственном университете им Ф. Скорины на кафедре геологии и разведки полезных ископаемых (В.В. Коцур).

Задача геохимических исследований в республике: детальное геохимическое изучение горных пород и минералов для использования их в качестве сырья.

1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. Эволюция звезд

Современный взгляд на эволюцию звезд обобщен Б.С.Ишхановым, И.М. Капитоновым, И.А.Тутынь (1999). В настоящее время общепризнанна 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 которого 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 компактной зоны 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 возбуждения атома водорода, в результате столкновений начинают образовываться возбужденные атомы водорода. 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 °C. Затем газ в результате излучения быстро охлаждается до 10^4 °C, образуя последовательные слои вещества протозвезды. Когда масса вещества звезды в результате аккреции достигает 0,1 массы Солнца, температура в центре звезды достигает 10^5 °C и в жизни звезды начинается новый этап – реакции термоядерного синтеза. При такой температуре эффективно 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 от центра, разогревает внешнюю непрозрачную оболочку протозвезды, что приводит к ее разбуханию. Лишняя масса удаляется «звездным ветром». Обнажается более плотная светящаяся часть и протозвезда превращается в звезду.

Сжатие звезды за счет гравитационных сил повышает ее температуру в центре до 10-15 млн. °C и создает условия для начала ядерной реакции горения водорода (ядерная реакция синтеза). Выделяемое тепло создает давление, противодействующее сжатию. Звезда приобретает стабильные размеры и светимость. Если масса ее близка к массе Солнца, то жизнь звезды продолжится 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 увеличивается с возрастающей скоростью. Но скорость горения ядер разных элементов различная: 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. Это конечный этап термоядерного синтеза (рис. 1).

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

1. $M_{\odot}$ – масса Солнца.

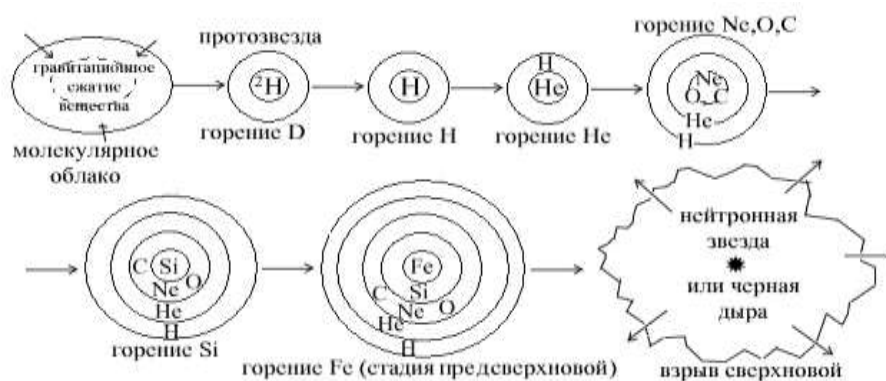


Рис. 1. Основные этапы эволюции массивной звезды ($M > 25 M_{\odot}$)

Запасов водорода на Солнце при современном темпе его горения могло бы хватить на 100 млрд. лет. Однако водород сгорает только в центре Солнца, а там его запасов 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 и во внешних слоях звезды, где происходят ядерные реакции (взрывной нуклеосинтез). Образующиеся потоки нейтронов приводят к появлению химических элементов в области массовых чисел $A > 60$. За последние 1000 лет в нашей Галактике было замечено три вспышки сверхновых. Химические элементы рассеиваются в окружающее пространство.

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, и испускающего гамма-всплески.

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 таблицы Менделеева: 76 (70) % *H*, 23 (28) *He* и 1 (2) % приходится на долю более тяжелых элементов. *Относительная распространенность тяжелых элементов качественно 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.

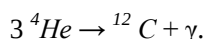
Согласно первой группе гипотез все химические элементы образовались в течение нескольких минут из сверхплотной материи при расширении Вселенной путем ядерных реакций между элементарными частицами: протонами, нейтронами, электронами, позитронами, мезонами.

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

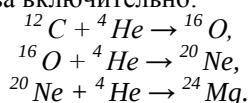
Для рождения атомных ядер необходим исходный материал и достаточное количество энергии. Гравитационные силы, сжимая вещество, могли разогреть водородный газ до необходимой температуры в несколько миллионов градусов,

который в ходе ядерных реакций превращался в гелий. Из них в дальнейшем предстояло природе создать элементы периодической системы.

После начала синтеза элементов его продолжили гравитационные и ядерные силы. В сердцевине звезды выгорает водород (Н-процесс), падает давление, новое гравитационное сжатие поднимает температуру еще выше – до 100 млн. °С (Н-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 (С-, О-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}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. И долгие миллиарды лет копившиеся там сложные ядра – драгоценный продукт эволюции звезды, пронесшись сквозь нейтроны, попадают в межзвездное пространство.

Считается, что нейтроны во время вспышки сверхновой, подобно песку во время самума заполняющему любую трещину, быстро в большом количестве забивают сложные ядра, переводя их в разряд самых тяжелых и неустойчивых. Мо-

жет 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 (р-процесс). Он может происходить при взрыве сверхновых, которые содержат 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, при котором образуются богатые протонами ядра.
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 конкретных химических элементов участвовали следующие космические процессы:

<i>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

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ

2.1. Химический состав космических тел

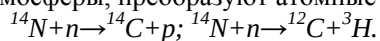
Объекты космохимии представлены звездами (95% массы вещества Вселенной), газовыми и пылевидными туманностями, межзвездным газом, рассеянной космической пылью, планетами, кометами, метеоритами, нейтронами, протонами, электронами, кварками. Химический состав отражает сложные пути их эволюции и определяется рядом физических и химических факторов: образование и преобразование атомов во времени; распределение атомов под влиянием космических причин (тяготение, световое давление, электромагнитные поля и др.); физико-химическое перераспределение групп атомов, электронов, молекул.

Кларки солнечной атмосферы принято считать кларками 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. По Л. Аллерому и Дж. Россу (1976) для первых 13 элементов получены следующие данные: $H - 10^6$, $He - 6,3 \cdot 10^4$, $O - 6,9 \cdot 10^2$, $C - 4,2 \cdot 10^2$, $N - 87$, $Si - 45$, $Mg - 40$, $Ne - 37$, $Fe - 32$, $S - 16$, $Ca - 2,2$, $Ni - 1,9$, $Ar - 1,0$.

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 излучает 375859,48 Дж/мин. Отличие по химическому составу поверхности и глубинных частей незначительное. Состав Солнца по углероду и инертным газам близкий к составу Земли, что указывает на генетическое единство всех тел солнечной системы. 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 выбрасывают высокоэнергетические лучи, что губительно для всего живого.

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

Космические лучи – это поток атомных ядер очень высокой энергии, состоящих в основном из протонов (90%). В земной атмосфере они образуют вторичное излучение, в котором встречаются все элементарные частицы с высокой проникающей способностью. Поток космических лучей за пределами Земли составляет $10 \text{ частиц/см}^2/\text{мин}$. Космические нейтроны образуют вторичные радиоактивные изотопы в верхней части атмосферы, преобразуют атомные ядра азота:



Образуются также 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 100т 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 делятся на 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.

Очень редко встречаются углистые хондриты с добавлением графита, органического вещества и аминокислот, еще реже – ахондриты без “хондр”¹ близкие по составу к земным изверженным породам.

Считают, 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 в 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 300 м пересек орбиту в точке, где всего лишь 6 часов назад находилась Земля. Наземные службы зарегистрировали лишь после удаления его от планеты. Поэтому необходимо направлять усилия на усовершенствование сети наблюдений за небесными телами и разработку способов нейтрализации небесных тел, появляющихся в зоне притяжения Земли.

2.2. Планеты солнечной системы

Формат: Список

Геохимия планет изучена недостаточно. Лишь во второй половине XX века 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 размерам, плотности, массам, 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 г/см³), а внешние планеты уменьшаются, начиная с Юпитера, и менее плотные (0,71–2,00 г/см³). Во внутренних планетах выделяются силикатная и металлическая фаза, последняя особенно выражена у Меркурия (62%); чем ближе к Солнцу, тем больше 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, и он 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 натрий в атмосферу. Исследовал планету аппарат «Маринер-10».

Венера вращается в противоположную сторону, чем Земля. Сила тяжести почти такая же, как на Земле. Отсутствует смена времен года. По размеру, 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 CO_2 (96,5%), N_2 (3,4) вулканического происхождения, около 0,1% приходится на H_2 , O_2 , H_2O , CO , COS , SO_2 , S_2 , H_2S , SF_6 , 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 см^3 с диаметром 1,5 мкм. В нижних слоях атмосферы из-за высокой температуры кислота разрушается. Оксид углерода реагирует с серным ангидридом с образованием углекислого и сернистого газа. У поверхности планеты оксид углерода отнимает у сернистого газа кислород с образованием газообразной серы. В наэлектризованной атмосфере зарегистрировано 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 вращается со скоростью 100 км/с, ниже 10 км – единицы метров в секунду, на поверхности – не более 1 м/с, но этот ветер валит с ног из-за высокой плотности. Для него характерно постоянное западное направление. Дневное освещение аналогично пасмурному дню на Земле.

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 и кристаллизовались при температуре 1210–1060°C 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, максимальное 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 (95%, по другим источникам 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 депрессиях. Высота гор до 27км, 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 и массе к 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, сопровождаемые молниями.

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 2км. Это камни, покрытые льдом в поперечнике до 10м, ширина всех колец 400 тыс. км. Атмосфера состоит из водорода (97%) и гелия (3%), аммиака, метана, этана и ацетилена. Скорость ветра достигает 1800км/ч, что в 20 раз больше штормового ветра на Земле. Мощность газовой атмосферы 1000км. 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. Недра этих планет на 20% состоят из He и H_2 , на 80% из более тяжелого вещества железо-силикатного состава.

Формат: Список

3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОБОЛОЧЕК

3.1. 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).

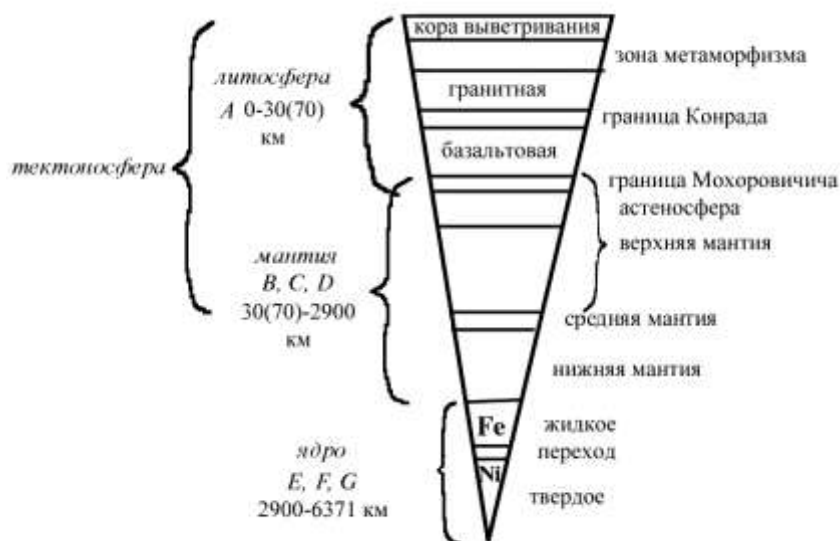


Рис.2. Строение Земли

Ядро предположительно состоит из твердой части (G 5100-6371км) с плотностью $12-13\text{ г/см}^3$, верхняя (E 2900-5000км) часть его – жидкая. Переходное ядро F на глубине 5000-5100км. Считают, что состав ядра соответствует железным метеоритам (Fe 80,78%, Ni 8,59, Co 0,63%). По В.А.Руднику, Э.В. Соболевичу, в ядре содержание железа 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. По А.Ф. Капустинскому, в ядре Земли вещество состоит из ядер атомов в электронной плазме, поэтому его называют зоной «нулевого химизма», «центросфера». По данным эксперимента 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 примерно 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), по первой гипотезе процессы восстановления невозможны, а по второй их гипотезе – происходит восстановление силикатов до железокремниевого состава, формирующего впоследствии внешнее ядро Земли.

Переходная зона (слой *C* 400–1000км) имеет, возможно, силикатно-магнезиальный состав. Ее большую плотность объясняют формированием минералов с более плотной упаковкой (стишовит, шпинель, периклаз и др.). Основным компонентом допускается оливин Mg_2SiO_4 .

Верхняя мантия (слой *B* от 30 до 400км) считается неоднородной по элементарному и изотопному составу. Ряд авторов приравнивают ее состав к хондритам. На глубине до 200км 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. Считают, 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 30-70км) 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.Пущаровский (1999) распространяет понятие тектоносферы на всю мантию. Сойферт (1990) включает область Земли, занимаемую плитами мощностью 400–700км («Планета Земля», 2004).

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 ^{40}K .

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)	A	0-30 (70)	2,7-3,0	1,55	5	0,8
Верхняя мантия	B	30 (70)-400	3,32-3,65	16,67	62	10,4
Переходная зона мантии	C	400-1000	3,65-4,68	21,31	98	16,4
Нижняя мантия	D	1000-2900	4,68-5,69	14,28	245	41,0
Верхнее жидкое ядро	E	2900-5000	9,40-11,50	15,16		
Переходная зона ядра	F	5000-5100	11,5-12,0	0,18	188*	31,5*
Центральное твердое ядро	G	5100-6371	12,0-12,5	0,76		

* – для всего ядра

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

100км – 1100–1300°C,

400км – 1400–1700°C,

2900км – 2200–4700°C.

Согласно табл. 2, мантия и ядро примерно одинаковы по мощности (около 3000км), а литосферу можно представить лишь в виде узкой полоски. Плотность пород увеличивается от поверхности к ядру. 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 кремниевокислородно-железистый, литосфера – алюминиево-кремниевокислородная, метеориты (табл. 4) – кремниевожелезистокислородные, что подтверждает общность их природы с Землей.

Сравнительное содержание химических элементов, по Г.Вашингтону и А.Ферсману, (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, масс. %

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

Таблица 4

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

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

3.2. Первичная дифференциация элементов

Формат: Список

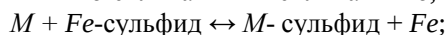
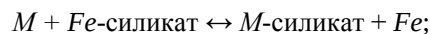
По последовательности преобладающих химических элементов Земля в целом и метеориты практически дублируют друг друга. Отдельно следует выделить распределение элементов на Солнце и в литосфере.

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 *H* 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.

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 родством 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 родством 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 родством с основными тремя твердыми фазами (железо, сульфиды, силикаты). Это родство, 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 встечаются в более глубоких сферах Земли. Гравитация в этих случаях лишь косвенно контролирует положение трех твердых фаз.

Формат: Список

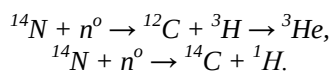
4. ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ

4.1. Закономерности изменения и распространения изотопов

В геологической науке важное 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 (от греч.: «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 , ${}^3\text{T}$, ${}^3\text{He}$. В течение геологических отрезков времени атомы разрушаются и образуются, превращаются в другие и распадаются.

Все тяжелые изотопы начиная с $Z > 82$ 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 друго-

го, 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 транс-урановых элементов нептуниевых 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 ферментами. 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%.

4.2. Геохимия некоторых изотопов и их использование в геологии

Формат: Список

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 (H , C , O , S). Он отличается от изотопного состава в битумах, угле, графите, нефти.

Водород имеет три изотопа: ^1H 99,985 %, ^2H (D) 0,015%, ^3H (T). Трития очень мало. Он образуется в верхних слоях атмосферы при взаимодействии азота с нейтронами космических лучей. Его отношение к водороду (T/H) 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 разновидностей 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, геологоразведке 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. Определить “абсолютный” геологический возраст минералов и горных пород с помощью “изотопных” часов – методов изотопной геохронологии, которые базируются на природных радиоактивных преобразованиях и накоплении

стабильных радиогенных изотопов в минералах. Они позволяют датировать геологическое событие от сотен или тысяч лет до миллиардов лет назад с точностью в десятки 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 – радиогенные добавки 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 стабильные их изотопы (например, кислород) распределяются 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. По изотопному составу химических элементов можно провести реконструкцию 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. В органической геохимии распределение стабильных изотопов *H*, *O*, *C*, *S* используется в качестве генетических индикаторов.

8. Изотопный анализ гелия эффективен как индикатор мантийного источника газов.

9. В геологоразведочном деле широко применяется радиоактивный каротаж скважин для установления литологического состава пород без подъема керна, а также в распределении зон пористых и трещиноватых пород. Введение в скважину радиоактивных изотопов (метод меченых атомов) используют для контроля состояния скважин, для наблюдения за циркуляцией вод и т.д.

Измерительная аппаратура в области изотопной геохимии постепенно совершенствуется. Созданы электростатичные 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 датирования 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.

Формат: Список

5. 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 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. По квантовой механике электрон может находиться в любой точке вокруг ядра атома, так 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 орбитальные радиусы, обозначаемые как r_{orb} и r_{orb}^{n+} соответственно. 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 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 его, по которому мы определяем химический состав методом спектрального (атомно-эмиссионного) анализа.

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 свыше 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 ближнего инертного газа в этом ряду.

5.1. Физико-химические свойства химических элементов

Формат: Список

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;

V_y – удельный объем, г/см³ – объем занимаемый 1 г вещества;

M – атомная масса, г;

P – плотность элемента, г/см³.

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 Менделеева с повышением порядкового номера увеличивается ионный радиус, 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.

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 отличают 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.

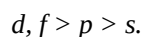
У одного и того же элемента, меняющего знак заряда (As^{3+} , As^{3-}) миграционная способность увеличивается в соединениях с отрицательным зарядом элемента (в нашем примере мышьяка). Для элементов с переменной валентностью и зарядом (Fe^{2+} , Fe^{3+}) миграция увеличивается в случаях, когда уменьшается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

При растворении некоторых соединений в раствор переходят иногда не отдельные ионы (Cl^- , Na^+), а их соединения простые (NH_4^+ , PO_4^{3-}) и сложные – $K_2^+[BeF_4]^{2-}$. В зависимости от знака заряда различают комплексы: анионные – $[Co(OH)_6]^{3-}$, катионные – $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, смешанные – $K^+[BF_4]^{2-}$, аквакомплексные – $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и нейтральные – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. К комплексным соединениям относятся большинство минералов, для которых наиболее обычные анионные комплексы – все силикаты, бораты, фосфаты, сульфаты, некоторые галогениды (авогадрит $K[BF_4]$), 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 пример: $K_4^+[Fe(CN)_6]^{4-}$, где Fe^{2+} комплексобразователь; CN – лиганды, их шесть; 6 – координационное число; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – внутренняя сфера с зарядом -4; ионы K_4^+ – внешняя сфера. Если в комплексообразовании участвует нейтральный атом, то у элемента ставим нуль: $[Fe^0(CO)_5]$. В роли комплексобразователей выступают преимущественно d-элементы и по своей способности они образуют ряд:



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 ⁺ 0,036 0,00	He 0 0,027				
2	Li 1 ⁺ 0,066	Be 2 ⁺ 0,034											B 3 ⁺ 0,020	C 4 ⁺ 0,02 4 ⁺ 0,015 4 ⁺ 0,280	N 3 ⁺ 0,015 5 ⁺ 0,015 3 ⁺ 0,148	O 2 ⁺ 0,134	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 ⁺ 0,088	S 2 ⁺ 0,162 4 ⁺ 0,0129	Cl 1 ⁺ 0,166 0,028	Ar 0
4	K 1 ⁺ 0,133	Ca 2 ⁺ 0,104	Sc 3 ⁺ 0,083	Ti 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,066 4 ⁺ 0,064	V 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,061 5 ⁺ 0,04	Cr 2 ⁺ 0,063 3 ⁺ 0,064 6 ⁺ 0,035	Mn 2 ⁺ 0,094 3 ⁺ 0,070 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,046	Fe 2 ⁺ 0,090 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 ⁺ 0,049 5 ⁺ 0,047 3 ⁺ 0,091	Se 2 ⁺ 0,163 4 ⁺ 0,069 6 ⁺ 0,035	Br 1 ⁺ 0,196 0,038	Kr 0 0,198
5	Rb 1 ⁺ 0,143	Sr 2 ⁺ 0,120	Y 3 ⁺ 0,095	Zr 4 ⁺ 0,062	Nb 4 ⁺ 0,067 5 ⁺ 0,066	Mo 4 ⁺ 0,068 5 ⁺ 0,069	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 ⁺ 0,082 3 ⁺ 0,20	Te 2 ⁺ 0,21 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ 0,050	I 1 ⁺ 0,220 0,050	Xe 0 0,218
6	Cs 1 ⁺ 0,165	Ba 2 ⁺ 0,138	La 3 ⁺ 0,104	Hf 4 ⁺ 0,062	Ta 5 ⁺ 0,065	W 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,052	Re 6 ⁺ 0,052	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 ⁺ 0,128 4 ⁺ 0,078 2 ⁺ 0,213	Bi 3 ⁺ 0,120 5 ⁺ 0,074 3 ⁺ 0,213	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ku														
ЛАНТАНОИДЫ																		
	Ce 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,066	Pr 3 ⁺ 0,100	Nd 3 ⁺ 0,099	Pm 3 ⁺ 0,098	Sm 2 ⁺ 0,097	Eu 2 ⁺ 0,097	Gd 3 ⁺ 0,094	Tb 3 ⁺ 0,089	Dy 3 ⁺ 0,088	Ho 3 ⁺ 0,086	Er 3 ⁺ 0,085	Tm 3 ⁺ 0,083	Yb 3 ⁺ 0,081	Lu 3 ⁺ 0,080				
АКТИНОИДЫ																		
	Th 3 ⁺ 0,106 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. Бокню). В скобках приведены значения вычисленных радиусов. Для благородных газов даны значения атомных радиусов

	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												

1

2

3

4

а

б

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)

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 комплексообразователь (русское или латинское название), а в скобках римскими цифрами указывается его валентность. Если комплексная частица является катионом, то к названию комплексообразователя добавляется окончание «ат».

Примеры: $Na_2[RtCl_6]$ – натрия гексахлоро (IV) платинат;

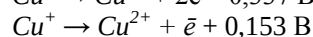
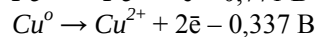
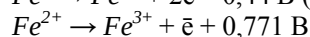
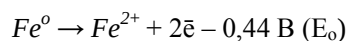
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – гексааква(III)хрома хлорид.

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.

Самый сильный восстановитель – 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 E_h 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 E_h , легко отдают валентные электроны и вступают в соединения. Наоборот, золото ($E_h + 1,51\text{В}$) 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.

В бассейнах, где происходит накопление сероводорода, создаются восстановительные условия, которые приводят к осаждению металлов (Cu, Zn, Pb, Fe, Cr)

и формированию их месторождений (восстановительный сероводородный барьер).

У большинства элементов гидролизуетельность 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 поверхностных и грунтовых водах *Eh* колеблется от +0,7 до -0,5В. В реакциях окисления-восстановления производится работа, равная изобарному потенциалу с обратным знаком ($A = -dZ$).

Типы химической связи. Химическая связь – это взаимодействие атомов химических элементов, в процессе которого происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака, сопровождающимся понижением энергии системы. Независимо от агрегатного состояния вещества химическая связь всегда 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). В химических соединениях связь между элементами бывает слабой (вандерваальсовая, ионная, водородная) и сильной (ковалентная). Элементы со слабой связью легко диссоциируют и мигрируют ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). 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 *вандерваальсовым* 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.

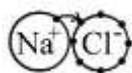
Сильнее *водородная* связь (16,7-33,4 кДж/моль), которая характерна для воды и органических соединений. С химической точки зрения она близка к ионной связи, но она направленная, т.е. сохраняет черты ковалентной связи. Атомы водорода одной молекулы взаимодействуют с атомами кислорода соседних молекул 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, дает возможность 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 *A*, обладающим высокой электроотрицательностью. С

отрицательно заряженным атомом другой молекулы *B*, которая обладает неподеленной электронной парой, образует вторую связь. В структурных формулах водородная связь обозначается пунктиром. В роли *A* и *B* 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 так, что кулоновское отталкивание и притяжение взаимно компенсируется. Соединения имеют низкую тепло- и электропроводность. Сила ионной связи зависит от расстояния между центрами ионов.

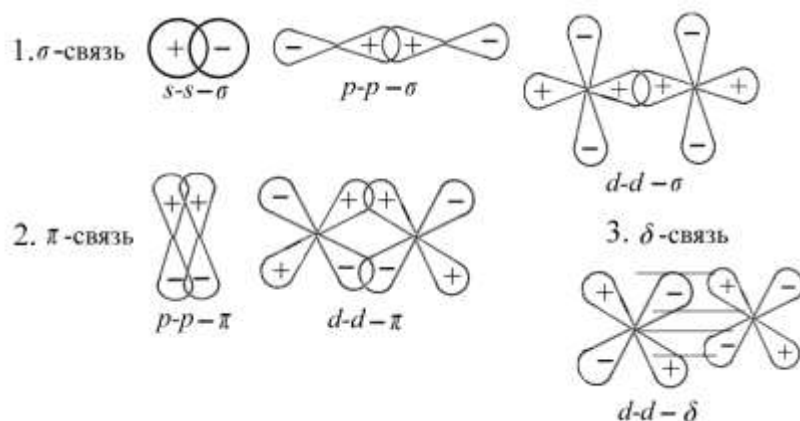
Ковалентная связь весьма прочная (209,0-250,8 кДж/моль). Этот вид связи устанавливается, когда внешние электронные орбитали атомов взаимно перекрываются и образуют общие молекулярные орбитали:



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. Увеличивается электронная плотность между взаимодействующими атомами на 15-20%, что приводит к уменьшению энергии структуры и ее стабилизации.

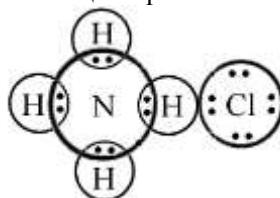
Различают три вида ковалентных связей: σ -, δ -, π -связи. Их образование связано со строением электронных орбиталей. Для элементов с *s*-орбиталями характерна только σ -связь, для *p*-орбиталей σ - и π -связи, для *d*-орбиталей – σ -, δ - и π -

связи, для f -орбиталей – δ -связи со сложными пространственными конфигурациями. Приводим модели 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 , NH_3 , 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.

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 к Cl). В периодах слева направо она увеличивается, а в главных подгруппах сверху вниз – уменьшается. Чем более типичен металл, тем меньше его ЭО (Na) и наоборот (F). ЭО характеризует также обобщенные кислородно-щелочные свойства элементов, т.е. насколько типична для этого элемента

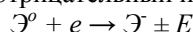
роль донора (катиона) или акцептора электронов (аниона) в соединении. ЭО используется также для прогнозирования типа химической связи, химических соединений между теми или иными конкретными элементами.

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

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

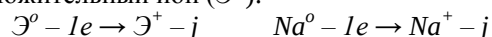
По Полингу ЭО выражается в электровольтах., Элементы с резко отличающейся ЭО (*Na, Cl*) дают ионную связь, с близкой (*Zn S*) – ковалентную, что, в конечном счете, определяет их миграционную способность.

Энергия сродства к электрону (или сродство к электрону) – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому $\mathcal{E}^0$ с превращением его в отрицательный ион $\mathcal{E}^-$:



Энергия сродства к электрону положительная, если она выделяется и отрицательная, если 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.

Энергия ионизации (*j*) или *потенциал ионизации* атома – это количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома и превращения атома ($\mathcal{E}^0$) в положительный ион ($\mathcal{E}^+$):



Чем легче атом отдает электрон, тем меньшая энергия ионизации, тем сильнее выражены его восстановительные (металлические) свойства. В периоде таблицы Менделеева слева направо значение энергии ионизации увеличивается (→) (слабее восстановительные свойства), т.к. положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Например, *Na* будет иметь минимальную энергию ионизации из всех элементов третьего периода, поэтому он самый сильный восстановитель и самый активный металл.

В главных подгруппах сверху вниз (*N→Bi*) значение энергии ионизации уменьшается, т.к. сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются. Потенциал ионизации – величина обратная химической активности элемента и поэтому наибольшая 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 схождения их потенциалов возбуждения.

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

Энергия кристаллической решетки (ЭК) определяет энергетическую характеристику ионов, атомов и кристаллов. Для минералов рассчитывается сумма энергетических констант ионов в решетке. 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: $Li^+ - 0,65$; $Na^+ - 0,45$; $K^+ - 0,36$; $Cs^+ - 0,30$; $Mg^{2+} - 2,10$; $Ca^{2+} - 1,75$; $F^- - 0,37$; $Cl^- - 0,25$; $Br^- - 0,22$; $I^- - 0,18$.

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

Ионный потенциал является производной величиной от соотношения валентности и ионного радиуса (W/A). Его предложил Дж. Картледж (1928) с целью характеристики миграционных свойств гидроксидов и оксидов. Исходя из величины ионного потенциала В.М. Гольдшmidt (1933) все химические элементы разделил на три группы (рис. 5).

В первую группу вошли 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.

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.

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. Кроме того, они образуют кислоты и ион водорода повышает кислотность воды и растворимость других минеральных соединений.

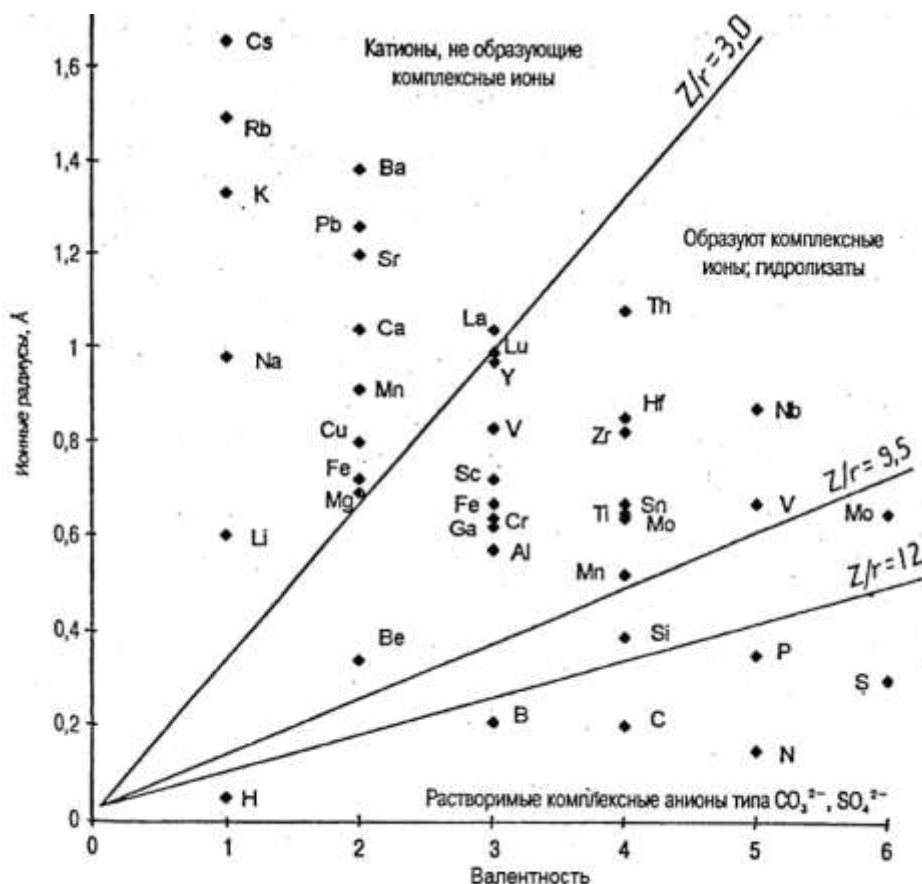


Рис. 5. Величины ионных потенциалов и связанные с ними свойства ионов
(по В.М.Гольдшмидту с дополнениями В.В.Щербины)

5.2. Связь кларка с геохимическим поведением элементов

Формат: Список

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: *геохимия элемента в земной коре определяется как его химическими свойствами, так и величиной его кларка*. Например, элементы с одинаковыми кларками ведут себя в земной коре 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
<i>O</i>	47	58	<i>U</i>	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
<i>Li</i>	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	<i>Au</i>	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
<i>Be</i>	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	<i>Ra</i>	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-12}$

У легких элементов количество атомов большее 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 элементы имеют близкие кларки: *Mn*–0,1 и *P*–0,093; *Rb*– $1,5 \cdot 10^{-2}$ и *Cl*– 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: *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 и отличаться атомная масса. Это используется в геологии как индикатор происхождения пород, 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.

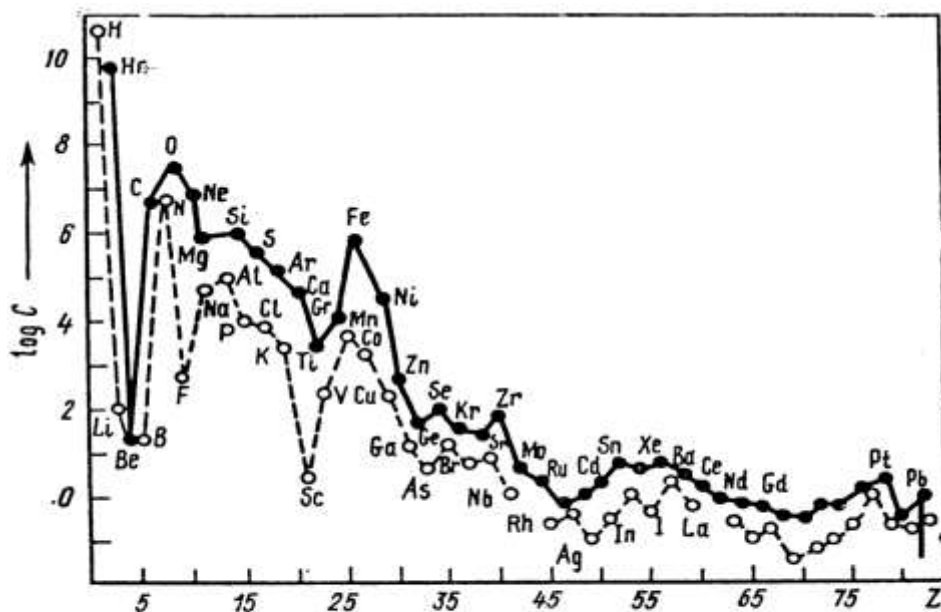


Рис. 6. Относительная атомная распространенность химических элементов в Солнечной системе в зависимости от порядкового номера Z (по Л. Аллеру и Д. Россу). Черными кружками обозначены четные элементы, светлыми — нечетные

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 условия 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 минерало- образованию (M)	
		в земной коре	в гипергенных условиях	в земной коре	в гипергенных условиях
<i>Cr</i>	$8,3 \cdot 10^{-3}$	17	6	$2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$
<i>Zn</i>	$8,3 \cdot 10^{-3}$	66	29	$8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$
<i>V</i>	$9 \cdot 10^{-3}$	61	10	$6,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
<i>Ni</i>	$5,8 \cdot 10^{-3}$	53	40	$9,1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$

Число минеральных видов ограничивает смещение обменных равновесий, подчиняющихся кристаллохимическим и термодинамическим законам, поэтому широко распространены одни и отсутствуют другие виды.

Влияет изоморфизм, так как близость ионных радиусов при замещении не всегда образует изоморфные смеси в случае большого различия электроотрицательности (они не должны превышать разницы более 0,4). Например ионные радиусы *Na* и *Cu* почти одинаковые, но велико различие по ЭО: Na^+ ($r_0=95$ пм, ЭО=0,9), Cu^+ ($r_0=96$ 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 не образует собственные минеральные виды и входят в кристаллы распространенных «идеальных изоморфных партнеров»: $Rb \rightarrow K$; $Hf \rightarrow Zr$, $Re \rightarrow Mo$. Почти 1/3 всех стабильных элементов либо не образуют собственных минералов, либо образуют очень редкие минералы в специфических условиях (высокое давление и 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*.

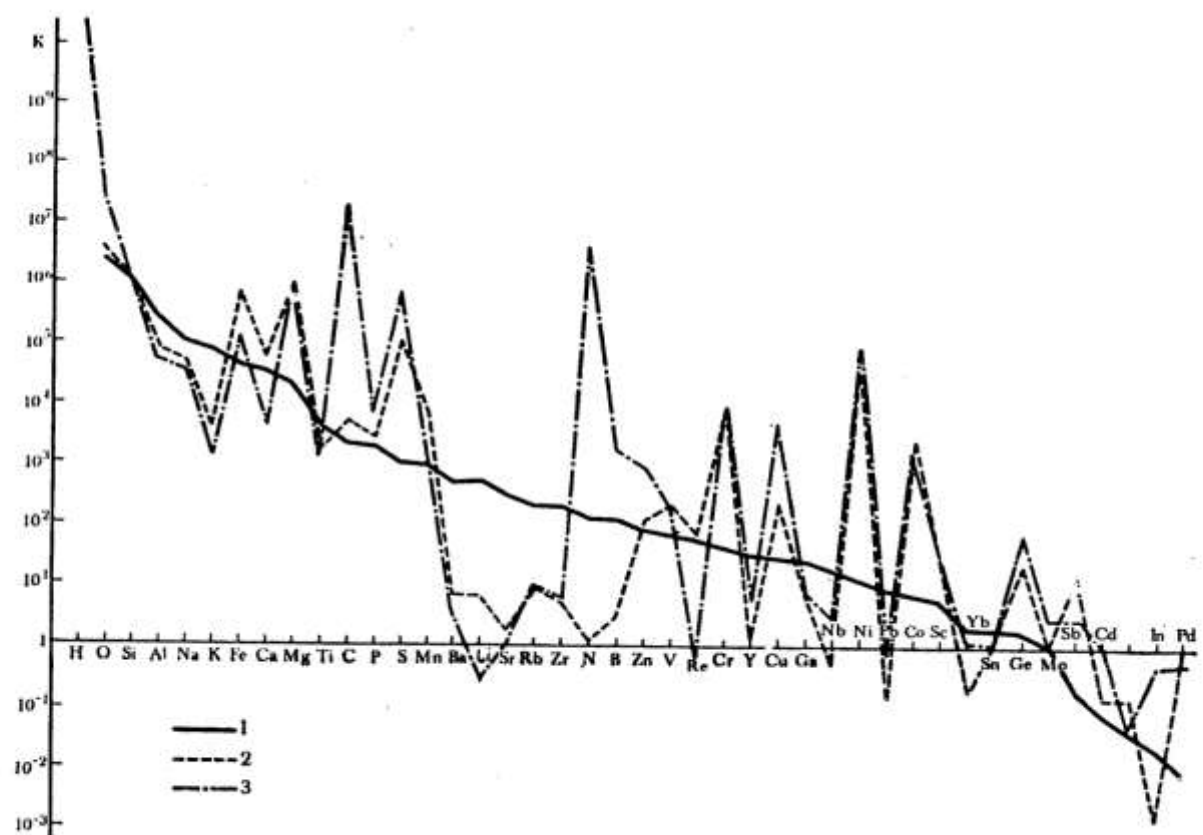


Рис. 7. Атомные кларки кислых пород 1, каменных метеоритов 2 и Солнца 3. Содержание Si в каждой системе принято равным 10^6

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

Формат: Список

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 протекает миграция, концентрация и рассеивание элементов.

6.1. Внешние факторы миграции

Формат: Список

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.

Зона гипергенеза 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 изменяется 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 наших 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°C до 40-50°C. 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 раз. 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 ±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 тип. 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, а тяжелые – в нижней зоне. 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 обязаны формированию под влиянием гипергенных процессов настоящего или геологического времени.

6.2. Термодинамика физико-химической миграции

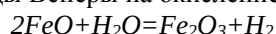
Формат: Список

По конечным результатам рудообразующих процессов, наблюдаемых в настоящее время, геолог может судить о природных процессах, которые протекали в далеком прошлом и привели к формированию месторождений полезных ископаемых. Восстанавливая развитие природного процесса по его конечным результатам, мы расшифровываем его генезис и на этой основе научно и обоснованно прогнозируется открытие месторождения, целенаправленно осуществляются 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» Д.С. Коржинского (1952) и его школой (В.А. Жариков, Л.Л.Перчук). Позже В.С. Голубевым (1981) разработана теория динамики метасоматоза и математические модели 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, количественно 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 др. (1978) выполнил прогноз состава пород поверхности Венеры до посадок автоматических станций «Венера» по составу атмосферы, температуры, давления и вероятного среднего состава преобладающих пород. На ЭВМ рассчитан минеральный состав грунта, из которого 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; 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, неохваченную 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 зада-

чами 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 гомогенной системы, отделенные друг от друга физической поверхностью раздела 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: объем (V), энтропия (S), энтальпия (H), внутренняя энергия (U), масса (M) и др. Вторые не зависят от массы или числа частиц: температура (T), давление (P), концентрация (C), плотность (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 получаем стекло, при медленном – кристаллы.

Термодинамический процесс – всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра. Равновесное состояние системы в ходе процесса достигается в случае, если в ней протекали все макропроцессы и установилось равенство всех 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 в 1854 г. Клаузиусом *энтропией*, оказалась необходимой для определения направления природных процессов. В системе ей характерно экстенсивное свойство, изменение которого связано с поглощаемой теплотой и температурой системы. Поэтому второй закон термодинамики может быть сформулирован так: 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:

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

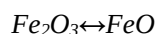
Изменение внешних факторов (P , T , C) нарушает равновесие и приводит к новым превращениям в системе. Эти превращения совершаются согласно закону Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать какое-либо воздействие, то оно вызовет процесс, который будет стремиться ослабить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

Частное приложение этого закона можно показать на следующих примерах.

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

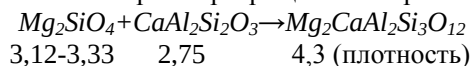
В водах соленого озера осенью при понижении температуры тепло выделяется и соли выпадают в осадок. Весной при повышении температуры осадок растворяется, происходит поглощение тепла. Значит, принцип Ле-Шателье позволяет определить направление процесса при изменении T , P , C и может быть применен только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

Возрастание температуры приводит к снижению теплового эффекта экзотермических реакций. Согласно формулировке 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, в основных, обогащенных Mg , в первую очередь Mg_2SiO_4 , в 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):

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

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. Вант-Гофф применил термодинамику к осадочным породам, Гольдшмидт – к метаморфическим.

Правило фаз Гиббса является одним из законов физической химии и встречает трудности с практическим применением: *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; $\phi_{\max} = \kappa$.

Под 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 $FeS + O_2$, но не бывает реакции $O_2 + Au$). 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 путями, их величины 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. Этим путем не учитывается коллоидная форма миграции.

Константа равновесия изменяется только при изменении T и P и не зависит от активных концентраций реагирующих веществ. Например, в сильноокислых водах медных месторождений Cu находятся в форме Cu^{2+} (14-30%), $CuHSO_4^+$ (1-25%), $CuSO_4^0$ (70-95%); в щелочных хлоридно-гидрокарбонатных водах с восстановительными условиями Cu находится в формах $CuCO_3^0$ (15-40%), $Cu(CO_3)_2^{2-}$ (5-20%),

CuOH^+ (5-10%); в кислых хлоридных водах нефтегазоносных структур – $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (40-65%), Cu^+ (20-46), CuCl^+ (20-35%).

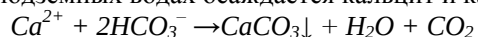
Форма нахождения элемента в растворе имеет значение при изучении процессов миграции и концентрации элементов, решении экологических проблем.

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, имеющей ион, одноименный с первой, понижается растворимость первой соли. Например, добавление CaF_2 к растворимой соли CaSO_4 снижает растворимость последней. 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, возможно, 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 тормозит осаждение AgCl .

Важнейшие параметры термодинамики (давление, температура) участвуют в формировании *термодинамического геохимического барьера (H)*, 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 большая часть реакций в зоне гипергенеза необратима и для них нельзя рассчитать константы равновесия, изобарный потенциал и другие функции равновесной термодинамики. Это обстоятельство ограничивает решение части геохимических задач и в этом отношении на помощь приходит развивающаяся химическая кинетика. С ней связана динамика физико-химической миграции. Изучается механизм процесса, скорость реакций, которые реализуются путем исследования диффузии или 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.

6.3. Геохимические процессы

Формат: Список

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.

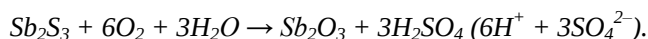
Классификацию процессов можно проводить по месту их воздействия, по особенностям проявления в сочетании или отдельно элементарных физических, химических, биологических и механических процессов.

6.3.1. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия

Формат: Список

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: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$. Основания и кислоты являются дополнительным источником этих ионов. Возможно образование иона водорода в реакциях между минеральными соединениями:



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

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

Нейтральные условия ($pH = 7$) создаются в зоне степей и саванн, где складывается равновесие между кислыми и щелочными продуктами реакций в условиях непромывного водного режима (количество испаряющейся воды равно количеству выпадающих осадков). В земной коре и мантии нейтральная реакция характерна в местах концентрации карбонатов.

В зависимости от величины pH 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).

Таблица 7

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

Например, если ион Fe^{3+} в форме гидроксида начинает осаждаться при pH 2, то Fe^{2+} начиная лишь с pH 5,5. Это положение используется для индикации поведения отдельных элементов и восстановления палеогеохимических условий, суждения о концентрации их в этих условиях.

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 pH влияет не на осаждение, а на их сорбцию и растворимость солей. В гидротермальных условиях при повышении температуры величина pH понижается до более кислой, а pH 7 будет соответствовать щелочным условиям. Поэтому в очень кислых водах существуют в растворе Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} . В гипергенных условиях они осаждаются. Наоборот, Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} при pH 8 могут находиться в растворе. В осажденное состояние их переводит сероводород, фосфорная кислота, карбонаты и арсенаты.

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

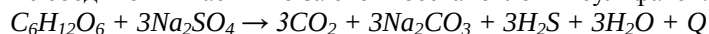
Щелочно-кислотные условия создают не только ландшафтную зональность, но и геохимические барьеры (кислый, нейтральный, щелочный). По сочетанию pH и Eh в различных комбинациях строятся поля устойчивости минералов.

Окислительно-восстановительные условия (Eh) (см. также окисление и восстановление 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.

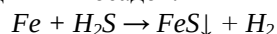
Окислительная обстановка морфологически определяется в породах по желтой, красной, бурой или красно-бурой окраске соединений Fe^{3+} . Типоморфный химический элемент (геохимический диктатор по А.И.Перельману) – свободный кислород. Однако окисление может происходить в природных водах без O_2 в присутствии сильных окислителей, например $Fe_2(SO_4)_3$. 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 0,15В, в условиях кислой среды при Eh 0,4-0,5В. При сильнокислой реакции (рН 1-2) среди свежееобразованных некоторых вулканических отложений в окислительных условиях железо может быть двухвалентным, но не является индикатором окислительных условий.

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 (рН>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 *десульфуризации* 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.

Таблица 8

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

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановительно-глеевая	восстановительно-глеевая сероводородная
Сильнокислые: pH<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: pH 4–5;	Кислый (H^+)	Кислый глеевый (H^+ , Fe^{2+})	Кислый сульфидный (H^+ , H_2S)
Слабокислые: pH 5,1–6,5	Кислый кальциевый (H^+ , Ca^{2+})	(H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+})	–
Нейтральные: pH 6,6–7,4	Кальциевый (Ca^{2+})	Карбонатный глеевый (Ca^{2+} , Fe^{2+})	Карбонатный сульфидный (Ca^{2+} , H_2S)
Слабощелочные, щелочные: pH 7,5–9	Кальциево-натриевый (Ca^{2+} , Na^+)	–	–
	Гипсовый (Ca^{2+} , SO_4^{2-})	Гипсовый 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: pH 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 ($E_h > 0,2B$). 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 pH 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 (pH = 7) и окислительной обстановки (E_h более 0,2B) 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 с окислительной обстановкой.

В восстановительно-глеевой обстановке (Eh 0–0,2В) при смене щелочно-кислотных условий выделяются те же классы, что и в окислительной, 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 менее 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) класс 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°C и достаточной концентрации железа происходит образование *различных устойчивых минералов*: гематита (Fe_2O_3), сидерита ($FeCO_3$) или пирита (FeS_2).

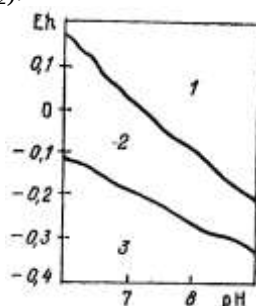


Рис. 8. Поля устойчивости минералов железа: 1 – гематит, 2 – сидерит, 3 – пирит

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 0,15В и pH 6–8 и неустойчив при Eh -0,12В 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.

6.3.2. Роль геохимических процессов в концентрировании химических элементов

Формат: Список

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 железо-марганцевых конкреций, отложения карбонатов, фосфоритов, накапливаются илы.

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 происходящих 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 прикновению воды в литосферу 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, фитолитарии и т.д.

Магматический процесс – формирование и дифференциация расплава при температуре 500–1500°C и давлении 10^5 – 10^9 Па с участием основных типов массопереноса – диффузии, конвекции, флюидов. Это приводит к перемещению и перемешиванию геохимически различающихся магм, которая является 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 фаза вещества. Физико-химические реакции могут протекать внутри фазы и между фазами. По специфике реакций на уровне фаз выделены следующие геохимические процессы.

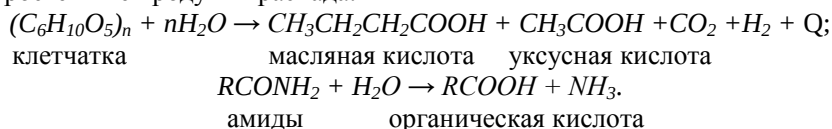
Гидролиз тесно связан с геохимической деятельностью вод, что приводит к трансформации первичных и вторичных (глинистых) минералов. В ходе процесса протекает обменная реакция между водой и минеральным видом в присутствии катализатора CO_2 . С гидролизом связан распад минералов, органических соединений до конечного устойчивого продукта 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.

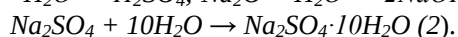
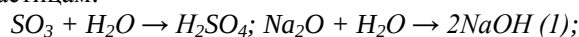
Органические соединения гидролизуются с участием ферментов гидролаз, которые выделяют микроорганизмы. Они катализируют не только гидролитический распад белков, углеводов и жиров, но и синтезируют их в определенных

условиях. В ходе гидролиза образуются органические кислоты, CO_2 , NH_3 , H_2 и другие простейшие продукты распада:



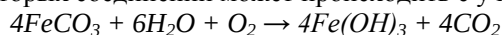
Амидогруппа аспарагина гидролизуеться с образованием аспарагиновой кислоты, из глутамина – глутаминовая кислота и т.д.

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°C 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 распыляется и теряет смачиваемость, поэтому не может быть источником элементов питания для растений.

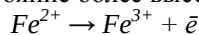
Сорбция (поглощение) – процесс присоединения иона или комплексного соединения коллоидной частицей с использованием энергии поверхностного натяжения или химической реакции. Она характерна для глинистых минералов, илов, сапропелей, торфа. Происходит на границе двух фаз: твердая-жидкая, жидкая-газы. Сорбция лежит в основе питания организмов, обоняния животных и челове-

ка, 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*: $CO_2 + CaO = CaCO_3$. Она сопровождается выделением тепла. Границу между физической и химической сорбцией провести трудно. Ионы, способные к обмену, удерживаются слабо в кристаллической структуре минерала.

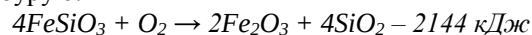
Процесс, противоположный сорбции, – *десорбция* – выведение сорбированного иона с поверхности коллоидной частицы. Десорбированные ионы мигрируют с водой или потребляются корневой системой растений. При формировании месторождений сорбированные элементы являются попутными, но их концентрация может достигать 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: $R^{3+} > R^{2+} > R^{+}$. Среди ионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомной массы и радиуса иона ($Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+}$). 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 осаждения, метасоматического замещения и биогенной концентрации. Основные минералы процесса – кальцит и доломит. Препятствуют осаждению карбонатов повышенное в воде содержание углекислого газа при понижении температуры или с повышением давления на больших глубинах, а также приток кислых вод.

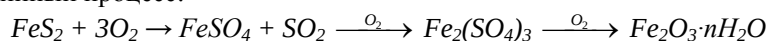
Окисление – процесс соединения элементов в минералах и породах с кислородом. Один из атомов минерала отдает электрон кислороду. Реакция окисления обычно протекает в водной среде, где растворен кислород. Элементы с переменной валентностью переходят в состояние более высокой валентности:



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:



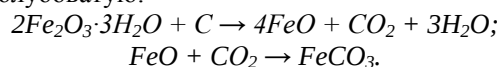
Энергия окисления железа велика и структура силикатов распадается в изверженных породах одной из первых. Легко окисляются сульфиды, превращаясь в сульфаты. В реальной обстановке окисление представляет собой сложный многостадийный процесс:



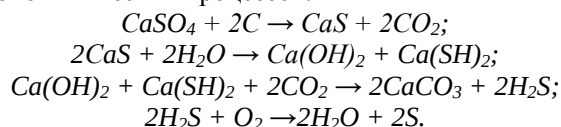
Лимонит выступает в качестве конечного продукта реакции и в зоне окисления сульфидных руд образует иногда скопления в виде «железной шляпы». Железосодержащие силикаты и карбонаты также образуют конечный продукт лимонит.

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

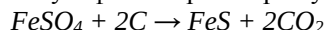
Органическое вещество при разложении соединяется с O_2 , включая химически связанный. Некоторые бактерии также усваивают кислород для своей жизнедеятельности из природных соединений различного генезиса. Наиболее распространено в природе восстановление железа, что приводит к изменению окраски пород на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

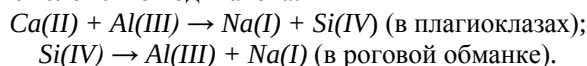


Моносulfид железа (FeS) через некоторое время превращается в FeS_2 . Этот процесс происходит также в морских илах с образованием пирита. Другие металлы в процессе восстановления, как и железо, переходят в более низкое валентное состояние, которое характерно для гипогенных условий.

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



Если в решетке кристалла имеются свободные места, выравнивание зарядов при гетеровалентном 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 достигает 30%, т.е. изоморфная смесимость возрастает. Новейшие исследования указывают на изоморфную смесимость при различии в величине ионных радиусов 40% и даже 60%. Например, изоморфизм Si^{4+} (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 $\Delta R = 64\%$.

Химически индифферентные элементы, по Е.С. Макарову, 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 имеют 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 ионногемеоплярные 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 по диагонали. Например, в минералах лития присутствует изоморфный магний, в минералах кальция – иттрий.

Ионы меньшего размера легче замещают ион большего размера; ионы с более высоким зарядом предпочтительнее замещают ионы с более низким зарядом ($Ca^{2+} \rightarrow Na^+$). Эти явления *полярного изоморфизма* 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^+ изоморфные в магматических минералах не изоморфны в гипергенных.

В минералах установлено большое число элементов примесей, причем часть из них входит в состав собственных минералов или газожидких 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 др. 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*. Ассоциации невозможные в данной системе (Na и Ba, Cr и U) называют *отрицательным парагенезисом*.

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.).

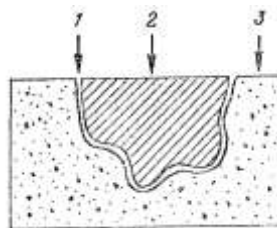


Рис. 9. Гипергенный метасоматоз (В.В. Добровольский, 1977):
1 – зона миграции и водообмена, 2 – новообразованное, 3 – замещаемое вещество

В процессе метасоматоза происходит перестройка кристаллохимической структуры многих силикатов. Иногда один минерал проходит несколько стадий преобразования: мусковит→гидрослюда→каолинит. Результатом метасоматоза может быть обмен $Na \leftrightarrow K$ в силикатных породах.

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 часть замещаемых веществ поглощается коллоидами, образуя различные примеси (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), часть 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 привносится Mg^{2+} , B^{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) названа *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.

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 приспосабливаются 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 выделяются соответственно *молекулярная диффузия*, *термо-*, *баро-* и *электродиффузия*. Протекает в гипо- и гипергенных условиях, однако ее роль возрастает в земных глубинах с застойным режимом: артезианские бассейны, по-

ровые 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 ($n \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$), меньше в водных растворах, расплавах ($n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) и в твердых телах ($n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-50} \text{ см}^2/\text{с}$).

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. Конвекция в пористой среде называется *фильтрацией*. Она протекает в верхней мантии и земной коре 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 $n \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$, застойные воды – менее $n \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$.

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 часто диффузия 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 H_2O_2 , гидроксоний H_3O^+ , гидроксил OH . Возникает неравновесная обстановка с сильными окислителями и восстановителями. Для образования заметного количества продуктов радиолиза в природных условиях необходимы сотни тысяч и миллионы лет. С действием атомарного кислорода связывают гематизацию пород, окисление нефти. Метан под воздействием α -излучения полимеризуется с образованием сложных углеводородов. 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 ядер радиоактивных элементов образующиеся ядра обладают большой кинетической энергией. Пути их следования в виде тонких каналов – *треков* видны под микроскопом. Метод треков позволяет определить со-

держание урана в минералах и его пространственное распределение. Треки образуются также за счет космических лучей и 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 заиливания подвергаются разложению, на больших глубинах – обугливанию и образованию месторождений каустобиолитов: газ, нефть, битум, каменный уголь, горючие сланцы. В геологической истории фотосинтез появился при достаточном количестве кислорода в атмосфере, когда стало возможным развитие зеленых растений. Образование каустобиолитов – процесс геологически длительный и 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 перенос 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 кислотными 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, с. 67), 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 pH, 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 разных сторон выделяются *двусторонние барьеры*. На них осаждаются разнообразные 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 (дельтовых, 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.

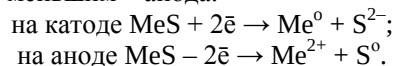
6.3.4. Кинетика и динамика физико-химической миграции

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 невыветрелые 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 очень медленная седиментация – за 1000 лет накапливается менее 3 мм осадков (А.П. Лисицин).

Динамику основных геохимических процессов исследовал В.С. Голубев (1981). Она 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).

Электрохимические 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 pH 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 выветри-

вания 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.

← **Формат:** Список

7. 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. способность мигрировать, рассеиваться или концентрироваться в определенных условиях ландшафта.

В настоящее время в геохимии известны классификации элементов В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, В.И. Вернадского, А.Н. Заварицкого, а в геохимии ландшафта А.И. Перельмана, Е.В.Склярова и др. Классификации А.Е. Ферсмана (см. рис. 10, с.79) и А.Н. Заварицкого основаны на поведении элементов в гипогенных условиях (магматических, метаморфических); В.М. Гольдшмидта и В.И. Вернадского – отражают поведение элементов в гипо- и гипергенных условиях.

По А.Н. Заварицкому, в Периодической системе 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 (*Si, Fe, Ti, Cl, Br, B, Al, Ca, Mg* и др.) всего 54 элемента. Для *халькофилов* характерно взаимодействие с серой и ее аналогами – селеном, теллуром. 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* (*C, H, O, 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 (*Co*), халькофилов и литофилов (*Fe*).

В основу геохимической классификации В.И. Вернадский положил историю поведения химического элемента в земной коре. В соответствии с этим все элементы разделены им 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 химических элементов, составленная А.И. Перельманом, соответствует их поведению в условиях зоны гипергенеза. В основу классификации положены интенсивность, контрастность, виды миграции элементов в различных геохимических обстановках, а также их свойства и кларки. Химические элементы разделены на две основные группы по форме миграции: воздушные и водные. Из активных воздушных мигрантов в основном состоят живое вещество, природные воды. Воздушные мигранты в значительной степени определяют pH 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 pH). 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 химических соединения): O, H, C, N, I	Пассивные (не образуют химических соединений): <i>Ar, He, Ne, Kr, Rn</i>
---	--

ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

К а т и о н о г е н н ы е	А н и о н о г е н н ы е
---------------------------	-------------------------

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

нет	с постоянной валентностью: Cl, Br
нет	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	нет
---	-----

Мигрируют в кислых и щелочных водах окислительной обстановки: *Hg, Ag*

нет

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:

нет

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

нет

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

Частично мигрируют в сильнокислой среде: *Al, Ti, Cr, Ce, Nd, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Gd, Dy, Tb, Fr, Tm, Ho, Eu, Lu Yb, In, Bi* Частично мигрируют в щелочной среде: *Zn, Nb, Ta, W, Hf, Te*

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.Склярков 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. Они делятся на три группы: легкие (*La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu*), промежуточные (*Gd, Tb, Dy, Ho*), тяжелые (*Er, Tm, Yb, Lu*).

Формат: Список

8. ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Среди гипогенных процессов менее других изучен магматический процесс, 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 он назвал пиролитом (пироксен-оливиновая порода). При подъеме пиролита к поверхности он 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. Возможно образование магм различного состава может быть объяснено фракционной кристаллизацией базальтовой магмы, отделением остаточных магм различных типов и ассимиляцией материала различного состава, отделением летучих веществ. Очаги гранитоидного магматизма залегают на глубине 8–25км, базальтового – 50–500км.

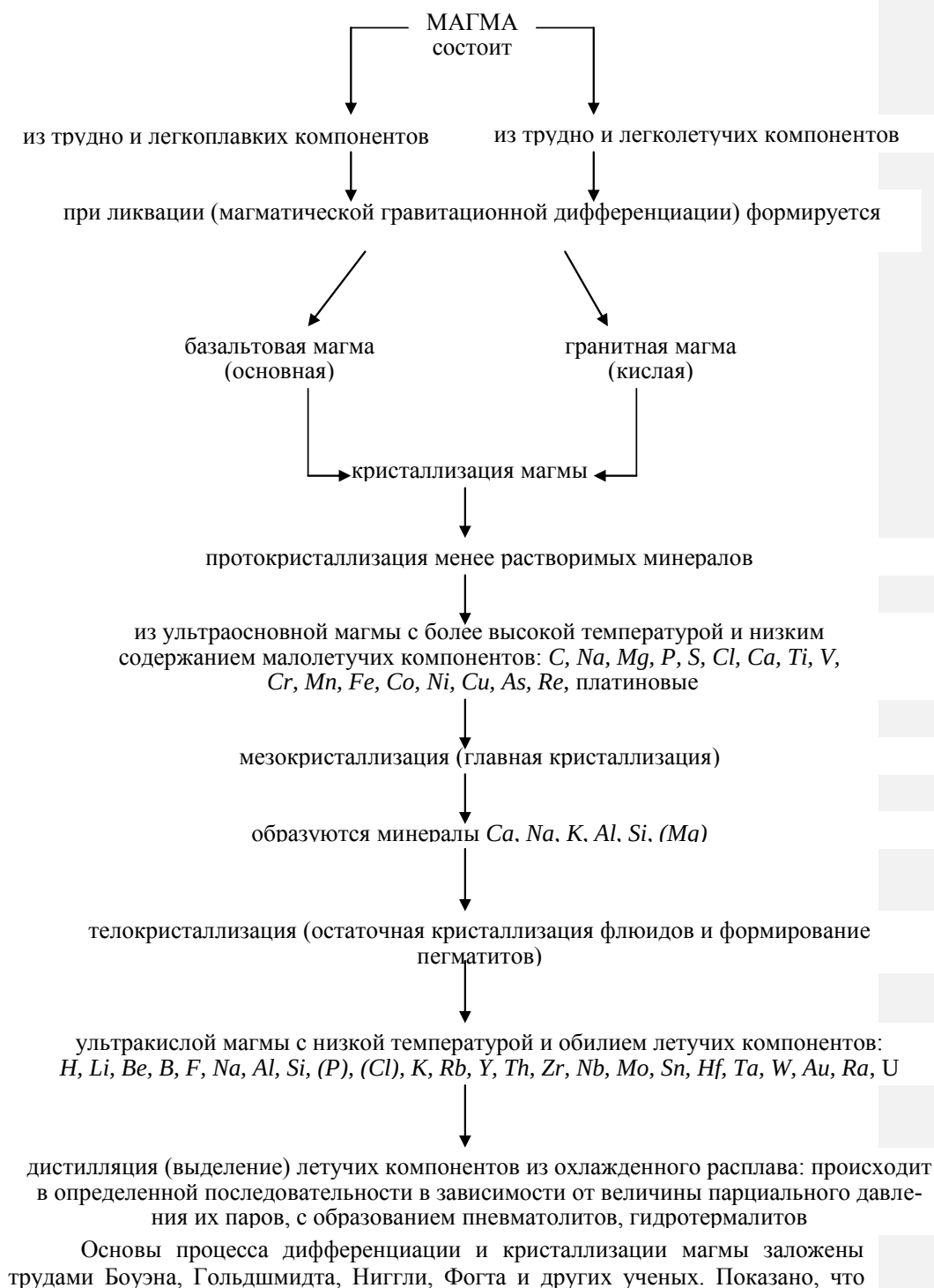
Геохимия магматического процесса тесно связана с *температурой, давлением и концентрацией раствора*. При понижении температуры происходит выделение тепла и кристаллизация магмы. Температура магмы колеблется в пределах 900 – 1200°C. Повышение давления приводит к уменьшению объема и повышению плотности 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 – отрезки 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°C; |
| В–С | – эпимагматический (800°C) – пегматитовый (700°C); |
| Д–Е–F–G | – пневматолититовый, 600 – 500°C; |
| Н–I–K | – гидротермальный, 400–50°C; |

L – гипергенный, ниже 50°C.

По обобщенным данным магматическую стадию процессов можно представить следующей схемой:



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 погон – *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: протокристаллизация, главная и остаточная кристаллизация.

Протокристаллизация – образование наиболее ранних продуктов кристаллизации из расплава, флюида или раствора. Происходит образование темных и устойчивых минералов. По 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, по А.Е.Ферсману, отвечают следующие элементы (у выделенных элементов атомные массы кратны 4): ***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 (натрия и калия) и уменьшается роль двухвалентных (магния, кальция, железа). 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 (кислород, кремний) и резко возрастает роль нечетных (алюминий, калий, натрий), усложняется структура основных породобразующих минералов. При остывании продуктов остаточного расплава образуются крупнокристаллические породы, иногда сильноминерализованные, которые называют пегматитами. Наиболее широко распространены гранитные пегматиты с температурой кристаллизации 700–850°C. В минерализованных пегматитах формируются наиболее 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.

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

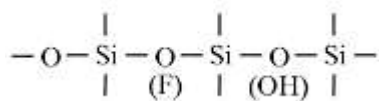
Чем больше компонентов в силикатном расплаве, тем ниже температура его остывания и меньшая вязкость, что ведет к повышению реакционной способности силикатного расплава и скорости диффузии компонентов реакции. Например, гранитный расплав застывает при температуре 1100 – 900°C, однако при высоком давлении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

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 $AlSiO_4^{1-}$, $AlSi_3O_8^{1-}$. 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: $Cs > Rb > K > Na > Li > Ba > Sr > Ca > Mg > Fe^{2+}$. По В.В. Щербине (1964), анионы изополикремниевых кислот образуют ряд с повышающейся кислотностью: $SiO_4^{4-} < Si_2O_6^{4-} < Si_3O_8^{4-} < Si_4O_{10}^{4-}$. Чем крупнее анион при одном и том же заряде, тем легче он отрывается от катиона, тем сильнее у него кислотные свойства. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит при переходе от силикатов к алюмосиликатам ($AlSiO_4^-$, $AlSi_6O_6^-$, $AlSi_5O_8^-$): $Si > B > P > Al$. 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 форме. 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 характерно 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 субтаксичных 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^{2+} , 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.

8.2. Свойства и состав магматических пород

Формат: Список

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 (дуниты 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) (рис. 10).

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).

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).

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

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	TR	HF	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	8
9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	?	Rn	?	Ra	Ac	Th	Pa	U	—	—	—	—	10

1

2

3

4

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)

Таблица 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/г							
Толеитовый	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

В складчатых областях породы протокристаллизации слагают узкие и длинные "офиолитовые пояса" – комплекс эффузивных и интрузивных пород широкого диапазона по составу в типичных проявлениях магматизма геосинклинальной стадии развития складчатых областей. Это тихоокеанский пояс (Калифорния, Япония, Австралия); Альпийский (Италия, Суматра); Урал. Они имеются в зонах спрединга срединно-океанических структур Атлантического и Индийского океанов. Офиолитовые пояса материков считаются реликтами океанической земной коры (А.И.Перельман, 1989).

	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	Th	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Er	Ra	Ac	Th	Pa	U												

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

	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	 Th	 Hf	 Ta	 W	 Re	 Os	 Ir	 Pt	 Au	 Hg	 Tl	 Pb	 Bi	 Po	 At	Rn
7	 Fr	 Ra	 Ac	 Th	 Pa	 U												

 1  2

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

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

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.

Содержание Al_2O_3 в диоритах 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 следующий: SiO_2 52 – 65%, Al_2O_3 12 – 18, содержание щелочей 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).

Средние магмы занимают небольшой объем от общего объема магмы.

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 образовались 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.

По В.В. Ляховичу, носителем и концентратором большинства редких и рудных элементов в гранитоидах является 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 (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 ряда 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 вулcano-магматические образования Беларуси позднего девона принадлежат к щелочному ряду. Преобладающими являются породы калиевой серии.

Геохимические особенности этих образований позволяют их идентифицировать как континентальную рифтогенную вулcano-магматическую формацию (Н.В. Веретенников и др.).

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

В щелочной магме содержание Na и K достигает 15% против 5 – 7% в базальтах. Количество SiO_2 понижено, могут отсутствовать кварц, полевые шпаты, основные породы нефелинового ряда. По содержанию SiO_2 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 обстановки. 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 , CO_2 , S , P и др., а также они дают большое разнообразие минералов (в Ловозерском массиве около 300). Главные минералы – нефелин, пироксен, апатит, полевые шпаты – содержат изоморфные редкие элементы (Sr , $P3Э$, Rb , Cs , Ga , Nb , Ta). Щелочные породы относятся к полигенетическим.

С 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 CO_2 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 ($CO \rightarrow CO_2$; $H_2 \rightarrow H_2O$) (Ф.А. Летников); это продукт дифференциации кимберлитовой магмы (С.М. Кравченко, И.Т. Расс); вместе с магматическими существуют и гидротермальные карбонатиты.

8.3. Процессы магматического минералообразования

Формат: Список

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 SiO_2 из расплава за счет связывания его Mg , Ca , Fe вмещающих 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 600–375 $^\circ\text{C}$) и гидротермальную ($< 375^\circ\text{C}$) 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-флогопит); апатит, а также минерализация на Tr , Nb , Ta , Zr , Ti , U в карбонатитах.

- Месторождения отдельных строительных и облицовочных материалов (туф, лабрадориты и др.).

8.4. Геохимия постмагматического процесса

Формат: Список

Постмагматический (послемагматический) процесс – образование этапов и геофаз, следующих после кристаллизации самого расплава и часто от него пространственно и хронологически обособленные (поствулканический) (Вейншенк, 1896, цит. по А.Е.Ферсману, с. 397). 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 – осаждение в результате химических реакций – преобладает.

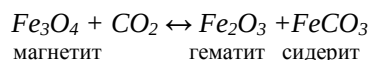
Рассмотрим более детально второй путь осаждения минералов. Химические реакции могут быть обменными и более сложными, если удаляются и выделяются продукты реакции (CO_2 и др.).

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:



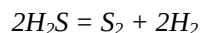
По второму варианту изменение вмещающих пород состоит в следующем. Происходят важные процессы преобразования минералов, связанные со сменой щелочного или кислотного характера среды на окислительные условия. Например, серицитизация или карбонатизация пород в результате воздействия щелочных растворов; каолинитизация, 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.

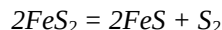
По третьему варианту состав газовой-жидких включений в минералах служит достоверным признаком для выяснения состава рудоотлагающего раствора. В процессе роста кристалла важно использовать первичные включения, которые соответствуют первоначальному раствору. Вторичные используются для заполнения трещин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

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

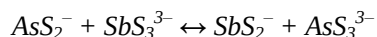
- Щелочные элементы переносятся в расплавах и растворах в виде элементарных ионов K^+ , Na^+ , Ba^{2+} и т.д. При высоких температурах может происходить возгон галогенидов $NaCl$, KCl и др.
- Галогениды могут переноситься в виде элементарных анионов (F^- , Cl^- , B^- , I^-) в растворах. Однако фтор со 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:



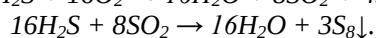
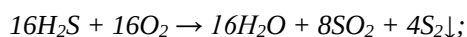
В зоне окисления ион серы переносится в форме SO_4^{2-} и при высоких температурах эта форма иона устойчива.

- Многие халькофильные элементы (Cu , Sn , As и др.) и переходные с доразрушенными 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.

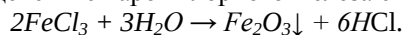
8.4.1. Вулканические возгоны

Формат: Список

Генетический тип минеральных видов при вулканических возгонах (эксгальциях) 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 или эксгальций, образуют конусы и трубы. Главную функцию здесь выполняет процесс окисления:



Происходит взаимодействие паров хлорного железа с водой:



Аналогично образуется $NaCl$, 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.

8.4.2. Пегматитовый процесс

Формат: Список

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 был разделен им на пять этапов и одиннадцать геофаз и показано его завершающее место в общем процессе эволюции магматизма:

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

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

Д–Е (600 – 500°C) – образование породы с пегматитовыми жилами, удерживает шерл, мусковит, берилл;

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

Н–И–К–Л (400 – 50°C) – гидротермальные процессы с образованием зеленых слюд (жилбертит, кукцит), 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, менее – для палеозойских и мезозойских. Известны их образования как на щитах, так и в складчатых поясах.

Главные особенности пегматитового процесса в минералообразовании сводятся к следующему (рис. 13):

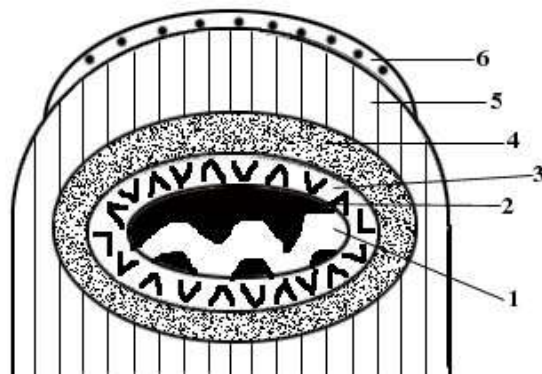


Рис. 13. Зональность замкнутого пегматитового тела (по И.Т. Бакуменко и др., 2001)
Условные обозначения: 1 – занорыш; 2 – кварцевое ядро; 3 – блоковая (полевошпатовая) зона; 4 – пегматоидная зона; 5 – графическая зона; 6 – аплитовая зона.

1. Расплав с обилием летучих компонентов менее вязкий и снижает температуру кристаллизации. Состав расплава становится *эвтектическим* (котектическим), 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)) срастаний этих минералов, которые первоначально получили название пегматит (см. рис. 13.).
2. По мере снижения температуры эвтектическая кристаллизация «графических» агрегатов сменяется образованием очень 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, иногда 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 постмагматических процессов. Если этот процесс протекает в замкнутой полости внутри гранита, то в пегматитовом теле возникает зональность как показано на рис. 13. Если 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 мелкозернистым 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-пегматиты, дунит-пегматиты, сиенит-пегматиты, пегматиты 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.

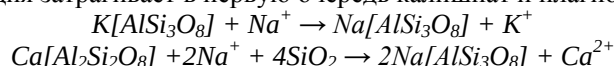
8.4.3. Пневматолитово-гидротермальные процессы

Формат: Список

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 (греч. «апо» – от (далеко от)) в результате постмагматического изменения (альбитизация) гранитов, гранитоидов под воздействием высокотемпературных щелочных растворов с летучими компонентами, отщепившихся 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 образует флюорит. Получается осветленная (альба) порода, 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 промышленные месторождения, а также пироксенол (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, может образовываться амазонит – калишпат с высоким содержанием *Rb* (до 1,89% *Rb₂O*) зеленого цвета.

Грейзенизация (от "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 уже рассмотренных магматогенных процессов можно выразить так: кристаллизация гранитов → пегматиты → апограниты → грейзены → гидротермальный процесс. Эта последовательность отвечает общему снижению температуры.

Отличие грейзенизации от альбитизации следующее:

- Часть реакции может идти под воздействием газообразных летучих компонентов (*HF*, *HCl*, *B₂O₃*), которые образуют сильноокислую среду, что приводит к растворению и выносу даже кварца: $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$.
- 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 замещается мусковитом, полевые шпаты также замещаются мусковитом. Гранит превращается в кварцево-мусковитовый агрегат, содержащий минералы, богатые 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*.

8.4.4. Контактно-метасоматические процессы

Формат: Список

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

Метасоматоз. Теория метасоматоза разработана Д.С. Коржинским. 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, Al, O, OH, F, Cl*.

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

Гидротермальный метасоматоз протекает при температуре 40 – 500°C. Он часто предваряет рудообразование. Основную роль выполняет инфильтрационный метасоматоз, захватывая толщу до 8км. Диффузионный метасоматоз действует обычно в пределах нескольких метров, чаще они 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*.

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.

Теория метасоматической зональности разработана В.А. Жариковым. 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 остаются постоянными, на границах зон происходят скачкооб-

разное 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 диффузионных 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 в 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 больше, чем одна реакция раствора с породой. Строение колонок сложное.

Фенитизация (название от местности Фен в Скандинавии, где этот процесс был изучен) – процесс метасоматического изменения 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 слюдяных минералов исходных пород альбитом, калинатровым 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 *фениты*. 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 являются продуктами в значительной степени 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: пироксвор (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 с летучими компонентами. Происходит при замещении обеих пород (*биметасоматоз* по Д.С. Коржинскому) (рис. 14).

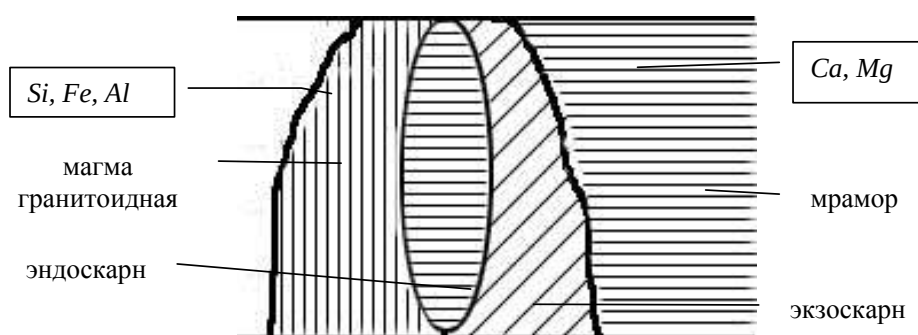


Рис. 14. Формирование скарна (Д.С.Коржинский)

Скарном называли шведские рудокобы 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 образуются скарны двух типов: магнезиальные (доломит, мрамор) и известковые (известняки):

Магнезиальные		Известковые	
Образуются минералы:	форстерит ($Mg_2[SiO_4]$), флогопит, шпинель ($MgAl_2O_4$), диопсид	Образуются кальциевые силикаты	волластонит ($Ca_3[Si_3O_9]$),
при температуре 850–650°C	$CaMg[Si_2O_6]$, энстатит, периклаз, турмалин и др.	при температуре 800–400°C	гроссулар, 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 перекристаллизуются. В скарны из гидротерм поступает шеелит $Ca[WO_4]$, 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.

8.4.5. Гидротермальные процессы

Формат: Список

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. Форма отложения минералов в виде жил.

А.И. Перельман приводит систематику современных гидротерм (табл. 10).

Таблица 10
Систематика современных гидротерм (А.И. Перельман, 1989)

Щелочно-кислотные условия	Окислительно-восстановительные условия		
	окислительные	восстановительные глеевые	восстановительные с сероводородом
Сильнокислые	I. Сильнокислые кислородные	V. Сильнокислые глеевые	IX. Сильнокислые сероводородные
Слабокислые	II. Слабокислые кислородные	VI. Слабокислые глеевые	X. Слабокислые сероводородные
Нейтральные и слабощелочные	III. Нейтральные и слабощелочные кислородные	VII. Нейтральные и слабощелочные глеевые	XI. Нейтральные и слабощелочные сероводородные сульфидные (источники Карловы Вары)
Сильнощелочные	IV. Сильнощелочные кислородные	VIII. Сильнощелочные азотные термы	XII. Сильнощелочные сероводородно-сульфидные (Тбилисские термы)

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 , Eh 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 хлоридными растворами с pH 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, B, Li, Rb, местами Sb, Hg и др. К VIII классу принадлежат азотные термы сульфатно-гидрокарбонатно-натриевого состава и обогащены SiO_2 , Ge, Be, F, W и Mo. Eh местами отрицательный (от –0,08 до –0,1 В).

Сероводородные и сульфидные гидротермы (IX–XII классы) содержат H_2S , HS^- , S^{2-} , возможны CO_2 и CH_4 . Воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые с азотом.

Отложения минералов связано 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 образование 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 делят на высокотемпературные (*гипотермальные*, 300–400°C), средне- (*мезотермальные*, 150–300°C) и низкотемпературные (*эпитермальные*, менее 150°C).

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*. Они тесно связаны пространственно и генетически с грейзенами и имеют аналогичную минерализацию: касситерит, вольфрамит, молибденит, берилл, висмутин, жильный кварц, флюорит, иногда топаз, в зальбандах жил часто мусковит, калишпат.

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 гидротермальную стадию 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 поверхность (вулканы). Участвуют ювенильные и метеорные воды. Часто образуется халцедон, имеется вольфрамит, касситерит.



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

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 – окремнение, серицитизация, березитизация;
- для средних и щелочных пород при низкой температуре – пропилитизация, лиственитизация, магнезиализация, карбонатизация, фосфатный метасоматоз, хлоритизация;
- для ультраосновных пород – серпентинизация, отальковывание, нефелинизация, алунитизация.

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

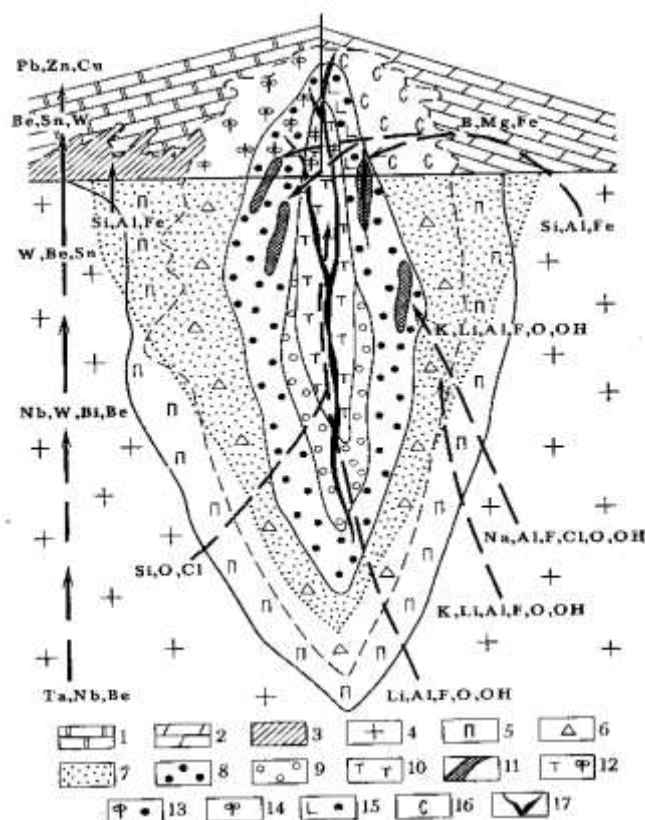


Рис. 16. Схема развития метасоматоза в системе интрузив – надинтрузивная зона в контрастных средах (по В.А. Кудряшову и др.):

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

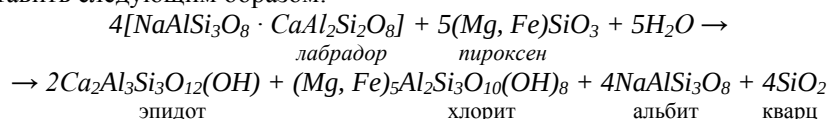
Вторичные кварциты (окремнение) образуются при взаимодействии кислых растворов богатых летучими (SO_2 , HF , HCl) с алюмосиликатными породами у поверхности с выносом щелочей и концентрацией кремнезема, глинозема и оксида титана. В порядке понижения температуры образуется корунд, андалузит, диаспор, алунит,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

Серицитизация протекает при низкой температуре с образованием мелкочешуйчатого мусковита – серицита ("серикос" – шелковистый) во вмещающих полевошпатовых породах вокруг гидротермальных жил. Частный случай пропилитизации, но в породах бедных Ca и Mg .

Березитизация или "сульфидная грейзенизация" протекает при средних температурах с преобразованием кислых пород (гранитов, гранодиоритов, гранит-порфиров, кварцевых порфиров) 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.

Пропилитизация – метасоматическое гидротермальное изменение основных и средних вулканических пород (андезиты, дациты, базальты) в зоне малых и средних глубин. Гидротермальные растворы могут быть от кислых до щелочных в областях активного вулканизма. Происходит замещение пироксена, роговой обманки, плагиоклаза, биотита и ортоклаза на хлорит, серицит, эпидот, альбит, кальцит, пирит, одуляр, цеолиты. Стеклообразная масса превращается в полевой шпат и кварц с хлоритом.

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



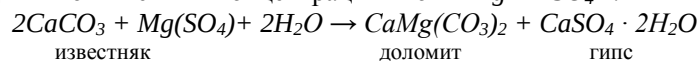
Образуются разнообразные месторождения, связанные с гидротермальным рудоотложением.

Лиственизация – процесс изменения основных и ультраосновных пород под влиянием перегретых углекислых растворов. Происходит разложение оливины, 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 CO_2 разложение идет до частичного образования пирофиллита $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. 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 с известняками и их преобразование. В результате могут протекать следующие процессы.

Доломитизация известняков происходит в результате воздействия растворов, содержащих в повышенных концентрациях ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} :



Под воздействием растворов с Fe^{2+} или Mn^{2+} процесс протекает полнее с образованием сидерита $FeCO_3$ или родохрозита $MnCO_3$. 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 сульфид-

ных месторождений, например, свинцово-цинковых руд. Они отлагаются в известняке за счет выноса части CaCO_3 .

Карбонатный метасоматоз с силикатным связывает между собой процесс скарнообразования. Например, отложение в известняке форстерита Mg_2SiO_4 , шпинели MgAl_2O_4 , гроссуляра или везувина.

Фосфатный метасоматоз при участии фтора и хлора приводит к образованию апатита в богатых известью породах.

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

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

Нефелинизация – процесс привноса натрия вызывает извлечение глинозёмов из пироксенов и амфиболов с возможным образованием нефелина.

Алунитизация протекает в условиях окисления и присутствия в воде SO_3 с образованием серной кислоты. При этом сера осуществляет алунитизацию алюмосиликатных пород с образованием алунита $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и с выносом сульфатов щелочей и SiO_2 .

В подавляющем большинстве случаев химические элементы, привносимые метасоматическими процессами – это петрогенные элементы, обладающие невысокими порядковыми номерами и атомными весами. В целом роль гидротермальной минерализации велика. Месторождения гидротермального генезиса дают до 70% мировой добычи Mo , W , 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, возникающая 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 следующие три группы гидротермально-метасоматических формаций, которые расположены 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, Zr, Hf
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
Листвениитовая	– 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 («рудонесные метасоматиты»). По Г.Л. Поспелову, гидротермальные месторождения возникают в застойных или полуста-стойных условиях. Проблема источника рудных элементов является дискуссион-ной.

Изучение элементов-примесей имеет важное практическое значение. Например, более 95% *Cu* на земле добывается из халькопирита ($CuFeS_2$), в кото-ром установлены повышенные содержания *Re, Zn, Se, Te, Ge, Au, Ni, Co, Ag, Cd, Tl, As, Sb, Pt, Pd, Rh* и других элементов. Стоимость элементов-спутников в неко-торых 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 гидротер-мальных систем. М.И. Новгородова обнаружила в золоторудных и иных место-рождениях «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 сле-дующих геохимических барьерах гидротермальных систем: окислительном, серо-водородном, глеевом, щелочном, кислом и термодинамическом.

← Формат: Список

9. ГЕОХИМИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для зоны метаморфизма характерен комплекс процессов при повышенной 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 инфильтрационный.

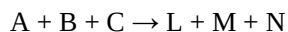
При диффузном метасоматозе поровые растворы неподвижны в случае отсутствия перепадов давления. При этом ведущим фактором метаморфического метасоматоза выступает концентрация растворенного вещества. Ионы мигрируют через неподвижные поровые растворы в направлении понижения концентрации.

Фильтрационная миграция происходит в зонах дробления, расланцевания, 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: $CO_2 \rightarrow S \rightarrow SO_3 \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow F \rightarrow Ca \rightarrow O_2 \rightarrow FeO \rightarrow P \rightarrow Ba \rightarrow Mg \rightarrow Si \rightarrow Al \rightarrow Fe_2O_3$.

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 возрастает 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.

9.1. Метаморфические процессы

Формат: Список

За основу классификации метаморфических систем следует принимать состояние системы, а не ее генезис, т.к. 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* (сложная 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°C, давление – десятков тысяч атмосфер (десятков килобар).

Общие тенденции минералообразования:

- образование плотных минералов;
- уменьшение роли воды и CO_2 в минералах с ростом 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 фации *низкой*, *средней* и *высокой* ступени метаморфизма. Их называют по характерным минералам, либо по облику пород.

При развитии регионального метаморфизма выделяют *прогрессивный метаморфизм* (с повышенными температурой и давлением) и *регрессивный* (с пониженными температурой и давлением). 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 ступень 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, брукит, 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 зону не только вмещающие толщи, но и зоны 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 преоб-

разование горных пород и минералов. Кластический 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.

9.2. Химический состав метаморфических пород

Формат: Список

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

Активизация аллохимического метаморфизма приводит к изменению первоначального химического состава породы, что связано с привносом 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°C).

Глауконитовый сланец и хлоритоидный филлит выделяются повышенным содержанием водорода. Для кварцита характерно минимальное содержание Na ,

Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg и Al; высокое содержание Al и Fe^{3+} 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, ат. %

Компоненты	Диабаз	Эссекит-роговик	Амфиболит	Эпидото-вый амфиболит	Зеленый сланец	Норит-гранулит	Эклогит	Глауко-фановый сланец	Кремнистый сланец	Кварцит	Биотито-вый гнейс	Хлорито-идный 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

9.3. Метаморфизм минералов

Формат: Список

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:

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

2. В.В. Закруткиным (1968) были изучены 400 образцов биотитов из амфиболитовой и гранулитовой фаций различных регионов Земли. Результаты 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 K , Al (VI), Ti , (Fe , Mg), но понижается количество Na , Al (IV), Fe^{3+} , (OH). При этом изменения величины некоторых элементов стабильны и могут служить критерием для определения степени метаморфизма биотита по содержанию K , Al (VI), Ti .

3. 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 носят роль компенсационного изоморфизма ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$). Изоморфизм по схеме: Si^{4+} , $Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$, $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, (K^+), 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), Fe^{3+} . 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. Приспосабливаемость 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 ими в значительно большей степени. Магнетит обладает максимальной способностью концентрировать редкие элементы с малыми и средними ионными радиусами.

Большой фактический материал по химическому составу метаморфических пород недостаточно систематизирован. Однако имеющиеся данные позволяют сделать следующий вывод: весь комплекс метаморфических процессов обуславливает дифференциацию вещества в планетарных масштабах. Доказательством

этого положения служат породы различных фаций метаморфизма, которые должны отличаться своим общим химическим составом. Например, породы гранулитовой фации в сравнении с породами метаморфизма амфиболитовой фации значительно обогащены *Al*, *Ca*, *Ti* и обеднены *K*, *Na*, *Fe*, *Si*. Изменения содержания *Mg* и *Fe* неопределенны.

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.

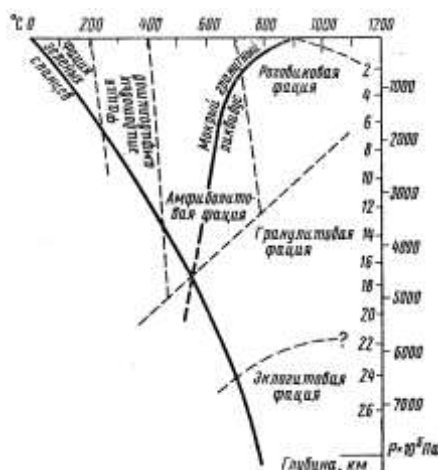


Рис. 17. Схема метаморфических фаций (по Дж. Розенквисту, 1952)

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 и палингенеза, анатексиса. Схематически это можно представить диаграммой Дж. Розенквиста (рис. 17).

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, необходимым этапом векового круговорота многих веществ в истории земной коры. С метаморфизмом связано образование многих рудных месторождений.

Формат: Список

10. 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°C и давления 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 является энергия Солнца и гравитационная энергия положения. Породы трансформируются в песок, глину, коллоиды, оксиды и гидроксиды. Здесь 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.

В.М. Гольдшмидт описал основные черты миграции главных химических элементов в земной коре в условиях гипергенеза (табл. 12). Им выделены *резюидаты, гидролизаты, оксидаты, карбонаты, эвапориты*, как результат миграции химических элементов.

По Э. Дегенсу (1967), выделяются следующие вещества в осадках и осадочных породах:

- Минералы низкотемпературного и водно-осадочного происхождения – силикаты, оксиды и гидроксиды, карбонаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты, галоиды.
- Органические компоненты – аминокислоты, углеводы и их производные, липиды, изопреноиды, стероиды, гетероциклические соединения, углеводороды, асфальты, нефть, газы.
- Осадок.
- Продукты выветривания магматических и метаморфических пород – оксиды, силикаты, карбонаты, фосфаты, сульфиды.

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 режима 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.

Таблица 12

Схема классификации миграции главных элементов литосферы
в гипергенных процессах, по В.М. Гольдшмидту

Способы миграции	Природные образования	Ведущий элемент
Элементы не участвующие или почти не участвующие в явлениях химического переноса, т.е. остающиеся на месте (резюда-ты)	Элювиальные отложения, россыпи и другие продукты, могущие быть перенесенными только механически	Si
Концентрация элементов гидролиза (гидролизаты). Выпадение элементов в результате недостаточной кислотности раствора	Образование глинистых минералов, бокситов	Al
Концентрация элементов в результате окисления (оксидаты): $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Отложения бурых железняков и марганцевых руд (пиролюзит и вад)	Fe, Mn
Осаждение элементов карбонатным ионом в виде углекислых солей (карбонаты)	Отложение известняков, доломитов, магнезитов, олигонитов	Ca, Mg
Концентрация элементов путем испарения, осаждения их растворов (эвапориты)	Испарение водных растворов в замкнутых водоемах, образование соляных месторождений	Na, Mg, K

В аридном климате миграция химических 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 легкорастворимые комплексные соединения Sc, Y, U, Th, Cu, Nb, Ta.

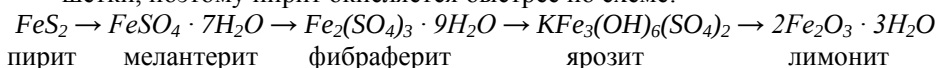
Тектонический фактор приводит к перегруппировке элементов и их соединений между платформами и геосинклиналями.

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 формации: чистых кварцевых песков и песчаников; в гумидном климате – каолинитов, в аридном – монтмориллонита; известняков, ре­же доломитов; железорудные формации представлены озерными и болотными рудами, железистыми корами выветривания; бокситов 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.

Результаты выветривания:

- Крупнозернистые породы выветриваются легче, чем мелкозернистые.
- Первичные минералы при гидролизе превращаются во вторичные (глини­стые). С одних и тех же первичных минералов могут образовываться раз­личные глинистые минералы в зависимости от природных условий: каоли­нитизация протекает при постепенном выветривании и нисходящих рас­творах; галлуазит образуется при долгом и значительном увлажнении по­род.
- Ускоряется выветривание щелочных пород.
- Скорость выветривания зависит от строения кристаллической решетки. Пирит и маркезит имеют одинаковый химический состав, но разные ре­шетки, поэтому пирит окисляется быстрее по схеме:



пирит мелантерит фибраферит ярозит лимонит

- Устойчивые к выветриванию минералы в породе (циркон, турмалин и др.) накапливаются в россыпях, образуя "тяжелые шлихи".
- Щелочные элементы мигрируют в океан. Калий сорбируется глинами.
- Нерастворимые алюмосиликаты (глинистые минералы) образуют оксиды Al, Si, O, которые либо остаются на месте, либо выносятся в океан как взвешенные частицы.

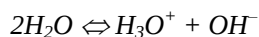
Особенности гипергенеза заключаются в соприкосновении различных гео­сфер (гидро-, лито-, био-, атмосферы), где происходит грандиозный процесс пере­группировок химических элементов, их миграция и осаждение, что приводит к образованию новых минеральных видов. Ниже рассмотрим геохимию отдельных геосфер в гипергенной зоне.

10.1. Геохимия гидросферы

Формат: Список

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. 13).

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 свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности приведены в табл. 14. Например, связанная вода более агрессивна, так как имеет рН 3,6, а окислительно-восстановительный потенциал отрицательный при повышенной плотности. 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.

Тепловое движение молекул в жидкостях имеет двоякий характер:

- колебательное движение вокруг положения равновесия;
- скачкообразный переход из одного состояния равновесия в другое; такое движение называется трансляционным и оно ослабляет структуру воды.

Ионы, которые ослабляют трансляционное движение воды, называют *стриктерами*. Это многозарядные и небольшие однозарядные ионы, т.е. с высокой ЭК (энергетической константой иона) – Mg, Ca, Ba, Na, Li, SO₄ и др. Они связывают ближние молекулы воды, раствора. Такое явление называется *положительной гидратацией*.

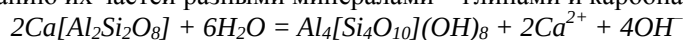
Ионы, которые усиливают трансляционное движение молекул воды называются *дестриктерами*. Это большие однозарядные ионы с малыми ЭК – K, Rb, Cs, I, Br, Cl, NO₃ и др. Они ослабляют структуру воды, вызывают *отрицательную гидратацию*.

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°, 4°, 40°, 85°, 165°, 225°, 340°, более 400°C. Граница зоны гипергенеза связана с температурой 40°, выше которой выделяется зона гидротермальных процессов. В жидком состоянии чистая вода не может быть при температуре выше 374,1°C, а сильно минерализованная – выше 450°C. При температуре выше 450°C вода переходит в газовое состояние, однако при высоком давлении водяной пар ведет себя как жидкая вода, а молекула ее ассоциирована. Такие газowo-жидкие растворы относят к флюидам.

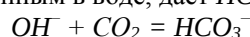
Рыхлосвязанная вода в порах горных пород называется *поровым раствором*. При тектонических движениях поровые воды отжимаются из пород или втягиваются в породу. С этим явлением связано формирование химического состава подземных вод, рудообразования, нефте- и газообразования.

С *разложением и синтезом воды* связаны преобразования пород и минералов. При фотосинтезе H_2O разлагается, водород входит в состав живого вещества, а кислород выделяется в атмосферу.

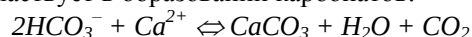
Взаимодействие воды с горными породами приводит к разложению ее молекул и связыванию их частей разными минералами – глинами и карбонатами:



Гидроксил с CO_2 , растворенным в воде, дает HCO_3^- :



Гидрокарбонат участвует в образовании карбонатов:



Таким образом, глины поглощают водород, а карбонаты – кислород. При образовании глин разлагается и связывается не менее 15–20 % H_2O от массы глин.

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 $[Fe(OH)]^{2+}$, $6 \cdot 10^6$ ионов $[Fe(OH)_2]^+$ и $9 \cdot 10^6$ ионов $[Fe(OH)_3]^+$.

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, чем запасов нефти и более 2,5 раз запасов торфа. Органические соединения представлены органическими кислотами, фенолами, углеводородами, битумами. Они образуют с металлами органоминеральные соединения (хелаты) и мигрируют вместе с ними, например, золото.

Таким образом, минерализация воды, химический состав, температура, давление, pH, Eh, органическое вещество, диэлектрическая проницаемость и другие свойства воды – мощные геохимические факторы, через которые проявляется геохимия гидросферы, влияющая на формирование месторождений.

Таблица 13

Аномальные физические свойства жидкой воды (по Свердрупу и др.)

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 солености; для чистой воды +4°C	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	Медленная потеря влаги различными материалами
<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

Таблица 14

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 (Еh), 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_2O , Дж/моль	$-237,35 \cdot 10^3$	$-157,84 \cdot 10^3$
OH^- , Дж/(г · ион)	$-157,40 \cdot 10^3$	$-25,54 \cdot 10^3$
Плотность, г/см ³	1,0	1,4
Относительная диэлектрическая проницаемость при 25°С	78,54	–20

10.1.1. Перенос вещества водой

Формат: Список

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 щелочно-земельных 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 278,11кг, континентального льда 4,5кг, пресной воды 0,1кг, водяных паров 0,003кг.

По химической природе морская вода противоположна речной: в морской воде – $Na > Mg > Ca$ и $Cl > SO_4 > CO_3$; в речной – $Ca > Na > Mg$ и $CO_3 > SO_4 > Cl$. Хлориды морской воды являются конденсатами вулканической деятельности

за все время существования Земли. Изотопный состав океанической воды следующий: $H^1_2O^{16} - 99,4\%$; $H^1_2O^{18} - 0,2\%$; $H^2_2O^{18} - n \cdot 10^{-9}\%$.

Существуют значительные отличия отношений распространенности между отдельными элементами, сходными по своей геохимической природе. Например, соотношение $Na : K$ в литосфере 1,09, в океане 28; $Sr : Ba$ соответственно 1,8 и 266; $Cl : Br - 81(110)$ и 292; $Ni : Co - 3,5$ и 20; $Th : U - 3,4$ и 0,017; $Mo : W - 0,8$ 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.

Таблица 15

Коэффициенты концентрации химических элементов в океанической и речной воде (А.П. Виноградов, 1967)

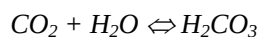
Элемент	Коэффициент концентрации в морской воде	Элемент	Коэффициент концентрации в речной воде
<i>Cl</i>	2969	<i>U</i>	3,0
<i>Na</i>	2301	<i>Ag</i>	1,5
<i>Mg</i>	393	<i>Be</i>	560
<i>K</i>	260	<i>Fe</i>	67
<i>B</i>	230	<i>Zr</i>	52
<i>S</i>	223	<i>Cr</i>	50
<i>Li</i>	150	<i>Pb</i>	30
<i>Rb</i>	100	<i>Al</i>	5
<i>Sr</i>	80	<i>Ti</i>	5
<i>Ca</i>	31	<i>Mn</i>	5
<i>V</i>	30	<i>Ni</i>	2,5
<i>F</i>	26	<i>Si</i>	2
<i>I</i>	25	<i>Co</i>	2
<i>Mo</i>	21	<i>Zn</i>	2
<i>P</i>	7	<i>Th</i>	2
<i>Cs</i>	3,7	<i>Cu</i>	1,7
<i>Br</i>	3,3		

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-} , BO_3^{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. 15 показывают, что морские воды больше концентрируют химические элементы, чем речные.

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 $4,32 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$, что в 3,15 раза превышает весь объем воды в океане ($1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$). Пресные воды растворяют в себе больше газов, чем соленые воды океана. Чем больше атомный вес газа, тем больше его растворимость, поэтому для тяжелых инертных газов океаническая вода служит природным концентратором. С повышением температуры и солености 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 К, Са, Mg содержатся около 10^7 лет, Мп – 1400 лет. Наиболее короткое время пребывания имеют Si и Al. Часть кремния захватывается организмами, алюминий осаждается из раствора. Искусственные радионуклиды 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.

Таблица 16

Химический состав материковых вод, масс. %, по Ф. Кларку
(цит. по Г.В. Войткевич, В.В. Закруткин, 1976)

Основные ионы	Северная Америка	Южная Америка	Европа	Азия	Африка	Мировое среднее
CO_3^{2-}	33,4	32,5	40,0	36,6	32,8	35,2
SO_4^{2-}	15,3	8,0	12,0	13,0	8,7	12,2
Cl^-	7,4	5,8	3,4	5,3	5,7	5,7
SiO_2	8,6	18,9	8,7	9,5	17,9	11,7
NO_3^-	1,2	0,6	0,9	1,0	0,6	0,9
Ca^{2+}	19,4	18,9	23,2	21,2	19,0	20,4
Mg^{2+}	4,9	2,6	2,4	3,4	2,7	3,4
Na^+	7,5	5,0	4,3	6,0	4,9	5,8
K^+	1,8	2,0	2,8	2,0	2,4	2,1
$(Fe, Al)_2O_3$	0,7	5,7	2,4	2,0	5,5	2,7

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-кальцевый*. Закономерности соотношений химических элементов по материкам близкие. Выделяются Южная Америка и Африка повышенным содержанием в водах SiO_2 за счет вод зоны экваториальных и тропических лесов (табл. 16).

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 км^3 воды и 1750 м^3 тающей ледниковой воды. Производится ежегодно большая геохимическая работа по растворению, переносу и осаждению минеральных и органических компонентов. Океаны являются основной зоной формирования осадочных отложений.

10.1.2. Интенсивность водной миграции и концентрации элементов

Формат: Список

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. 17) 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:

$$\text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{S}$$

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 мигрируют и имеют величину K_x меньше единицы.

Таблица 17
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
<i>Si</i>	32,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,08
<i>Ca</i>	1,60	$7 \cdot 10^{-2}$	8,7
<i>Zn</i>	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10
<i>Mo</i>	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	8
<i>Cu</i>	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,26

Для материковых кислородных вод с активной циркуляцией А.И. Перельман рассчитал ряды миграции элементов по величине K_x (табл. 18) и объединил их в четыре группы.

Таблица 18
Ряды миграции элементов в зоне гипергенеза (А.И. Перельман, 1989)

Интенсивность миграции	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная	$n \cdot 10 - n \cdot 100$	<i>S, Cl, B, Br, I</i>
Сильная	$N - n \cdot 10$	<i>Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se, Au</i>
Средняя	$0, n - n$	<i>Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra</i>
Слабая и очень слабая	$0, 0n$ и меньше	<i>Al, Fe, Ti, Zr, Th</i>

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. 19).

Для многих систем K_x пропорционален интенсивности миграции P_x :

$$P_x = m_x \cdot Q / n_x \cdot M$$

где m_x – среднее содержание элемента в речной воде, мг/л;

n_x – среднее содержание элемента в породе, мг/кг;

M – масса пород, мг/кг;

Q – среднегодовой расход воды, кг.

При сравнении водной миграции двух элементов (x, y) коэффициенты их водной миграции (K_x, K_y) относятся как интенсивности их миграции (P_x, P_y):

$$\frac{P_x}{P_y} = \frac{K_x}{K_y}$$

Коэффициент водной миграции можно использовать для расчета накопления или рассеяния элемента во времени.

Таблица 19

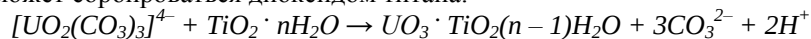
Интенсивность концентрации и рассеяния элементов в океанических водах
(А.И. Перельман, Е.Н. Борисенко, 1989)

Интенсивность концентрации и рассеяния	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная концентрация	700 – 1000000	<i>Cl, Br</i>
Сильная концентрация	20 – 700	<i>S</i>
Средняя концентрация	1 – 20	<i>Na, Mg, I, B</i>
Слабое рассеяние	0,05 – 1,0	<i>Co, K, Sr, Li, Ag, Mo</i>
Сильное рассеяние	0,001 – 0,05	<i>As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi</i>

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 дает океан (200 тыс. т) и 40 тыс. т брома. Йод извлекают из морских водорослей.

Основным технологическим приемом по извлечению элементов из морской воды является *сорбция*. В настоящее время разрабатываются крупномасштабные технологии по сорбции элементов из воды. Подбираются соответствующие сорбенты для каждого элемента. Поэтому необходима информация о формах нахождения их в морской воде. Например, 85 % Cr^{3+} встречается в воде в виде комплекса $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$, 15 % – в виде CrO_4^{2-} , а Cr^{6+} на 98 % представлен CrO_4^{2-} . Уран находится в виде сложного уранил-карбонатного иона $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, который может сорбироваться диоксидом титана:



Сорбированный уран смывается кислотой с получением раствора, пригодного для гидрометаллургической переработки, а сорбент готов к дальнейшему использованию.

Следует всегда иметь в виду, что вмешательство в океан приводит к нарушению экологического равновесия, условий жизни. Разрабатываемые технологии должны быть безопасны для водной системы.

10.2. Геохимия осадкообразования

Формат: Список

Осадочные породы образуются в результате взаимодействия литосферы, атмосферы и живого вещества. Геохимия процесса осадкообразования представлена различными реакциями в присутствии воды. В формировании осадков участвуют гипергенные процессы: выветривание, эрозия, седиментация, механогенез, биогенез. По А.Б. Ронову (1972), главные процессы в зоне гипергенеза – это гидролиз, кластогенез, окисление, восстановление, растворение, хемо- и биоосаждение из растворов, комплексобразование и сорбция (конденсация) вещества.

Механогенез, или механические процессы делятся на следующие виды:

- кластогенез (образование элювия);
- гранулометрическую дифференциацию – природное разделение частиц по крупности в водной или воздушной среде, например, разделение пелитовой и алевритовой фракции при образовании флиша;
- гравитационную дифференциацию деления частиц по весу с образованием россыпей;
- природную флотацию – всплывание частиц более тяжелых, чем жидкость, с помощью пузырьков воздуха и других природных "флотореагентов", например, перемещение мелкого золота;
- смешивание – процесс, протекающий с помощью перемещающихся и тающих ледников.

Сочетание физических и химических процессов создают контрастные по геохимическому составу породы: кварцевые песчаники, бокисты, железные руды.

Продукты выветривания на материках под воздействием эрозии и механогенеза переносятся в водоемы с последующей дифференциацией материала. Механическим путем отлагаются галечники, гравий, песок, часть глин. 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 природных водах, в которых происходит осадкообразование, значения pH и Eh колеблются в определенных пределах. Морская вода представляет собой слабоокислительную среду: Eh у поверхности от 0,2 до 0,4 В, на дне от 0,1 до 0,3 В; pH 8,2 у поверхности и 7,8 на дне. В замкнутых водоемах, при ограниченной циркуляции воды, у поверхности pH 8, на дне – 7,0; Eh у поверхности +0,1, на дне – до минус 0,3 В. Концентрация сероводорода создает восстановительные условия с отрицательной величиной Eh.

В.М. Гольдшмидт (1933) обобщил материал и установил следующую последовательность выпадения химических элементов в осадок, впоследствии дополненную:

1. Резидюаты – химические элементы, остающиеся преимущественно на месте в форме кварца, кремниевой кислоты и элювиальных россыпей.

2. Гидролизаты – осадки, образовавшиеся из легко гидролизующихся соединений (*Al, Ti, Zr, Ga, Be*) с образованием гидроксидной формы: бокситы (бемит, диаспор, гидраргиллит); гидроксид титана при потере воды переходит в анатаз и брукит; цирконий, образующий бадделейт; гидролиз алюмосиликатов дает каолинит и сходные с ним минералы.
3. Оксидаты – осадки, образовавшиеся при окислении низковалентных соединений: Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.
4. Фосфориты и глаукониты.
5. Карбонаты $CaCO_3$ и $MgCO_3$, образующиеся из растворов при их нейтрализации и ошелачивании.
6. Сульфаты (целестин, гипс)
7. Эвапориты – осадки, образующиеся при выпадении в осадок *Na, K, Mg* путем испарения раствора.

Изменив и дополнив схему В.М. Гольдшмидта, К. Ранкама и Т.Сахама (1950) предложили следующую классификацию осадков:

1. Остаточные продукты – галечник, гравий, песок.
2. Гидролизаты.
3. Оксидаты.
4. Редусаты – осадки, образованные в восстановительных условиях (сульфиды и др.).
5. Продукты осаждения – осадки отложенные в результате превышения произведения растворимости.
6. Эвапориты.
7. Биолиты – органогенные осадки.

Конечный химический продукт осаждения может встречаться в смеси с любым количеством обломочного материала. Осадки морского происхождения В.С. Крамбейн и Р.М. Гаррелс (1952, 1960) подразделили на три больших класса:

- осадки морских бассейнов со свободной циркуляцией воды;
- осадки замкнутых бассейнов в условиях гумидного климата;
- осадки замкнутых бассейнов в условиях аридного климата.

Поведение присутствующих в воде ионов в зависимости от изменения pH и Eh они подразделяют на четыре группы:

1. Соединения, поведение которых не зависит от величин pH и Eh (*Na, K, Ca, Mg, Cl, Br, I*).
2. Соединения, поведение которых зависит от величин pH (CO_3 , PO_4).
3. Соединения, поведение которых зависит от величин Eh (*Fe, Mn*).
4. Соединения, поведение которых зависит от величин pH и Eh (S^{2-} , SO_4).

Б.С. Крамбейн и Р.М. Гаррелс предложили геохимическую классификацию конечных осадочных химических отложений, которая учитывает влияние pH и Eh на поведение ионов в морской воде (рис. 18).

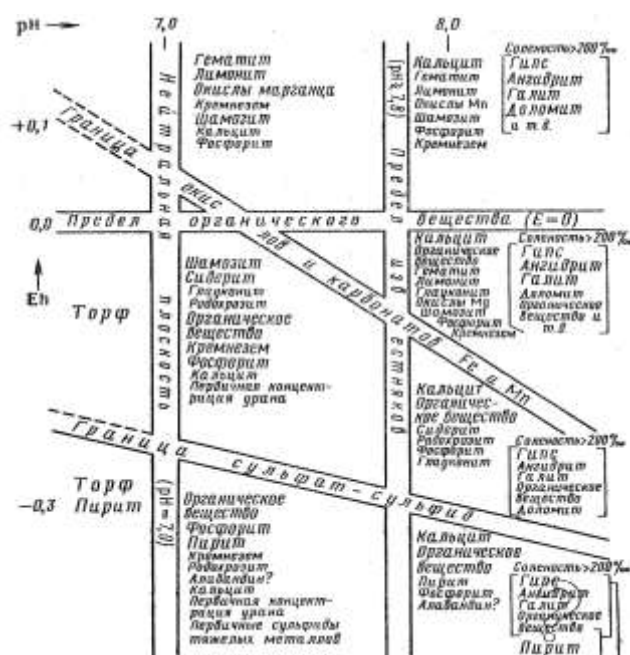


Рис. 18. Конечные ассоциации химических осадков и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH. Ассоциации в прямых скобках относятся к растворам повышенной солёности. Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа (по В. Крамбеину и Р. Гаррелсу, 1952)

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 средой и восстановительными условиями ниже нуля, в которых отлагается торф и другие органические образования, пирит; в полях с pH 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.

В щелочной среде (pH 8,0 и более) ведущими минералами при осаждении выступают карбонаты при разных окислительно-восстановительных условиях. Если солёность 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. В водоемах протекает трудно разделимое химико-биологическое осаждение веществ.

10.2.1. Геохимия океанического осадкообразования

Формат: Список

Коллоиды речных вод в океане разрушаются морской водой, которая функционирует как электролит. Происходит их коагуляция, слипающиеся частицы опускаются на дно и дают начало морским химическим осадкам в шельфовой зоне. Из-за различной их устойчивости к разрушению они образуют зоны отложений в последовательности, указанной на рис. 19.

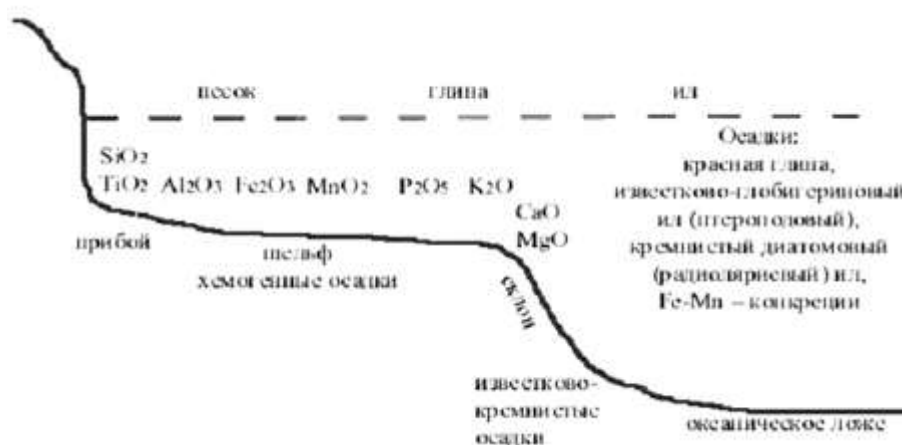


Рис. 19. Образование осадков на дне водоемов (Н.К.Чертко)

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 *железо-марганцевые конкреции*. В толще океанической коры (придонная часть) формируется местами сульфидная минерализация. В местах выхода горячих источников (250 – 350°C) встречаются гидротермальные сульфидные постройки, которые содержат $Zn - 0,2 - 50\%$, $Fe - 31$, $Cu - 0,2-20\%$, а также высокое содержание $Ag, Au, Tl, Cd, Hg, Ni, Sn, W, U, V$.

В железо-марганцевых конкрециях содержание марганца достигает до 50,3%, $Ni - 2,78$, $Cu - 1,90$, $Co - 2,53\%$, встречаются практически все элементы (табл. 20).

Глубже 200 м начинается зона глубоководных (пелагических) осадков.

Синий ил встречается на глубине 200 – 3000м, ближе к континенту или на дне замкнутых водоемов. Синий цвет обусловлен примесью органического вещества и тонкораспыленных частиц сульфида железа. В него входят раковины фораминифер, примесь диатомового кремния и сероводорода, который осаждает ме-

таллы в виде сульфидов. Химический состав его близок к составу зеленого ила. Химические элементы образуют следующий ряд (среднее содержание в процентах): SiO_2 – 57,08; Al_2O_3 – 17,22; Fe_2O_3 – 5,07; FeO – 2,30; K_2O – 2,25; MgO – 2,17; CaO – 2,04; TiO_2 – 1,27; Na_2O – 1,05; P_2O_5 – 0,21; MnO – 0,12.

Зеленый ил и пески откладываются на глубинах около 1000м. Цвет их обусловлен преобладанием в иле зерен глауконита и остатков диатомовых водорослей.

Таблица 20

Химический состав конкреций Мирового океана (Г.Н. Батурин, 2002)

Элемент	Пределы колебаний	Среднее содержание по океанам, %				
		Тихий	Индийский	Атлантический	моря	глубоководные осадки
<i>Mn</i>	0,04 – 50,3	21,6	15,25	13,25	5,3	0,3
<i>Fe</i>	0,3 – 50,0	10,4	14,2	17,0	19,1	3,8
<i>Ni</i>	0,08 – 2,48	0,9	0,43	0,32	0,015	0,010
<i>Cu</i>	0,003 – 1,90	0,6	0,25	0,13	0,003	0,024
<i>Co</i>	0,001 – 2,53	0,26	0,21	0,27	0,01	0,006
<i>Zn</i>	0,01 – 9,0	0,11	0,149	0,123	0,01	0,013
<i>Pb</i>	0,01 – 7,5	0,074	0,1	0,14	0,003	0,004
<i>Mo</i>	0,0007 – 0,22	0,04	0,03	0,037	0,01	0,001
<i>V</i>	0,001 – 0,5	0,05	0,049	0,06	0,035	0,01
<i>Ti</i>	0,01 – 8,90	0,73	0,62	0,42	0,23	0,26

Красные глины покрывают дно океана на глубинах 4000 – 5000м. По химическому составу они близки к зеленому и синему илу. Встречаются конкреции марганца и минералы группы цеолитов. В них может быть примесь карбоната кальция в виде обломков раковин морских организмов, редко – кости отмерших животных. Содержание железа может достигать 13,0%, марганца 4,13%, т.е. больше, чем в изверженных породах.

Среди глубоководных осадков (ила) преобладают отложения органического генезиса: остатки планктона, морской флоры и фауны. Осадки этого типа представлены глобигериновым, птероподовым и коралловым илами, и кремнистые – радиоляриевыми и диатомовыми илами.

Глобигериновый ил развит в морских бассейнах на месте встречи теплых и холодных течений. По химическому составу он близок к составу красных илов с повышенным содержанием карбонатов кальция и магния ($CaCO_3 + MgCO_3$ – 56,59-80,23%). Птероподовый ил встречается на глубине менее 3000 м.

Коралловые илы присутствуют на дне океанов вокруг атоллов или изолированных островов, которые окружены коралловыми рифами.

Радиоляриевый ил представляет собой красную глину и встречается в наиболее глубоких местах Индийского и Тихого океанов. В химическом составе преобладает кремний (SiO_2 – 52,86%), алюминий (Al_2O_3 – 22,28), железо (Fe_2O_3 –

7,50), меньше магния ($MgO - 3,34$), кальция ($CaO - 1,85$), натрия ($Na_2O - 1,08$), калия ($K_2O - 0,39\%$).

Диатомовый ил формируется из отмерших диатомей – разновидности фитопланктона с кремнистыми раковинами. Они распространены в полярных акваториях в водах с пониженной температурой и соленостью. В химическом составе ила преобладает SiO_2 (69,72%), $CaCO_3$ (19,29), меньше $MgCO_3$ (1,13), Al_2O_3 (0,55), Fe_2O_3 (0,29), $Ca_3P_2O_3$ (0,41), $CaSO_4$ (0,29%).

Общая история возникновения и последующих изменений гумидных осадочных пород представлена Н.М. Страховым в виде следующей схемы:

Стадия седиментогенеза	Этап 1	Мобилизация веществ в коре выветривания
	Этап 2	Перенос веществ и осадкообразование на водосборных площадях
	Этап 3	Осадкообразование в конечных водоемах стока
Стадия диагенеза	Этап 1	Окислительное минералообразование в группе малоустойчивых компонентов осадка
	Этап 2	Восстановительное минералообразование в той же группе
	Этап 3	Перераспределение аутигенных минералов и возникновение стяжений; локальное уплотнение осадков
Стадия катагенеза		Региональная литификация пород под действием усиливающегося давления; частичное преобразование устойчивых компонентов породы.
Стадия протометаморфизма		Глубокое минералогическое преобразование вещества осадочных пород, их структуры и текстуры под влиянием главным образом температуры

Океанические илы занимают более половины поверхности Земли. Основная часть их представлена тонкодисперсными минералами. В пелагических осадках концентрируется $Mn, Ni, Cu, Co, Pb, Mo, Yb, Y, La, Sc, B$ 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.

10.2.2. Геохимия континентального и морского осадкообразования

Под воздействием экзогенных процессов образуются продукты выветривания на континенте и осадки морей и океанов. Они могут быть исходным веществом для формирования месторождений полезных ископаемых осадочного происхождения при наличии соответствующих геохимических барьеров. Рассмотрим ниже их геохимию.

Отформатировано: Шрифт: курсив

Отформатировано: Отступ: Слева: 0 см, Выступ: 0,76 см

Формат: Список

Отформатировано: По ширине

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, участвуют в формировании коры выветривания.

Состав кор 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: сверху залегают нерастворимые минералы – конечные продукты разложения породы (каолинит, хлорит, тальк), глубже – гидрослюда, серицит, бастит, ниже – неизмененные минералы первичных пород. Исследователи отмечают четыре эпохи мощного развития кор выветривания: послепалеозойская, докембрийская, мезозойская, верхнетретичная. 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.

Кварц в коре выветривания остается нерастворимым, образуя пески и песчаники, с постепенным переходом от мелко- и тонкозернистых песков к глинам через алевролиты (размер частиц 0,1 – 0,01 мм). Аморфный кремнезем слабо растворим. Количество истиннорастворенной кремнекислоты в водах Черного моря составляет 70%, коллоидной 18% и планктон-детритной 12%. Соленость морской воды и щелочность раствора способствуют повышению степени ионной диссоциации H_4SiO_4 . Считается, что эта кремнекислота образуется за счет гидролиза силикатов. Кремний не образует химических соединений с органическими кислотами почв. В результате цементации выпадающими из раствора CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пески превращаются в песчаники. Согласно А.Д. Архангельскому, массовое отложение кремнезема происходило в те геологические эпохи, когда была максимальная пенеппенизация суши в умеренных климатических условиях.

С кремнеземом может накапливаться органическое вещество и при последующем метаморфизме образуются углисто-кремнистые или графитисто-кремнистые сланцы. Процессам эпигенеза, метасоматоза и метаморфизма песчаники подвергаются слабо. Изменяется цемент песчаника. Глинистый цемент может превратиться в смесь хлорита и серицита, а глинисто-известковый – в смесь хлорита и эпидота. Под действием щелочных растворов песчаники могут подвергаться процессам серицитизации и альбитизации.

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 бокситов. При соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ больше 1 образуются ферралитные породы – основа для формирования латеритов.

Для образования бокситов из глинозема необходимо удалять SiO_2 . Разделение Al и Si протекает при pH 9 – 10. Латериты образуются преимущественно за счет основных и базальтоидных пород, содержащих Al_2O_3 . Высокое содержание SiO_2 в гранитах препятствует образованию свободного $\text{Al}(\text{OH})_3$. Для латеритного выветривания и образования бокситов необходим климат с влажным периодом в течение года. В это время происходит вынос продуктов выветривания: бикарбо-

натов, оснований, растворимых щелочных силикатов и некоторой части щелочных алюмосиликатов.

Платформенные бокситы, по Л.Б. Рухину, связаны с континентальными отложениями и преобладанием $Al(OH)_3$. Бокситы в морях образуются в прибрежно-морских условиях и приурочены к карбонатным толщам в форме AlO_2H . В условиях диагенеза при образовании бокситов выносятся SiO_2 , перераспределяются и переотлагаются гидроксиды Al , Fe^{3+} , Ti , Zr , Ga , Be , V , Cr и др. При окислении органического вещества и восстановлении железа образуется шамозит, в ряде случаев сидерит. Бокситы по химическому составу изменчивы. Содержание главных элементов 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 $\gamma-Al(OH)_3$ или гидрагиллит, триклинный байерит $\alpha-Al(OH)_3$, моноклинный тучанит $2Al(OH)_3 \cdot H_2O$, ромбический диаспор $\alpha-AlO_2H$ и его диморфная ромбическая разность $\gamma-AlO_2H$.

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. Наиболее распространенные оксидаты представлены осадочными рудами железа и марганца. Для их отложения в континентальных условиях наиболее благоприятный 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 pH менее 5,5 ион Fe^{3+} легко переходит в комплексный анион, щелочные соли которого достаточно хорошо растворимы. Железо-органические комплексы окисляются и образуют рыжие пленки гидроксида железа на поверхности минералов.

В зависимости от окислительно-восстановительной обстановки Л.В. Пустовалов выделил следующие морские геохимические фации для железа:

- окислительная при избытке O_2 ;
- глауконитовая при некотором избытке O_2 ;
- шамозитовая при недостатке O_2 и CO_2 ;
- сидеритовая в присутствии CO_2 ;
- сероводородная с главным реагентом H_2S .

Н.М. Страхов железорудные месторождения прибрежных частей моря делит на группы:

- приморские сидериты;
- лагунные гидрогетиты;
- гематито-шамозито-сидеритовые руды верхней части шельфа;
- сидериты нижней части шельфа;
- пиритовые руды зоны сероводородного заражения.

Главная масса рудного железа земной коры экзогенного генезиса, куда может входить гипогенное железо в результате эрозии пород. Природные гидроксиды железа осадочных месторождений следующие: гетит $\alpha-FeO(OH)$ ромбической

литературе приводят химические формулы, отличающиеся между собой, однако основа их везде одинакова: Si , Al , O , OH .

Выделяют следующие характерные группы глинистых минералов:

- монтмориллонитовая (сметиты);
- каолининовая (кандиты);
- гидрослюды;
- вермикулиты;
- хлориты;
- аллофаны и аллофаноиды;
- сепиолит и палыгорскит;
- смешанно-слоистая.

К монтмориллонитовой группе относятся минералы: монтмориллонит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$; нонтронит $(Fe,Al)_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ – железистая разновидность монтмориллонита; бейделлит – обогащен алюминием; сапонит, волконскоит, соконит и гекторит – соответственно разновидности магниевая, хромовая, цинковая и литиевая. Соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ от 0,4 до 2,0.

Для образования монтмориллонита наиболее подходит 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 гидрослюды, преобладают вулканический пепел, карбонатные, основные и ультраосновные породы. С монтмориллонитом ассоциируют гидрослюды, галлуазит, опал, палыгорскит, хлориты, карбонаты.

Волконскоит образуется в условиях восстановительной среды, теплого и влажного климата. Встречается в верхнепермских песчаниках красноцветной толщи Предуралья.

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 100г фракции менее 0,001мм. С органическим веществом образуются водопрочные агрегаты. Минералы группы монтмориллонита часто образуют смешанно-слоистые минералы с гидрослюдой, хлоритом и другими глинистыми минералами.

К каолининовой группе минералов принадлежит каолинит $Al[Si_2O_5](OH)_4$, галлуазит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4 \cdot 2H_2O$, диккит, накрит. Соотношение $SiO_2:Al_2O_3 = 2$. 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 100г фракции менее 0,001мм. Он не обладает внутренним кристаллическим набуханием, поэтому сорбирует очень мало элементов. Галлуазит формируется при быстром выветривании, иногда в присутствии нейтрализующихся сульфатных растворов. Возможно образование галлуазита при разложении плагиоклазов, амфиболов и хлоритов. Емкость поглощения 40–60 мэкв на 100 г фракции 0,001 мм.

Гидрослюда представлены гидромусковитом (иллит) $KAl_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, гидробиотитом $K(Mg, Fe)_3[(Al, Si)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, глауконитом, гидрофлогопитом, браммалитом (натриевая разновидность иллита), ледикитом (аналог иллита). Отношение $SiO_2:R_2O_3 = 2,5-3,0$. 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 гидроксильных. При биохимическом разрушении гидрослюд образуются аморфные кремниевая кислота и полугидрат оксидов, 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.

Гидрослюда 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 находится 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 кремниевой кислоты и гидроксида алюминия, образовавшихся при разрушении первичных и вторичных минералов или из золы растительных остатков. Общий вид формулы $Al_2O_3SiO_2 \cdot nH_2O$. 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 галлаузиту. Известны лишь в докайнозойских породах.

Сепиолит ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) является магнезиальным алюмосиликатом, а *палыгорскит* ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$) – алюминий-магнезиальным 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 вермикулита. 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.

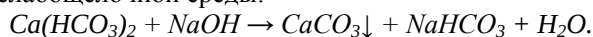
Геохимия фосфатных пород. Для фосфоритов характерна периодичность в накоплении, фосфаты встречаются в отложениях почти всех геологических периодов от протерозоя до плейстоцена с отдельными эпохами максимального накопления. Размеры месторождений увеличиваются от более древних к более молодым отложениям.

Платформенные пластовые фосфориты залегают в глинисто-песчаных, реже карбонатных породах. В них часто встречается глауконит. Фосфатизация наступает после трансгрессии моря.

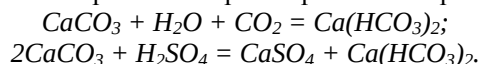
Морские фосфориты чаще залегают в кремнисто-карбонатных породах без глауконита. Залегание пластовое с более высоким содержанием фосфора. Иногда наблюдается замещение фосфоритом вмещающих известняков. Этому способствует CO_2 , который выделяется из воды. С фосфоритами, образовавшимися в присутствии органического вещества в слабо восстановительной среде, образуется сидерит, который цементируется фосфатом кальция. Доломит и железисто-кремнистый цемент характерны для древних фосфоритов. В более молодых отложениях встречаются кальцит и коллоидные разновидности SiO_2 .

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 ряд других элементов (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:

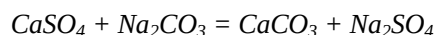


Общее количество CaCO_3 перемещаемого с континентов в моря и океаны достигает почти 560 млн. т в год. Ориентировочное содержание CO_2 в современной атмосфере, гидросфере и биосфере составляет $15 \cdot 10^{14}$ т, в осадочных породах погребено в 600 раз больше ($920 \cdot 10^{14}$ т).

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. По классификации С.С. Виноградова, различают

известняки, образовавшиеся в условиях батимальной зоны (более 200м), преимущественно органогенного известкового ила; в пределах мелкого моря (неритовая зона, менее 200м) – самые мощные толщи известняков химического происхождения на континенте – в озерах и болотах разного генезиса.

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.

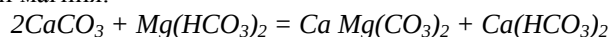
При сносе материала с платформ образуются достаточно чистые известняки. Моря загрязняются обломочным материалом и глинами, образуются кремнистые и глинистые известняки, мергель.

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.

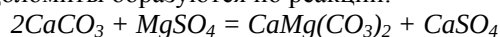
Н.М. Страхов отмечал, что в современных морских осадках доломита не наблюдается. Это обусловлено низким содержанием HCO_3^- , т.е. щелочного резерва (134–152мг/л при pH 8,35 на поверхности до pH 7,75 на глубине). В этих условиях концентрация иона CO_3^{2-} недостаточная для осаждения $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

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 свежесосажденного CaCO_3 с солями магния:

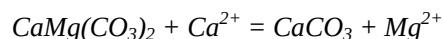


Эпигенные доломиты образуются по реакции:



Эта реакция, характерная для природы, объясняет частый парагенезис доломитов с гипсом.

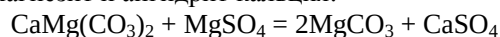
Среди морских доломитов различают пластовые и метасоматические. Они могут подвергаться вторичным процессам (дедоломитизации), либо эпигенетическим выносом из доломита атомов магния, либо привносом кальция (кальцитизация):



Доломиты, образовавшиеся при поднятии дна бассейна и обособления лагун в условиях жаркого климата, бывают гипсоносными или переслаиваются с пластами гипса и ангидрита, содержат прослой целестина ($SrSO_4$) и включения осадочного флюорита – ратовкита (CaF_2).

Целестин является продуктом испарения из морской воды стронция (8мг/л), а образование ратовкита обусловлено содержанием фтора (1,3мг/л) в океанической воде. Кроме того, фтор захватывается выпадающим в осадок фосфоритом (фтор-апатит). *Ратовкит* выделяется в сульфатную стадию минералообразования и предшествует выделению целестина.

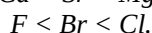
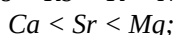
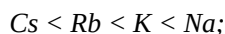
Последним представителем щелочноземельных карбонатов в истории эволюции карбонатного осадкообразования и по времени своего выделения является *магнезит* ($MgCO_3$), что объясняется более высокой его растворимостью. Он выпадает из более щелочных растворов, поэтому встречается в составе самых ранних выделений 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 эвапоритов. А.Е. Ферсман предложил именовать концентрацию растворимых солей в результате испарения воды *галогеenezом*. Продукты галогеenezа В.М. Гольдшмидт назвал *эвапоритами*. Они распространены на 1/3 поверхности материков.

Для галогеenezа характерна ионная миграция химических элементов и накопление их с наибольшими радиусами и наименьшей валентностью. На первых этапах осаждаются преимущественно четные и более высоковалентные ионы (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), в растворе накапливаются нечетные и маловалентные (Cl^- , Br^- , I^- , Na^+). По интенсивности накопления элементов А.И. Перельман установил следующие ряды:



С галогеenezом 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.

Галогеenez развивается в аридном климате. Различают *морской* и *континентальный галогеenez*. Главная масса галогенных пород возникла в водоемах морского происхождения. Древние солеродные бассейны занимали огромные площади в виде морей. Например, Кембрийский бассейн занимал почти всю Сибирскую платформу, а мощность соленосных отложений в нем достигала 3 км. Соленакпления в рифтовых зонах формировались дополнительно под влиянием сильноминерализованных гидротерм.

В последние стадии осаждения солей в осадок выпадают небольшие доли калийных и магнезиальных солей. Условия образования отложений калийных солей могут быть различны. По М.Г. Валяшко, для образования месторождений

необходимо 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. 21.

Таблица 21

Важнейшие минералы морских эвапоритов

Класс	Состояние	Минералы	Кристаллическая формула
Сульфаты	Безводные	Ангидрит	$CaSO_4$
		Барит	$BaSO_4$
		Целестин	$SrSO_4$
	Водные	Кизерит	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$
		Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
		Полигалит	$Ca_2K_2MgSO_4 \cdot 4H_2O$
		Астраханит	$Na_2MgSO_4 \cdot 4H_2O$
		Гексагидрит	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
		Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Галоиды	Безводные	Каинит	$K_4Mg_4[ClSO_4] \cdot 11H_2O$
		Галит	$NaCl$
		Сильвин	KCl
	Водные	Флюорит	CaF_2
		Бишофит	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
		Карналит	$KCl \cdot MgO_2 \cdot 6H_2O$

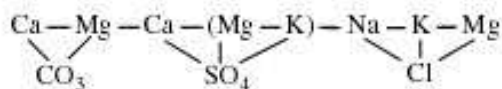
На континентах важнейшими системами галогенеза были соленосные озера, в меньшей мере – солонцы и солончаки. Соленые озера делятся на *содовые*, *сульфатные* и *хлоридные*.

В содовом или карбонатном типе озер главные компоненты – CO_3^{2-} , $(HCO_3)^-$, SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Сульфатный тип представлен SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , (K^+) , Mg^{2+} , встречаются ионы CO_3^{2-} , $(HCO_3)^-$. Среди сульфатных рассолов выделяются два подтипа: сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый.

Главные компоненты хлоридного типа озер – Cl^- , Na^+ , (K^+) , Mg^{2+} , Ca^{2+} , реже встречаются CO_3^{2-} , $(HCO_3)^-$, SO_4^{2-} .

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 ($Br^- \rightarrow Cl^-$; $Rb^+ \rightarrow K^+$). 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 ходе галогенеза некоторые редкие элементы замещают главные в соляных минералах на основе законов изоморфизма ($Br^- \rightarrow Cl^-$; $Rb^+ \rightarrow K^+$). Тяжелые металлы, по И.Ф. Костенко, накапливаются в рассолах (*Mo*, *W*, *Ag* и др.).

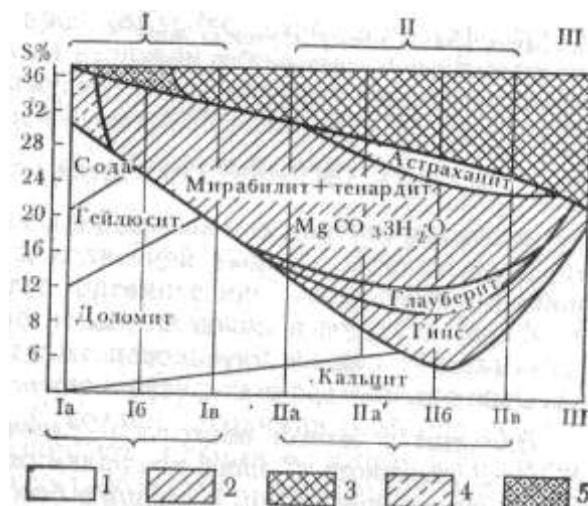


Рис. 20. Общая схема галогенеза в современных озерах засушливой зоны (по Н.М. Страхову)

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-магниевые-кальциевые, в – магниевые-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.

Галофобные элементы связаны главным образом с нерастворимым остатком и областью сноса. В наиболее концентрированных рассолах накапливаются *B*, *Li*, *Rb*, *Cs*, *Br*. В континентальных рифтах в зоне аридного климата (Калифорния) разгрузка и испарение термальных вод в депрессиях рельефа приводит к образованию промышленных месторождений *B*, *Li*, *W*, соды (солончак Сёрлз в Калифорнии). В районах рудных месторождений на испарительном геохимическом барьере накапливаются *Zn*, *Mo*, *U*, *Sr*, *B*, *Li* и др. Особенности испарительных аномалий необходимо учитывать при геохимических поисках рудных месторождений.

11. 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 около $9 \cdot 10^{-5} \%$.

11.1. Атмосферные газы

Формат: Список

Для верхней атмосферы характерны процессы диссоциации и ионизации газов, которые происходят под влиянием солнечных и космических лучей, электромагнитного излучения Солнца. В результате диссоциации газы переходят из молекулярного состояния в атомарное. В состав атмосферы принято включать ту область вокруг Земли, в которой газовая среда вращается с ней как единое целое. Внешние части верхней атмосферы сложены преимущественно из ионизированных частиц, захваченных магнитным полем Земли и совершающих движение вдоль магнитных силовых линий. Ионизация газов начинается на высоте 50 км. Здесь концентрация их колеблется в пределах $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$ на см^3 .

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).

Происхождение состава современной атмосферы в основном связано 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.

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.

Образование и классификация газов. А.И. Перельман (1989) выделил три основные группы процессов образования газов: физико-химические, биогенные и техногенные.

Физико-химические процессы включают реакции, которые приводят к образованию CO_2 , H_2S , водяного пара и других газов. Радиоактивный распад гене-

рирует 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:

А. Активные газы.

1. Неорганические газы.

- Окислители (некоторые влияют на рН): O_2 , O_3 , NO_2 , I_2 , H_2O_2 , NO .
- Восстановители (некоторые влияют на рН): H_2 , H_2S , N_2 , NH_3 , N_2O , CO , Hg , H_2Se .
- Полярные газы (влияют на рН, некоторые – на Eh): CO_2 , H_2O , HCl , HF , SO_2 , SO_3 .

2. Органические газы.

- Углеводороды и их производные: CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_2H_4 и др.

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.

11.2. Газы земных недр

Формат: Список

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 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, H_2S + SO_2 – 0,3 %. В магматических породах гранитного слоя преобладает CO_2 – 83,8 %, далее следуют N_2 – 11, H_2 – 3, H_2S + SO_2 – 2, CH_4 – 0,2%.

Исследования химического состава вулканических газов даже из одного лавового озера Килауэа указывают на неравномерное их содержание. Это, вероятно, связано с неоднородными условиями первоначального внутреннего источника, наличием большого числа каналов лавовых потоков и с различной степенью окисления газовых компонентов, температурой среды.

Почти все газы земных недр при выходе в атмосферу подвергаются трансформации, переходят в другое состояние и другие химические соединения. Парообразная вода конденсируется, CO_2 фотосинтезируется растениями и способствует образованию карбонатных пород, HCl и HF поступают в гидросферу в виде ионов Cl^- и F^- , пополняя океанические воды, CH_4 окисляется с образованием CO_2 и H_2O . Если учесть, что вулканическая деятельность существует в течение всей геологической истории Земли, можно с уверенностью утверждать, что вулканические газы принимали участие в формировании состава атмосферы, гидросферы, осадочных горных пород и в происхождении Мирового океана за счет дегазации мантии.

Известно, что 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 около $13\text{ см}^3/\text{л}$ 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 *окклюдированными*. 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 возрастало 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.

← **Формат:** Список

12.1.2. ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

12.1. Зарождение жизни

У химических веществ живой материи, по утверждению Пастера, имеется особое вещество, которое отличает их от неживой природы: атомы и молекулы являются биогенными. Например, винная кислота поворачивает плоскость поляризации световых волн, а виноградная кислота того же состава не обладает таким свойством из-за асимметрии структуры молекул, имеющих отношение к процессу жизни. Это проявление «силы», корни которой лежат в асимметрии самой Вселенной. *Истинным источником жизни, видимо, является информационно-биологическое поле Вселенной.*

В первичной атмосфере Земли (CH_4 – 50%, CO_2 – 35, N – 11, NH_3 , H_2O) не могла реализоваться жизнь. Синтезирование первых органических «кирпичиков» происходило под действием ультрафиолетового излучения. Появились первые анаэробы. Возможно, такой зачаток жизни определил ее дальнейшее развитие. Ведь эмбрионы высших организмов после оплодотворения живут без кислорода (анаэробы) и получают энергию в процессе превращения сахара в молочную кислоту в результате брожения. Таким же путем получают энергию и простейшие кисломолочные бактерии.

Синтез органических молекул мог происходить в результате случайных взаимодействий. Они становились все более разнообразными и сложными настолько, что стали способными воспроизводить копии самих себя. Самовоспроизводящаяся молекула должна быть заключена в оболочку, т.е. превратиться в живую клетку. Сама клетка могла образоваться различным путем. За счет поглощаемого вещества капельки-клетки разрастаются до определенных размеров и делятся, как делится капля воды. Размножение предшествует образованию системы, снимающей копию со структуры и функции клетки. Это система наследственности, которая предшествует размножению.

В дальнейшем один из организмов наталкивается на способ воспроизводства пищи с помощью хлорофилла, например, водоросли. Этот момент эволюции считается решающим. С этого времени жизнь становится независимой от случайного синтеза углеводов в океане. Наступает период *биологической революции*.

Бактерии представляют собой сложные организмы и содержат более 2000 различных белков, а нуклеиновые кислоты – сахара, несколько видов липидов, большой спектр минеральных веществ и микроэлементов.

Процессы обмена в клетке – это целые микролаборатории, связанные в отдельную цепь по выработке энергетических ресурсов, производству ферментов, гормонов и других сложных соединений, микроразводы по утилизации различных веществ. Если клетка представляет собой биологический компьютер, то любой многоклеточный организм – это информационная система, способная управлять сама собой при создании половой клетки, в период роста, функционирования и старения. Самостоятельное управление дало основание рассматривать организмы как биологические информационно-кибернетические системы (БИКС).

Биологический мир на современном этапе представлен 1,9млрд. видов растений и животных. На пути мутаций в организме много защитных, профилактиче-

ских и лечебных факторов. Каждый биологический вид создан по собственной модели, на основе собственного программного обеспечения. Генетический материал образуется и живет по биологическим, физико-химическим и информационным правилам.

Жизнь – это постоянная борьба против тенденции к возрастанию энтропии. Согласно второму закону термодинамики, справедливому для всех явлений природы, избежать возрастания энтропии нельзя, поэтому живые организмы избрали наименьшее зло – они существуют в стационарных состояниях, для которых характерна минимальная скорость возрастания энтропии.

Метаболические (обменные) процессы в организме модифицируются в соответствии с индивидуальным опытом и экологическими факторами, характером питания. Чтобы не было сбоев в информационной системе организмов, необходимо создать благоприятные внешние условия, своевременное и регулярное поступление химических элементов. Самая выносливая форма жизни на Земле – лишайники.

Концентрация химических элементов в организме определяется условиями жизни, наличием подвижных форм элементов для растений, концентрацией тех или иных элементов в местах зарождения вида. Например, астрагалы хорошо развиваются в местах концентрации в породе и в почве селена. В тоже время астрагалы в местах их великолепного развития служат индикатором концентрации селена в почве и породе. На этом принципе основаны биогеохимические методы поисков полезных ископаемых.

12.2. Химический состав организмов и образование живого вещества

Формат: Список

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 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 бесконечное 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 живом веществе единицей наследственности, способной к самовоспроизводству, является ген. Он построен из пуринов, пиримидинов, сахара, фосфатных ионов, которые составляют дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК). 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,*

В, 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.

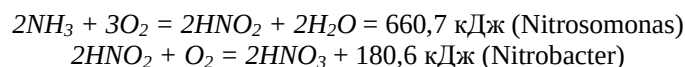
В 1928г. В.И. Вернадский сформулировал понятие о биогеохимических функциях живого вещества: газовых (кислородно-углекислотных, азотных, сероводородных и др.), концентрационных и биохимических.

Образование живого вещества из неорганических соединений происходит преимущественно в результате фотосинтеза и частично хемосинтеза. В результате разложения воды в атмосферу поступает свободный кислород как сильный окислитель, и образуется органическое вещество, как сильный восстановитель. При фотосинтезе *O*, *C*, *H* заряжаются энергией и становятся *геохимическими аккумуляторами энергии* (по Н.В. Белову). Так нейтральные соединения CO_2 и H_2O в результате фотосинтеза создали сильно окислительную среду со свободным кислородом и сильно восстановительную с органическими соединениями.

По О.П.Добродееву, растения ежегодно продуцируют $3,2 \cdot 10^{11}$ т кислорода и за 3700 лет создают его массу равную $1,18 \cdot 10^{15}$ т в атмосфере.

Создание живого вещества приводит к резкому росту химической и биологической информации. В образовании O_2 и поглощении CO_2 заключается кислородно-углекислотная биогеохимическая функция живого вещества, деятельность микроорганизмов определяет биохимическую функцию.

В 1890г. С.Н. Виноградский (1856–1953) открыл микроорганизмы, способные окислять аммиак и не нуждающиеся в органических соединениях как источнике энергии:



Энергия используется микроорганизмами для синтеза органических веществ из CO_2 , H_2O , минеральных солей. Обнаружены другие автотрофы, окисляющие S , H_2S , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , H_2 , CH_4 . Этот процесс назван *хемосинтезом*. Бактерии хемосинтетики встречаются в водах с температурой $300^\circ C$.

Живое вещество состоит из преобладающей фитомассы, малой зоомассы и еще меньшей массы микроорганизмов. По Н.И. Базилиевич, Л.Е.Родину (1971), общая фитомасса составляет $2,4 \cdot 10^{12}$ т сухого вещества (с учетом восстановления природного растительного покрова). Леса составляют 82% от фитомассы суши. Если принять, что в течение пятисот миллионов лет (с начала ордовика) годовая продукция живого вещества была близка к современной, то ее сумма по массе за это время превысила бы массу земной коры.

Зоомасса суши составляет 2–10% от фитомассы. Фитомасса океана составляет $1,7 \cdot 10^8$ т (0,007% от всей фитомассы), зоомасса и микробиомасса – $3,3 \cdot 10^9$ т. По количеству живого вещества на 1га 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 является ведущей силой на Земле.

Кларки живого вещества впервые привел В.И. Вернадский, затем уточнил А.П. Виноградов и дополнил В.В. Добровольский, А.И.Перельман (В.А. Алексеев, 2000):

Макроэлементы ($n \cdot 10^{-3}$, $n \cdot 10$)

А. Воздушные мигранты (98,8 %)

$O - 70$, $C - 18$, $H - 10,5$, $N - 3 \cdot 10^{-1}$

Б. Водные мигранты (1,20 %)

$Ca - 5 \cdot 10^{-1}$	$Mg - 4 \cdot 10^{-2}$	$Na - 2 \cdot 10^{-1}$
$K - 3 \cdot 10^{-1}$	$P - 7 \cdot 10^{-2}$	$Cl - 2 \cdot 10^{-2}$
$Si - 2 \cdot 10^{-1}$	$S - 5 \cdot 10^{-2}$	$Fe - 1 \cdot 10^{-2}$

Микроэлементы (водные мигранты) ($n \cdot 10^{-3}$ % и менее)

$Mn - 9,6 \cdot 10^{-3}$	$Pb - 1 \cdot 10^{-4}$	$Cs - 6 \cdot 10^{-6}$
$Al - 5 \cdot 10^{-3}$	$Ni - 8 \cdot 10^{-5}$	$Be - 4 \cdot 10^{-6}$
$Zn - 2 \cdot 10^{-3}$	$Cr - 7 \cdot 10^{-5}$	$Ga - 2 \cdot 10^{-6}$
$Sr - 1,6 \cdot 10^{-3}$	$V - 6 \cdot 10^{-5}$	$Se - 2 \cdot 10^{-6}$
$Ti - 1,3 \cdot 10^{-3}$	$Li - 6 \cdot 10^{-5}$	$W - 1 \cdot 10^{-6}$
$B - 1 \cdot 10^{-3}$	$Co - 4 \cdot 10^{-5}$	$Ag - 1,2 \cdot 10^{-6}$
$Ba - 9 \cdot 10^{-4}$	$La - 3 \cdot 10^{-5}$	$U - 8 \cdot 10^{-7}$
$Cu - 3,2 \cdot 10^{-4}$	$Y - 3 \cdot 10^{-5}$	$Hg - 5 \cdot 10^{-7}$
$Zr - 3 \cdot 10^{-4}$	$Mo - 2 \cdot 10^{-5}$	$Sb - 2 \cdot 10^{-7}$
$Rb - 2 \cdot 10^{-4}$	$I - 1,2 \cdot 10^{-5}$	$Cd - 2 \cdot 10^{-7}$
$Br - 1,6 \cdot 10^{-4}$	$Sn - 1 \cdot 10^{-5}$	$Au - 1 \cdot 10^{-8}$
$F - 1,4 \cdot 10^{-4}$	$As - 6 \cdot 10^{-6}$	$Ra - n \cdot 10^{-12}$

Обнаружены в организмах без учета количественной величины: *He, Ne, Ar, Sc, Kr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Xe, Ta, Tl, Bi, Th*. *He* 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. Ведущий элемент – кислород (70%).

По В.И. Вернадскому, главной особенностью истории живого вещества – 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 около 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 *C* (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 рас-

четы впервые осуществил Б.Б. Полюнов, которые дополнил А.И. Перельман (рис. 21).

По величине биологического поглощения все химические элементы разделены на две группы: элементы биологического накопления и элементы биологического захвата. К первой группе относятся элементы, содержание подвижной формы которых в почвах относительно высокое. Соответственно эти элементы потреблялись растениями в большей степени, чем элементы второй группы – малоподвижные или неподвижные. Кроме того, и та и другая группа по величине коэффициента биологического поглощения подразделены также на две группы в зависимости от величины самого коэффициента.

К энергично накапливаемым химическим элементам отнесены галогены и физиологически важные для растений – фосфор и сера. Все элементы сильного накопления жизненно необходимы растениям. Исключением является стронций, который является антагонистом кальция. Вхождение его в эту группу обусловлено хорошей растворимостью его соединений.

Группы среднего, слабого и очень слабого захвата представлены химическими элементами, которые выполняют физиологическую роль или функция их неизвестна. Этим подтверждается закономерность существующая среди живых организмов – чем больше содержится химических элементов в подвижной форме в почвенном растворе, тем больше их поступает в организм. К сожалению, природа не придумала эффективного фильтра по отсеиванию химического балласта.

		КОЭФФИЦИЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ				
		$100 \cdot n$	$10 \cdot n$	n	$0, n$	$0,0 n - 0,00 n$
ЭЛЕМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО НАКОПЛЕНИЯ	ЭНЕРГИЧНОГО	P, S, Cl, Br, I				
	СИЛЬНОГО	Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se				
ЭЛЕМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХВАТА	СРЕДНЕГО	Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra				
	СЛАБОГО И ОЧЕНЬ СЛАБОГО	Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd				

Рис. 21. Ряды биологического поглощения элементов (по А.И. Перельману, 1989)

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.

12.3. Разложение органического вещества и его участие в образовании месторождений

Отмершее органическое вещество в зависимости от аэробных или анаэробных условий *гумифицируется*, *минерализуется* (окисляется с образованием оксидов, составляющих золу) или *консервируется*. Основные органические соединения (белки, углеводы, жиры), представленные воздушными мигрантами (C, H, O, N) с включением единичных атомов металлов, подвергаются минерализации с образованием воды и газов (CO_2 – в аэробных условиях; CH_4 и NH_3 – в анаэробных условиях). Металлы окисляются и образуют золу, т.е. возвращаются в почву и породу. Компоненты растительных тканей (фенольные соединения, аминокислоты, пептиды, лигнин, танины, целлюлоза, воски, смолы) являются структурными единицами, из которых формируются гумусовые вещества путем медленного биохимического окисления высокомолекулярных продуктов разложения, сопровождающиеся их конденсацией.

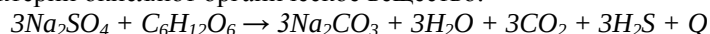
Минерализация органических соединений – это процесс противоположный фотосинтезу и сопровождается освобождением энергии. Огромное разнообразие органических соединений живых организмов превращается в небольшое число органо-минеральных или минеральных соединений, уничтожается биологическая информация. Всю эту работу выполняют микроорганизмы (*биохимический процесс*).

С разложением органических веществ связаны биогеохимические функции живого вещества: углекислотная, углеводородная, сероводородная, азотная, окислительная, восстановительная. Геохимическая функция микроорганизмов приводит к образованию биокосных систем: гумуса, торфа, ила и полезных ископаемых (каустобиолиты).

Углекислотная функция начинается при жизни живых организмов в процессе дыхания и выделения CO_2 и продолжается при отмирании и минерализации органики. Растворенный в воде биогенный CO_2 влияет на pH вод, образование растворимых комплексов металлов. При насыщении CO_2 в жидкой фазе возникает избыточное давление в породе и образуются пльвуны, оползни, сели и подводные каньоны.

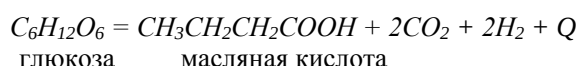
Углеводородная функция живого вещества реализуется в почвах, илах, подземных водах без доступа свободного кислорода. Микробиологическое разложение органических остатков приводит к образованию метана и других углеводородов. Они встречаются на глубинах, мигрируют, собираются в «ловушках», образуя газовые залежи.

Сероводородная функция сульфатредуцирующих бактерий состоит в разложении органических веществ и сульфатов с выделением CO_2 и H_2S . Кислородом сульфатов бактерии окисляют органическое вещество:



Эта реакция выполняет роль дыхательного акта для бактерий, а выделяющаяся энергия используется микробами для жизненных процессов. Восстановленная сера выделяется в форме H_2S , а окисленный углерод – в виде CO_2 . Десульфуризация протекает в условиях разложения угля, гумуса, торфа, битума без доступа кислорода в присутствии сульфатов: илах, водоносных горизонтах. С этой функцией связано образование сульфидных рудных месторождений.

Водородная функция протекает в анаэробной среде в подземных горизонтах с выделением свободного H_2 при распаде углеводов в ходе маслянокислого брожения:



Он обнаружен в подземных водах и выполняет активную геохимическую роль, формируя сильнокислые воды.

Азотная функция связана с деятельностью микроорганизмов по поглощению свободного азота атмосферы бактериями и с накоплением свободного азота в атмосфере и гидросфере при разрушении органики.

Свободный азот атмосферы ассимилируют свободно живущие анаэробные и аэробные бактерии, а также клубеньковые бактерии на корнях бобовых. Азотфиксирующие бактерии дают за период вегетации 20–25 кг азота на 1 га и более.

Клубеньковые бактерии внедряются в корни бобовых и образуют клубеньки, которые фиксируют до 160–180 кг атмосферного азота на 1 га.

Ряд бактерий в анаэробных условиях вызывают в почвах процесс *денитрификации* – восстановление нитратов до свободного азота для получения кислорода. Окисляется органическое вещество и выделяется необходимая бактериям энергия со свободным азотом:



Окислительная функция состоит в окислении свободным кислородом органических веществ и некоторых минеральных соединений (пирита, серы и т.д.). В окислении участвуют аэробные бактерии. Химические элементы могут мигрировать.

Восстановительная функция осуществляется анаэробными микроорганизмами. Они восстанавливают Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{6+} , V^{5+} и другие элементы. В результате железо и марганец мигрируют с водой, а хром и ванадий осаждаются, концентрируясь в породе.

Таким образом, суммарный эффект живого вещества за всю геологическую историю привел к формированию биогенных (каустобиолитов) и части месторождений металлических полезных ископаемых.

12.3. 12.4. Геохимия биогенных полезных ископаемых

Формат: Список

Живые организмы отличаются повышенным содержанием одного или нескольких химических элементов. Точный химический состав организма может служить его видовым признаком. Отсюда вытекает *концентрационная* функция живого вещества. Моллюски, кораллы, фораминиферы и др. концентрируют Ca. Их остатки служат основой для отложения известняков. Диатомовые водоросли, губки, радиолярии и злаки удерживают кремний; морские водоросли – йод; асци-

дии – ванадий; астрагалы, лук, чеснок – селен. Микрофлора некоторых рудных месторождений обогащается Cu, Zn, Pb. На этом основан *биогеохимический метод поисков месторождений* ряда металлов.

Среди органических соединений в осадочных породах насчитывается более 500 видов. По А.Б. Ронову, рассеянное органическое вещество в 200 раз превышает запасы горючих ископаемых. При миграции по порам газов и нефти в ловушках происходит их накопление. От времени отложения нефтематеринских пород до образования нефти проходят десятки и сотни миллионов лет. Считают, что нефть может образоваться абиогенным путем при взаимодействии карбидов металлов и воды.

Геохимия нефти. Месторождения нефти состоят из смеси газообразных и жидких углеводородов с примесью других органических соединений, макро- и микроэлементов. В нефтях установлены предельные (C_nH_{2n+2}) и непредельные (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и т.д.), алифатические и ароматические углеводороды.

Природа месторождений нефти и газа имеет следующие особенности. В анаэробных условиях при высоком давлении и температуре органические остатки бактериями превращаются в нефть и газ. Основные запасы нефти и газа имеют «бассейновое» образование в местах захоронения органики. Гумус служит источником образования газа, а сапропель – нефти. Процесс нефтегазообразования носит циклический характер и определяющим фактором является геодинамический режим недр – субдукционный и рифтогенный. Нефтегазонакопление на суше и в море имеет одну природу. Геологические ловушки состоят из тонкозернистого малопроницаемого материала. Углеводороды переходят в рыхлые пласты-коллекторы. Сверху они должны быть защищены пластами-покрышками. Индикаторы наличия нефти и газа в недрах морского дна являются «соляные купола» – зоны испарившихся мелких морей, в зонах «сброса» – вертикальный сдвиг слоев осадочных пород, на участках «выклинивания» пористых пластов. Основные залежи нефти и газа образуются в осадочных бассейнах на глубине около 3 км при температуре 60-150°C. Коллекторные свойства пород, их проницаемость для газов, нефти и воды улучшаются, если совместно протекает процесс преобразования органических веществ и глинистых минералов. Различаются парафиновые, нафтеновые и ароматические разновидности сырой нефти в зависимости от преобладающего в них типа углеводорода.

Геохимия угля. Превращение растительного материала в уголь осуществляется в две стадии: *биохимическую* и *метаморфическую*.

На биохимической стадии происходит образование торфа с участием микроорганизмов. Торф формируется при наличии следующих составляющих:

- быстрое разложение водорастворимых веществ;
- медленное разложение целлюлозы;
- постепенное накопление лигнина, смол и восков;
- накопление веществ, сопровождающееся увеличением содержания азота.

Дальнейшая углефикация происходит при повышении температуры и давления во время метаморфической стадии. Изменение содержания основных элементов в процессе углеобразования видно в табл. 22.

Таблица 22

Средний состав углеобразующих материалов, %, по Ф.В. Кларку (1924)

Органическое вещество	C	H	N	O
Древесина	49,65	6,23	0,92	43,20
Торф	55,44	6,28	1,72	36,56
Лигнин	72,95	9,24	1,31	20,50
Битуминозный уголь	84,24	5,55	1,52	8,69
Антрацит	93,50	2,81	0,97	2,72

С химической точки зрения переход от древесины к антрациту состоит в увеличении содержания углерода и уменьшении кислорода. Содержание водорода изменяется медленнее; соединения азота – важные компоненты угля. Некоторые ученые полагают, что лигнин является главным материнским веществом каменных углей, так как продукты разложения углей состоят в основном из ароматических соединений и он устойчив к разложению микробами.

Глубина захоронения, а не возраст, является причиной возрастания класса углей. Для превращения торфа в битуминозный уголь необходима глубина 2,5 км, в антрацит – 6 км.

Углистое вещество состоит из сложных органических соединений с высоким молекулярным весом типа ароматических. Степень ароматизации увеличивается с возрастанием класса угля и полная ароматизация достигается в графите. В угле содержатся соединения нафтового ряда.

Повышение температуры и давления приводит к образованию графита из антрацита. Графитизация является показателем метаморфизации углей.

По Я.Э. Юдовичу, по сравнению с осадочными породами в углях концентрируются *Ge, Mo, Cl, Hg, As, Se*, возможно *W, B, I, Cd, Sb*. В золе углей концентрируется около 30 редких и рассеянных элементов: *Sr, F, B, Be, Cs, Tl, Ge, Sn, Sb, Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, Ag, Bi, V, Mo, U, Se, Au, Re, Co, TR, Ga, Sc, Nb, Ta, W*. Происхождение концентраций различно: восстановительные барьеры, привнос с подземными водами, вид растений. Эти элементы следует извлекать из золы при разработке соответствующих технологий, что экономически эффективнее по сравнению с извлечением их из бедных руд. Например, содержание *Ge* в золе иногда превышает 7%, т.е. коэффициент концентрации 6000 и более.

Биогенное минерало- и породообразование. В процессе роста и развития живых организмов некоторые элементы концентрируются в телах в виде минералов: опал диатомовых водорослей, кальцит и арагонит в раковинах, оксалаты и фосфаты в почечных камнях и т.д. После отмирания организмов часть этих минералов дает начало коралловым известнякам, доломитам и другим породам биогенного происхождения.

Разделение изотопов организмами более характерно для легких элементов. При фотосинтезе растения усваивают легкий изотоп ^{12}C , а тяжелый ^{13}C в меньшей степени. В морских карбонатах повышено содержание изотопа ^{13}C .

Соотношение изотопов выражают в виде показателя:

$$\sigma^{13}C = \left[\frac{(^{13}C:^{12}C)_{\text{образец}}}{(^{13}C:^{12}C)_{\text{стандарт}}} - 1 \right] \cdot 100\%$$

За стандарт принято отношение в карбонате кальция раковины моллюска из меловых отложений США. При повышении содержания тяжелого изотопа величина $\sigma^{13}C$ положительна, при понижении – отрицательная. Этот показатель позволяет устанавливать генезис соединений углерода в земной коре.

Соотношение $^{34}S:^{32}S$ постоянно для всех метеоритов и равно 0. Микроорганизмы, восстанавливающие сульфаты, накапливают легкий изотоп ^{32}S , поэтому в осадочных сульфидах его больше. Сера морской воды и эвапоритов тяжелая. Изученное соотношение изотопов серы позволяет разделить осадочный и магматический источник серы.

Палеобиогеохимия изучает геохимические особенности организмов прошедших геологических эпох на основе остатков. Для организмов прошлых геологических эпох была характерна концентрация определенных металлов. Синезеленые водоросли архея и протерозоя концентрировали *Fe*, *Co*, *Ni*. По А.П. Виноградову, способность к концентрации элементов уменьшалась от низших форм к высшим. Низшие растения и беспозвоночные животные концентрируют *Si*, *Fe*, *Sr*, *I*, *V*, *Cu*, позвоночные – не концентрируют. Таким образом, в ходе эволюции организмы освобождались от многих свойственных им ранее геохимических функций, а элементы-концентраторы продолжали выполнять лишь физиологические функции (*Fe* в гемоглобине, *I* в щитовидной железе, *Co* в витамине B_{12} и т.д.).

13. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

13.1. Геохимические методы поисков полезных ископаемых

Для поисков месторождений полезных ископаемых успешно применяется широкий комплекс геохимических методов: *литогеохимический, атмогеохимический, гидрогеохимический, биогеохимический*. Наибольшего развития и эффективности достигли литогеохимические методы поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния, в меньшей степени – по первичным геохимическим ореолам рассеяния.

Литогеохимические методы поисков полезных ископаемых. Для изучения геохимического поля производятся измерения содержаний химического элемента путем геохимического опробования в отдельных точках наблюдений или непрерывно, вдоль заранее выбранных направлений (профилей) или по маршрутам. Опробование – это отбор проб с последующим их анализом или без пробоотбора путем контактных или дистанционных определений химического состава природных образований. Исследования геохимического поля с целью поисков месторождений полезных ископаемых ведутся методами геохимических съемок. Геохимические съемки делятся на рекогносцировочные, собственно поисковые, детальные, разведочные в пределах рудных полей в масштабе 1:1000. Полученные поазатели о содержании химических элементов делятся на параметрические и непараметрические геохимические показатели. Геохимическими параметрами следует именовать величины, имеющие объективный смысл, численные значения которых уточняются одновременно с увеличением точности исследований, например, кларковые или фоновые величины. Численные значения непараметрических показателей не поддаются строгому определению, величины их произвольно изменяются с увеличением точности исследований или заранее известны. Для анализа используются фракции 1,0 или 0,5мм.

Первичный ореол воспроизводит контур рудного тела. Граница устанавливается визуально или по данным химических анализов петрогенных элементов

Вторичные ореолы рассеяния по фазовому состоянию делятся на механические, солевые и газовые (Н.И.Сафронов, 1936).

В механическом ореоле рассеяния минеральные компоненты присутствуют в форме твердых веществ - первичных или вторичных минералов и рудных обломков. Их рассеяние связано с физической дизентеграцией рудного тела. Они представлены в элювиально-делювиальных образованиях, древних остаточных корках выветривания. С ними связаны месторождения золота, платины, касситерита, хромита и других минералов.

В солевом ореоле рассеяния минеральные компоненты месторождения присутствуют в форме растворенных или сложно связанных с породами воднорастворимых соединений. Образуются в результате движения, диффузии, капиллярного подъема и испарения минерализованных вод, контактирующих с рудными породами. Солевые ореолы рассеяния образуют месторождения медноколчеданных руд, плавикового шпата и других типов рудных месторождений.

Газовые ореолы рассеяния образуются под воздействием диффузии газо-

вых компонентов месторождений через поры горных пород к дневной поверхности. Они характерны для месторождений радиоактивных руд и развиваются независимо от процессов выветривания, а также ртути. На поверхности они подвергаются адсорбции и окклюзии.

Вторичные ореолы в современном элювио-делювии или древней коре выветривания, образованные за счет интервалов рудного тела или его первичного ореола, существовавших в профиле коренных пород до выветривания, именуются остаточными ореолами рассеяния. В наложенных ореолах до развития вторичных процессов рассеяния первичная рудная минерализация отсутствовала (А.П.Соловов, 1985).

По признаку доступности для обнаружения различаются открытые ореолы рассеяния – выходящие на дневную поверхность, и закрытые ореолы – выявляемые на некоторой глубине от поверхности.

Верхние горизонты суши, в которых протекают процессы выветривания, ведущие к разрушению и ликвидации ранее образовавшихся местных концентраций химических элементов, называются *полем рассеяния месторождений полезных ископаемых*. Литогеохимическую аномалию в рудовмещающих породах называют "*первичным ореолом*" при условии доказанного ее развития вокруг рудного тела или месторождения. Возникающие зоны повышенных содержаний ценных или сопутствующих элементов в окружающих природных образованиях путем гипергенной миграции и прилегающих к коренным залежам называют *вторичными ореолами рассеяния месторождений*.

Атмогеохимические методы поисков месторождений. Методика поисков основана на определении свободного, растворенного и сорбированного газа с учетом вокруг месторождений первичного и вторичного газового ореола. Эти методы развиваются в трех направлениях: газовой съемки по почвенному воздуху, газортутного метода, водно-гелиевой съемки (А.И.Фридман). Методика поисков основана на определении свободного, растворенного и сорбированного газа.

Высокая миграционная способность газов определяет их фильтрацию и диффузию далеко за пределы залежей и рудных тел. По вертикали газы поднимаются на сотни метров и более. Объектами исследований служат почвы. Глубокие горизонты земной коры подвергаются глубинной съемке, газовому каротажу по буровому раствору, керну, шламу. Обнаруживаются газовые и нефтяные залежи на глубине 1–3 км. Для многих видов месторождений установлены газы-индикаторы. Почвенный воздух над газовыми и нефтяными залежами обогащен CH_4 и тяжелыми углеводородами. В почвенном воздухе зоны окисления сульфидных месторождений повышено содержание CO_2 , SO_2 , H_2S , CH_4 и других газов. В тектонических зонах на никелевых месторождениях содержится N_2 , CH_4 . По зонам глубинных разломов, рифтам, через вулканы мигрируют глубинные газы к поверхности. Гелиевая съемка может использоваться для прогнозирования землетрясений, поэтому над зонами глубинных разломов в почвенном воздухе образуются широкие аномалии ртути.

Гидрогеохимические методы поисков полезных ископаемых. Объектом исследования служат поверхностные и подземные воды. Существует подводный вариант метода при поисках газа и нефти на шельфе, при поисках руд в районах рифтовых зон. Эти методы эффективны при поисках нефти, газа, калийных солей,

металлических ископаемых. Водные ореолы и потоки рассеяния простираются на тысячи метров. Созданы полевые лаборатории для выполнения анализов у источника, колодца, скважины. Гидрогеохимические аномалии зарегистрированы накануне крупных землетрясений в Средней Азии. Повышается минерализация воды и содержание в ней хлора, фтора, натрия и других ионов.

13. Биогеохимические методы поисков рудных месторождений. Объектом исследования являются отдельные части растений: ветки, листья, кора или корни, учитывая неравномерное распределение химических элементов в растениях. Эти методы используются в горных районах, в местах перекрытия коренных пород осадочными отложениями небольшой мощности. По концентрации химических элементов в растениях определяются ореолы рассеивания и сами месторождения. В настоящее время хорошо изучены закономерности накопления растениями элементов-индикаторов в пределах рудных биогеохимических ореолов, способы интерпретации аномалий, приемы составления карт. Важным моментом в работе является выбор не только вида растения, но и его составной части как индикатора поиска. А.Л.Ковалевский доказал, что в Сибири наиболее информативным показателем является кора хвойных растений. На основе анализа хвои и ветвей открыто молибденовое месторождение в Канаде. Однако биогеохимические методы по эффективности и практическому использованию уступают другим видам поисков.

Формат: Список

13.1.13.2. Лабораторные и полевые методы анализа

Формат: Список

Геохимические исследования создают вещественную основу для всех стадий геолого-разведочного процесса. Данные прикладной геохимии используются при расчленении и корреляции магматических, метаморфических и осадочных комплексов, при геологическом картографировании, геодинамических реконструкциях, прогнозе, поисках и разведке месторождений полезных ископаемых, первичных и вторичных ореолов рассеяния.

Использование геохимических методов важно при количественной оценке прогнозных ресурсов и запасов, технологическом изучении различных видов минерального сырья для комплексного использования и снижения неблагоприятных экологических последствий промышленного освоения месторождений. Геохимические работы координируются с 1968 г. Составлены требования к результатам и качеству геохимических работ. Они выполняются как часть в составе стадий, так и самостоятельно, но проводятся в опережающем и сопряженном вариантах.

Для обработки твердых проб используются следующие экспрессные технические средства:

- дробление породы разрядно-импрессной установкой ПГИ-001;
- истирание породы с использованием истирателя ЛДИ-60;
- серый шлик получают винтовым сепаратором СВ-150; малый концентрационный стол «Труд»;
- магнитные и электромагнитные фракции получают сепаратором типа МП-2, СЭМ-1; СМД;
- просеивание проводится набором сит;
- пробоотбор производится мотобурами МК-10, М-1; мотосверлом МС-2.

13.2.1. Методы определения химических элементов в лаборатории

Формат: Список

Со времени образования твердой оболочки Земли изменилось распределение химических элементов. Характер геохимических явлений не раскрыт полностью, так как в лабораторных условиях сложно исследовать реакции, протекающие в земной коре в зависимости от периодической смены температуры и давления.

Подготовка пробы к анализу. Образец отбирается в средней части породы, чтобы не был подвержен выветриванию. Вес образца от 1,5 кг с тонкозернистой текстурой (0–1 мм) до 5 кг с конгломератной текстурой (зерна более 30 мм). Описание производится по цвету, текстуре, макро- и микроскопическим характеристикам, затем фотографируется.

Образец дробят молотком, затем дробилкой и отбирают весом 40–50 г, пропущенные через сито 12 меш. Затем порошок истирают агатовым пестиком в ступке и просеивают через шелковое сито 100 меш. Сушат два часа при температуре 100°C и сохраняют в стеклянной таре или ее заменителе.

Основные методы определения элементов представлены в табл. 23.

Таблица 23

Основные методы определения элементов

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Эмиссионно-спектральный анализ	Определяет более 70 элементов	Основан на интенсивности спектральных линий	0,1–10 мг/кг
Атомно-адсорбционный (ААС)	Be, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Hg, Pb, Zn, Ag, Mo и др., всего 65 элементов	метод основан на переводе образца в атомный пар и измерении степени поглощения атомами исследуемого элемента излучения стандартного источника света	1–3 мг/л, реже 0,1 мг/л
Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	Ag, As, Au, B, Bi, Cl, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Sb, Sc, Te, W, Tl, Zn	разновидности ААС	
Плазменно-эмиссионная спектрометрия (ПЭС)	щелочные металлы Al, Ta, лантаноиды Re, Ru (всего 24 элемента)	-"	зависит от минерализации подземных вод
Спектрофотометрический (СФ)	Hg, As	-"	0,08–20 мг/л

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Колориметрический	<i>Mo, As, Ni, Pb, Ag, Ti, Ge, Au, Co, P, W, Hg, U, Cr, B, Cu, Zn, V, F</i>	метод основан на переводе определенного компонента в окрашенное соединение и установление его концентрации по интенсивности или оттенку окраски	вариации чувствительности всего метода — p — 0, p мкг/л, в том числе: 1 мкг/л, в том числе: 1,0–0,1 мкг/л; 1,0–0,1 100–200 мкг/л
Фотометрический	<i>V, P, Mn, Na, K, Rb, Cs, Sr</i>	метод основан на способности вещества к избирательному поглощению энергии световых волн	органические соединения – 0,04–20 мг/л; неорганические – 0,02–10 мг/л
Полярографический	определение отдельных элементов: <i>F, Cu, Cd, Se, Sb, Pb, Zn, Co, Mo, Mn, Ni</i> или нескольких в одной пробе: <i>Cu</i> и <i>Zn, Co, Zn, Cd, Ta</i> ; статочное количество пестицидов	электрохимический метод основан на получении и интерпретации кривых "ток–напряжение"	неорганические и органические соединения 0,05–1 мг/л, 0,0 p – $p \cdot 10^{-4}$ мкг/л при амальгамной полярографии с накоплением (АПН)
Люминесцентный (флуориметрический)	<i>Be, Ga, In, Se, U</i>	метод основан на наблюдении люминисценции излучения растворов при возбуждении УФ -светом	0, p мкг/л
Активационный (нейтронный)	<i>As, F, V, Cr, Co, Cu, Ni, Mn, Se, Sb, Hg, Ti, Zn</i>	метод основан на изучении ядерных реакций – облучение исследуемого образца медленными нейтронами в реакторе	0,0 p –0,00 p мкг/л
Хроматографический: а) газовой хроматографии б) жидкостной в) тонкослойный г) ионнообменный	<i>Be, F, Cr, As, карбонил, Ni, CO₂</i>	метод основан на разделении на составляющие компоненты сложных смесей	0,1–3,0 мг/м ³
	остаточное количество пестицидов		предел обнаружения для различных ингредиентов существенно колеблется

Метод	Определяемые элементы	Сущность метода	Чувствительность метода
Потенциометрический	<i>H, NH₄, Ag, Pb, Cd, Ca, Mg, Cu, J, Br, Cl, F, SO₄, HS, S, BF₄, NO₂, NO₃</i> и др.	метод основан на том, что мембранные электроды из специальных (для данного элемента) веществ избирательно реагируют на этот элемент в присутствии других ионов	0,0 п
Кинетический метод	<i>J, V, Au, Co, Mn, Mo, Re, Se, Ag, U</i>	метод основан на зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ	0,п–0,000п мкг/л
Рентгеноспектральный		основан на использовании рентгеновских спектров элементов	п мг/кг

Для *качественной оценки* используются небольшое количество пробы (1-5 г), которая переводится в водный, кислотный или щелочной раствор. Для детального ознакомления с микрохимическими реакциями на 21 элемент следует ознакомиться с работой У. Энерглин, Л. Брили «Аналитическая геохимия». Л.: Недра, 1975. 256 с. В ней рассматриваются также количественный химический анализ макро- и микроэлементов, спектральный, фотометрический, атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный, рентгеноструктурный, флуорометрический, хроматографический.

Рассмотрим сущность отдельных видов анализа.

Эмиссионная спектроскопия используется для определения более 70 элементов. Наиболее распространена при проведении аналитических работ. Метод высокочувствительный. Аппаратура включает источник энергии, спектрограф и устройство для регистрации и оценки относительной интенсивности спектральных линий. Приборы разнообразны по конструкции.

Пламенная фотометрия используется для анализа растворов и вод. Раствор вводится в пламя газа. Он излучает лучи характерного цвета, интенсивность которых изменяется в зависимости от количества введенного элемента. Это оптический анализ. Приборы различные по конструкции.

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия. Анализируемый раствор распыляется в лучах в виде аэрозоля и измеряется степень поглощения атомов исследуемого элемента излучения стандартным источником света. Абсорбционный метод дополняет эмиссионный, имеет преимущества из-за более высокой чувствительности и установления микроколичества элемента. Определяется более 60 химических элементов.

Рентгеноспектральный анализ слабочувствительный, определяется элемент с количеством более 0,1% в породе. Анализируются металлы в виде образцов порошка, раствора или плавки. При воздействии рентгеновских лучей на образец появляется вторичное излучение. Полученный спектр идентичен спектру при бомбардировке электронами.

Рентгеноструктурный анализ используется для установления кристаллической структуры, для идентификации веществ и определения состава смесей, содержания минералов в глинах. Разработано несколько методов определения.

Флуоресцентный метод измеряет интенсивность флуоресценции растворов. Это достигается облучением раствора пробы монохроматическим светом и наблюдением испускаемого излучения под прямым углом в отношении падающего луча. Вещество поглощает свет выборочно. Для определения движения подземных вод включается красящее вещество флуоресцин желтого цвета.

Хроматография базируется на графическом использовании цвета при идентификации соединений, изолированных процессами диффузии. Делят на абсорбционную и распределительную хроматографию: существует бумажная тонкослойная, колончатая, парофазная (газовая). Используют для качественного и количественного разделения органических и неорганических веществ.

Пирохроматография используется для определения углеводов с высокой температурой кипения.

Активационный (нейтронный) метод основан на изучении ядерных реакций – производится облучение исследуемого образца медленными нейтронами в реакторе.

Колориметрический метод основан на переводе определенного компонента в окрашенное соединение и установление его концентрации по интенсивности или оттенку окраски.

Полярографический (электрохимический) метод основан на получении и интерпретации кривых «ток-напряжение».

Кинетический метод основан на зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

При наличии выбора приборов для анализа применяют тот метод, который характеризуется высокой *точностью, чувствительностью и производительностью*.

13.2.2. Полевые геохимические методы анализа

В полевых условиях при наличии приборов проводят некоторые виды анализа. Это вызвано потерей части геохимической информации при длительном хранении отобранных образцов. Происходит дегазация ртути, иода, изменение состава газов в атмогеохимических пробах, осаждение элементов-индикаторов вод и т.д. При геохимических поисках полезных ископаемых многие элементы-индикаторы определяются экспрессивными полевыми ядерно-физическими методами. Выбор комплекса необходимых полевых аналитических методов для геохимического изучения геологических систем зависит от задач исследования и типа изучаемых пород.

При литогеохимических исследованиях используются следующие методы анализа: ядерно-физические методы с фиксированной настройкой каналов на определенные элементы, со сканированием по спектру от 20 до 82 элементов. Их можно определять аппаратурой РКК-103, Барс-3, Гагара, полевая аналитическая лаборатория «Геос» с приборами АР-104, АР-109, Роса 2, Спарк-2, дукат-2. В комплекте с АР-109, Фанта имеются полевые вычислительные комплексы ПВК-

1, ПВК–2, позволяющие обрабатывать на месте аналитическую информацию. Определение *Ca, Fe, V, Th, K* выполняется на аппарате ЭРА–111, фтора – на СП–3М. Атомно-абсорбционные методы используются для определения валовой ртути (приборы АГП–01, РГА–10, ДАР–1), формы ртути – на приборе ТАР–2, золота и серебра – на АПЗ–1. Для определения халькофильных элементов подходит лазерный анализатор керн ЛАК–1.

При гидрогеохимических методах исследования элементы определяются полевыми лабораториями ПЛАВ–2, Комар–2, Поиск, рН и Eh-метры, физико-химическими методами на основе ионно-селективных электродов РХ «Автомат».

Использование биогеохимического метода позволяет в полевых условиях определять элементы-индикаторы в пробах золы и измельченной брикетированной фитомассе, древесных спилах с использованием приборов АР–104, Спарк-2, Дукат.

В отобранных пробах почвенного воздуха или в приземном слое в полевых условиях можно определять *He* (приборы ИНГЕМ–1, ИНГЕМ–2), *CO₂*, *CH₄*, *O₂* (приборы ШИ–10, ИГД), *H₂S*, *SO₂* (приборы ФАР–2–11а, УГ–2), радон (приборы СГ–11, ЭМ–6), хроматографическое определение некоторых газов (приборы ХПМ–4, ХПМ–5, ХПЧ–1), газы *CO*, *O₂*, *CH₄* и другие с помощью дистанционных трассовых анализаторов на основе диодных лазеров (АГЛ–01, АГЛ–2). В полевых условиях для дегазации жидкости используется аппарат МПД–1.

14. ГЕОХИМИЧЕСКОЕ КАРТОГРАФИРОВАНИЕ И РАЙОНИРОВАНИЕ

Картографирование содержания химических элементов в породах, водах и растениях используется для прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых, решения вопросов охраны природной среды, при медико-геохимической оценке территории. На основе геохимического картографирования производится районирование, которое необходимо для реализации эффективного и рационального природопользования.

14.1. Геохимическое картографирование

Основы геохимического картографирования были разработаны А.Е. Ферсманом в начале 30-х годов XX столетия. Массовое составление геохимических карт начато в период использования геохимических методов при поисках полезных ископаемых.

В соответствии с общей методологией геохимии карты разделяются на три вида: *элементов и их ассоциаций; систем; процессов.*

Для территории СССР составлена геохимическая карта в масштабе 1:20 000 000 (автор А.И. Перельман). Для отдельных рудных полей имеются карты масштаба 1:2 000.

С целью поисков полезных ископаемых составляются карты *элементов и их ассоциаций*. На их основе можно решать следующие задачи:

- деление изучаемой площади на участки по типам геохимической специализации;
- выделение потенциально рудоносных геологических комплексов, зон, фаций, метасоматитов, ореолов;
- оценку участка по коэффициентам (кларк-концентрации или рассеивания);
- отражать фоновое и аномальное содержание элементов в породах;

На геохимических картах *систем* показывается размещение различных систем, для которых на самой карте или в условных обозначениях приводится геохимическая характеристика. Например, геохимическая карта СССР масштаба 1:10 000 000 показывает сочетания геологических формаций с типом их дислоцированности. Выделены комплексы платформенных чехлов и их деформированных частей, а также комплексы щитов, кристаллических массивов, геосинклинальных и складчатых, орогенных и активизированных областей. В каждом комплексе устанавливаются участки по вещественному составу, приводится геохимическая характеристика с выделением литофильных, халькофильных и сидерофильных комплексов с характерными для них ассоциациями химических элементов.

Геохимические карты *процессов* показывают пространственное распределение щелочно-кислотных, окислительно-восстановительных условий, осадкообразования, выветривания и т.д.

14.2. Геохимическое районирование

Выделение геохимических территориальных единиц разных рангов представляет собой *геохимическое районирование*. Его проводят в результате накопления региональной информации по геохимии элементов на основе геохимического картографирования. Таксономические единицы районирования предложены А.Е. Ферсманом в 30-е годы XX столетия. Они приживаются с трудом в геологии и геохимии, хотя и представляют собой практический интерес при решении вопросов прогнозирования, поисков рудных месторождений и др. Используются различные критерии для выделения таксономических единиц геохимического районирования. Рассмотрим геохимические объекты разного ранга.

Геохимические системы – природные сочетания элементов, которые вызываются основными геотектоническими циклами земной коры или климатическим режимом широтных зон.

В системах протекают *геохимические циклы* элементов – процессы, под влиянием которых элемент после целого ряда миграций возвращается в старое состояние или соединение, чтобы сызнова начать миграцию.

В ходе районирования представляет интерес генезис минералов или горных пород для установления закономерностей формирования концентрации элементов.

Установление *генезиса* – это определение физико-химической обстановки, в которой шло образование и пребывание минералов и пород. При установлении генезиса иногда получается сложная генетическая картина, так как общие законы равновесия физико-химических систем не всегда реализуются в чистом виде.

В геохимической системе А.Е. Ферсман выделял таксономические единицы: пояса, поля, концентры, узлы, эпохи, провинции, области, формации, стадии, фазы, фации.

Геохимический пояс – области тектонического нарушения, окаймляющие более устойчивые щиты и представляющие районы специфичной геохимической миграции. Например, великий серебряный пояс Америки.

Геохимические поля – определенные участки протекающих геохимических процессов, связанные преимущественно с водными и материковыми накоплениями и перемещениями химических масс.

Геохимические концентры (первичные и вторичные) – зональное распределение химических образований вокруг остывающих массивов или вторичных изменений минеральных ассоциаций.

Геохимические узлы – наложение нескольких тектонических, климатических типов или циклов и вызванные ими особенности геохимической концентрации элементов.

Геохимические эпохи – периоды специфического накопления отдельных элементов или ассоциации элементов.

Геохимические провинции – участки геохимически однородные и характеризующиеся определенными ассоциациями химических элементов.

Геохимические области – участки земной коры, отличающиеся определенным накоплением некоторых элементов значительно выше кларка данной геосферы, например, пегматитовые поля, соляные озера.

Геохимические формации – сочетания элементов и минералов, объединенных определенными границами физико-химических равновесий (геоэнергетические уровни).

Геохимические стадии – основные периоды в истории охлаждения Земли как космического тела и его дальнейших изменений под влиянием геохимических процессов.

Геохимические фазы – отдельные территориальные отрезки физико-химических процессов охлаждения магматических расплавов и их дериватов.

Геохимические фации – часть земной поверхности, которая обладает одинаковыми физико-химическими и геохимическими условиями накопления и формирования осадочных пород.

С появлением новой информации классификационные признаки и таксономические единицы для районирования изменяются. Каждый автор стремится привнести что-либо новое и оригинальное. В результате при аналитическом сравнении таксонов в историческом аспекте иногда с трудом удастся найти общие черты районирования.

А.А. Смыслов и др., при проведении региональной геохимической зональности территории СССР использовал следующие таксономические единицы: мегаблоки, пояса, провинции, области и зоны.

Мегаблоки имеют субмеридиональное простираие и отличаются геохимической специализацией. Например, Казахстанско-Западносибирский салический мегаблок литофильной и халькофильной специализации.

Геохимические пояса – участки рудной специализации, например, Енисейско-Кызылкумский железнорудный пояс.

В пределах пояса выделяется *провинция* – участки сингенетической, эпигенетической экзогенной аккумуляции ведущих, преимущественно литофильных элементов.

Область – участки со своей характерной геохимической специализацией (сидерофильной, халькофильной, литофильной).

Зоны выделяются по активизации, связанной с орогенными участками: зоны активизированных окраин и платформ с определенной геохимической специализацией; суборогенные зоны с халькофильно-литофильной специализацией; зоны краевых прогибов; зоны глубинных разломов и т.д.

Если территориальные единицы иногда выделяются по негеохимическим признакам, то их характеристика основана на специфических геохимических показателях. Геохимическое районирование требует дальнейшего развития и совершенствования.

15. РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

Рассмотренные общие закономерности миграции, концентрации и рассеяния химических элементов в гипо- и гипергенной зонах позволяют лучше понять особенности миграции и концентрации элементов в отдельных регионах. Для нас представляет интерес геохимия Беларуси (запад Восточно-Европейской платформы), ее исторический аспект и современное состояние. На основе накопленной геохимической информации научно-исследовательскими и практическими геологическими организациями Беларуси приводим обобщенную информацию по имеющимся в нашем распоряжении материалам (Геология Беларуси, 2001 и др.).

15.1. Особенности геологического строения Беларуси и его влияние на концентрирование химических элементов

Внутренняя структура фундамента Беларуси была создана в процессе трансформации первичной океанической коры в континентальную. В формировании структур фундамента выделено три этапа: *птоокеанический (раннеархейский), переходный (позднеархейско-раннепротерозойский) и континентальный (раннепротерозойский)*, которые отличаются закономерностями концентрации химических элементов.

В *птоокеанический этап* накапливались мощные базитовые и пелитовые серии пород, которые под действием метаморфизма в условиях гранулитовой фации превратились в гранулит-базитовые и гранулит-гнейсовые метаморфические комплексы с локальными проявлениями гранитоидного метаморфизма. Валовой химический состав соответствует базальту с региональной геохимической специализацией базитовых комплексов на железо, титан, ванадий, скандий и обедненность их хромом и никелем.

Переходный этап характеризуется существенной ролью тангенциальных, в основном, сжимающих напряжений. Образовались сложные структуры гранулитового пояса с мощными зонами бластомилонитов. Геодинамические обстановки разнообразны. Метаморфические и магматические породы обусловили возникновение различных по составу и генезису рудопоявлений. Специализированная на железе первоначальная порода предопределила концентрацию железорудных скоплений (Околовские железистые кварциты, Новоселковские ильменит-магнетиты габбро-норитовой формации). С вулканогенно-кремнисто-железистой формацией связываются сульфидные концентрации. В конце переходного этапа внедрялись гранитоиды (жуховичский, выгоновский и бобовнянский комплексы). В их экзоконтактах формировались зоны грейзенизации, скарнирования с повышенным содержанием вольфрама, олова и других металлов.

Для переходного этапа характерно формирование Центрально-Белорусского прогиба с накоплением терригенных, эффузивно-терригенных и кремнисто-вулканогенных отложений. Эндогенные процессы протекали, в основном, в его западной части.

Континентальный этап характеризуется глыбовыми тектоническими движениями, которые привели к усложнению структур. Образовались суперрегиональные глубинные разломы и зоны интенсивного проявления корового гранито-

идного интрузивного и меньше эффузивного магматизма. Формировались магматические комплексы с редкометальной и редкоземельной геохимической специализацией (габбро-анортозит-рапакиви-гранитная, субщелочные калиевые граниты, оливин-долеритовая, щелочные габброиды и сиениты). Протекали процессы щелочного метасоматоза с концентрацией ряда элементов вдоль зон разломов. Отмечены геохимические признаки обнаружения редких металлов в пределах шеелит-скарновой и медно-молибденовой формации, которые приурочены к субщелочным гранитоидам мостовского комплекса и ильменит-апатитового оруденения в субщелочных габброидах. Внедрялись интрузии габбро-гипербазитов со специализацией на медь, никель, платиноиды и золото.

Изученность большинства комплексов фундамента Беларуси недостаточная, возможна их металлогеническая специализация.

На континентальном этапе было завершено формирование внутренней структуры кристаллического фундамента. На всей территории установился *платформенный геохимический режим*, в котором выделяются *готский, ранне- и позднебайкальский, каледонский, герцинский и киммерийско-альпийский этап развития*.

Раннебайкальский этап (средний рифей – ранний венд) в тектоническом отношении представлен внутриконтинентальным рифтогенезом и формированием Воыно-Оршанского палеопрогиба, который пересекает Беларусь с юго-запада на северо-восток полосой шириной 200 км. Сформировалась Оршанская впадина. Вероятно выделение здесь карбонатитового и кимберлитового магматизма. В пределах бортовых частей прогиба предполагается обнаружение концентрации редких элементов. В Оршанской впадине возможна концентрация нефтегазоносных толщ.

На позднебайкальском этапе (поздний венд – ранний кембрий) образовалась толща мощностью около 300 м вулканогенной трапповой и вулканогенно-осадочной формации воынской серии на юго-западе Беларуси с концентрацией меди, возможно золота. В Кобринско-Могилевском палеопрогибе существовал морской бассейн.

В *каледонский этап* (кембрий, ранний девон) с большей части территории Беларуси происходил снос веществ, за исключением опускающейся западной части. С осадками этой части впадины связываются перспективы невысокой нефтегазоносности. Ордовик оставил маломощные отложения с единичными прослоями горючих сланцев и фосфоритов.

Герцинский этап (средний девон – средний триас) характеризуется формированием Припятского прогиба на протяжении позднего девона. В карбоне, перми и раннем триасе завершалось формирование прогиба, в котором образовались нефтеносные области, крупные соленосные и сланценозные бассейны. С осадками рифтовой стадии развития связаны давсонит-бокситовое оруденение, региональная угленосность каменноугольных отложений, промышленные рассолы.

В пределах Северо-Припятского плеча и Жлобинской седловины установлено проявление кимберлит-пикритового магматизма на уровне речичского горизонта франского яруса (Никитин, Дроздов, Штефан и др., 1997). Однако они могут быть не перспективны в отношении алмазности (Веретенников, Корзун, Корнейчик и др., 1997).

На заключительном этапе (поздняя пермь – средний триас) развития Припятского прогиба накапливалась молассоидная пестроцветная формация.

За пределами Припятского прогиба и Брестской впадины в герцинский этап отлагались терригенные и карбонатные фации с ресурсами подземных вод. Развивалась Белорусская антеклиза – обособленная положительная структура.

Киммерийско-альпийский этап (поздний триас) характеризуется прогибанием Припятско-Днепровской синеклизы вплоть до линии Молодечно – Орша. В позднем триасе происходило общее поднятие территории Беларуси, поэтому осадконакопление характерно для ее южной части (средняя юра). С озерными и мелководно-морскими осадками средней юры связаны залежи бурых углей в западной части Припятского прогиба.

Максимальная трансгрессия моря достигла в меловой период. С мелководными отложениями связано осаждение кварцево-глауконитовых песков, фосфоритов. В позднемеловую трансгрессию отлагался писчий мел, иногда – силициты.

Начиная с палеогена поверхность Беларуси приподнимается выше уровня моря. Отложения мезозоя размываются и деформируются. В дальнейшем в палеогене происходят периодические погружения и поднятия, трансгрессии и регрессии с образованием мелководных бассейнов, в которых встречаются отложения фосфоритов, глауконитовых песков и проявления янтаря.

В позднем олигоцене юг Беларуси испытывает подъем и в дальнейшем не покрывается морем, за исключением небольших прогибаний, в которых встречаются песчано-глинистые толщи с угольными пластами и глинистые толщи в озерных водоемах.

Геоморфологические и климатические условия четвертичного периода обеспечили формирование отложений торфа, гравия, песка, глин, вторичных отложений мела, пресноводной извести, сапропелей.

Таким образом, геологическое развитие территории Беларуси обусловило многократные периоды осадконакопления и корообразования, формирование фундамента и осадочного чехла, что способствовало локальной концентрации основных, редких и рассеянных элементов иногда в виде промышленного рудопроявления и нефтегазоносности. Это обязывает изучение геохимии состава пород в геологическом времени.

15.2. Геохимия кристаллического фундамента

Кристаллический фундамент вскрыт более 4500 скважинами, которые пробурены неравномерно. Единичные скважины имеются на востоке и северо-востоке. На основании изучения скважин установлена сложность строения глубоко-кометаморфизированных пород, которые подверглись интенсивной ультраметаморфической переработке в минералы, структуры, текстуры и обновленный химический состав.

Архейская щучинская серия слагает практически весь фундамент Беларуси, а нижнепротерозойская околоская и житковичская серия – небольшие площади соответственно в центре и на юге Беларуси. Гнейсовые толщи амфиболитовой фации имеются в центре республики, базальты и кислые породы – по профилю Гродно–Старобин.

По Г.Г. Доминиковскому (1978), архей представлен метаморфическими (кристаллосланцы и гнейсы) и магматическими (граниты, габбро-нориты) образованиями. В верхнем протерозое метаморфические образования околоской серии состоят из гнейсов и сланцев, а магматические – из гранитов и габбро. В среднем протерозое обнаружена магматическая гранодиоритовая формация и в песковском комплексе – габбро, габбро-анортозиты, габбро-диабазы, диабазы и микроклиновые граниты. В верхнем протерозое также отмечены кварцитопесчаники и кварцевые порфиры.

Главные разновидности пород основного состава заборской толщи щучинской серии характеризуются следующими основными геохимическими особенностями (Геология Беларуси, 2001): содержание SiO_2 составляет 39,13–49,67%, MnO – 0,16–0,36, K_2O – 0,33–1,29, P_2O_5 – 0,16–1,01, повышенное количество TiO_2 (1,33–3,76), Al_2O_3 (10,83–14,51), FeO (8,37–15,72), CaO (8,14–10,22), MgO (2,60–7,49), Na_2O (1,61–3,11%). Закись железа FeO преобладает над оксидом Fe_2O_3 (3,35–12,11%).

Среднее содержание микроэлементов в заборской толще распределяется следующим образом: близкие величины к кларку характерны для Cr , Ni , Pb , Mo , Sn , Ga , Sr , Zr , Y , Yb ; выше кларка содержание V , Co , Sc , Cu , Zn ; ниже кларка земной коры количество Ti , Ba , Be , Nb , La .

В гнейсах литвинской толщи щучинской и кулажинской серии химические элементы по содержанию близки к кислым породам: повышено количество SiO_2 (49,02–71,76%), Al_2O_3 (12,66–19,84), K_2O (1,23–4,79), P_2O_5 (0,09–34), меньше, чем в основных породах, TiO_2 (0,36–1,49), Fe_2O_3 (0,72–4,07), FeO (1,67–8,60), MnO (0,02–0,20), MgO (1,07–5,33), CaO (1,21–6,16), содержание Na_2O примерно одинаковое (2,07–3,65%).

Микроэлементы в гнейсах литвинской толщи практически мало чем отличаются по величине от кларка (V , Cr , Sc , Cu , Pb , Zn , Mo , Sn , Ga , Sr , Be , Zr , Nb , Y , Yb), повышено содержание Co , Ba , La , ниже кларка – Ni .

В рудьянской толще нижнего архея вскрыты метаморфические породы, представленные кристаллическими сланцами, гнейсами, кварцитами, мрамором. Особенности их химического состава следующие. Мрамор, кальцифиры, магнезиально-кальциевые метасоматиты выделяются низким содержанием петрогенных элементов, за исключением кальция и магния: SiO_2 (2,60–51,29%), TiO_2 (0,03–0,38), Al_2O_3 (0,30–5,64), Fe_2O_3 (0,40–1,15), FeO (0,49–1,93), MnO (0,04–0,10), Na_2O (0,20–1,05), K_2O (0,06–0,22), P_2O_5 (0,01–0,08), MgO (2,07–16,64), CaO (25,15–51,62%). Максимальные величины петрогенных элементов у кальцифиров и магнезиально-кальциевых метасоматитов. В гнейсах петрогенные элементы в количественном отношении приближаются к породам кислого и основного состава, занимая промежуточное положение между ними по отдельным элементам.

Распределение микроэлементов в гнейсах рудьянской толщи следующее: большинство элементов в количественном отношении приближается к кларковой величине при более высоком содержании Co и низком – Ni , Sr , Be , Zr , Nb . В карбонатно-мраморных породах концентрируется Co , близко к кларку количество Mo , Sn , Sr , остальные элементы (V , Cr , Ni , Sc , Cu , Pb , Zn , Ba , Be , Zr , Nb , Y , Yb) имеют величины значительно меньше их кларков.

В нижнем протерозое житковичской серии сланцы люденевичской свиты представляют собой непрерывный ряд пород с содержанием SiO_2 54–97%. Преобладает закисное железо над окисным при низком содержании Na_2O и CaO . По мере увеличения кремнекислотности пород в них наблюдается снижение содержания микроэлементов.

Кожановичская свита житковичской серии нижнего протерозоя представлена дацитами, трахидацитами, риодацитами и риолитами. По химическому составу эти породы занимают промежуточное положение между известняково-щелочной и субщелочной сериями пород калиево-натриевого ряда. Они обогащены Ba (0,24%) и обеднены V , Cr , Ni , Cu . По мере возрастания SiO_2 в породах увеличивается щелочность за счет K_2O и резко снижается содержание Mg , Ca , Zr , Sn , Mo , $P3Э$.

Кварцитовидные песчаники белевской свиты нижнего протерозоя по химическому составу отличаются более высоким содержанием SiO_2 (88–94%), Al_2O_3 (1–5), суммарного железа ($Fe^{3+} + Fe^{2+}$ 1–5%), остальные петрогенные элементы в сумме не превышают 1,4–1,6%. В них отмечено повышенное количество Co (10 г/т), Cu (40), Pb (30), Sn (3,7), Zr (300), Y (50), Yb (4,5), La (65 г/т) за счет обогащенности пород обломочными минералами циркона, монацита, сульфидов.

Верхнепротерозойские отложения занимают около 85% территории Беларуси и представляют собой терригенные, вулканогенные и вулканогенно-осадочные толщи мощностью 1000–1300 м, расположенные на кристаллическом фундаменте. Их относят к платформенным образованиям, продолжением которых являются палеозойские, мезозойские и кайнозойские отложения.

По исследованиям и обобщениям В.Е. Бордона (1978), кристаллический фундамент Беларуси в геохимическом отношении детально изучался, начиная с 1953 г. В нем выделены кислые, основные и средние породы.

Кислые породы, по сравнению с аналогичными породами литосферы, удерживают больше Ni , Co , V , Cr , Pb , Mo , W , Nb , Ta , Ag , Ge , La , Yb , Ga , Sc , Ce , Sb ; средние породы относительно обогащены Co , Mo , Ag , Ge , La , Yb , Ga , Sc , Ce , P , Sb ; для основных пород характерны Co , W , Ag , Ge , La , Ga , Be , Sn , P , Sb . Это обогащение в пределах кларка, однако, оно оказывает влияние на геохимические особенности и специализацию осадочных пород, образовавшихся в значительной степени при разрушении кристаллического фундамента.

Фоновое содержание макро- и микроэлементов в главных типах пород гнейсово-мигматитовых комплексов кристаллического фундамента Беларуси приведено в работе А.А. Архиповой (1997) (табл. 24).

Рассчитанный фон метаморфических пород среднего и кислого состава раннего докембрия сопоставим с кларком пород по А.П. Виноградову, но с более высоким содержанием Sc , низким Sr (средние породы) и Be (кислые породы).

Таблица 24

Среднефоновое содержание петрогенных оксидов (масс. %) и микроэлементов (г/т) в главных типах пород гнейсово-мигматитовых комплексов фундамента Беларуси (А.А.Архипова, 1997)

Оксиды, микро-элементы	Гнейсы среднего состава			Породы кислого состава		
	бедные <i>Ca</i>	богатые <i>Ca</i>	бедные + богатые <i>Ca</i>	гнейсы	мигматиты амфиболитовой фации	гнейсы + мигматиты
% <i>SiO</i> ₂	62,85	59,54	61,23	71,43	71,15	71,25
<i>TiO</i> ₂	0,73	0,97	0,85	0,38	0,36	0,37
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	15,75	15,33	15,55	12,98	13,48	13,30
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	2,25	2,46	2,35	1,76	1,56	1,63
<i>FeO</i>	4,51	5,64	5,07	2,48	1,31	1,74
<i>MnO</i>	0,09	0,10	0,09	0,05	0,04	0,04
<i>MgO</i>	2,73	3,11	2,92	1,58	0,86	1,12
<i>CaO</i>	2,94	5,51	4,20	2,14	1,45	1,70
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	3,24	4,07	3,65	3,22	2,78	2,94
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	2,71	1,21	1,97	2,68	5,83	4,68
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	0,23	0,34	0,28	0,17	0,17	0,17
П.п.п.	1,60	1,44	1,52	0,96	0,79	0,85
К-во проб	182	175	357	109	189	298
<i>z/m V</i>	88	140	110	60	45	52
<i>Cr</i>	55	70	60	43	15	28
<i>Ni</i>	30	34	31	20	12	16
<i>Co</i>	18	27	21	12	8,2	9,8
<i>Sc</i>	16	25	19	9,4	9,1	9,2
<i>Cu</i>	37	45	40	26	40	33
<i>Pb</i>	16	9,6	14	13	28	21
<i>Zn</i>	70	100	82	51	38	44
<i>Mo</i>	1,5	1,8	1,6	1,6	1,3	1,4
<i>Sn</i>	3,5	3,1	3,4	3,0	3,5	3,3
<i>Ga</i>	20	19	20	18	21	20
<i>Sr</i>	290	350	310	380	370	370
<i>Ba</i>	810	380	660	890	1900	1400
<i>Be</i>	1,7	1,6	1,6	1,7	1,8	1,8
<i>Zr</i>	215	190	200	200	190	190
<i>Nb</i>	15	12	14	15	15	15
<i>Y</i>	29	29	29	25	25	25
<i>Yb</i>	3	2,7	2,9	2,7	3,1	2,9
<i>La</i>	59	78	65	68	56	53
К-во проб	386	211	597	245	292	537

15.3. Геохимия древних кор выветривания и осадочных пород Беларуси

15.3.1. Коры выветривания запада Восточно-Европейской платформы

Коры выветривания, развитые на породах кристаллического фундамента. С древними корами выветривания связаны месторождения первичных и вторичных каолинов, бокситовая минерализация, проявление железных руд, повышенное содержание ряда химических элементов, россыпные концентрации ценных минералов. Вещественный состав и геохимические особенности кор выветривания исследовались под руководством А.С. Махнач, Н.Н. Левых (1973), Н.Н. Левых (1999). На территории Беларуси (запада Восточно-Европейской платформы) известны коры выветривания, развитые на породах кристаллического фундамента в пределах различных тектонических структур и отдельных горизонтах платформенного чехла: докембрийские, раннекембрийские, предсреднедевонские, предпоздне- и позднедевонские, каменноугольные, мезозойские и кайнозойские. Они представлены, в основном, остаточными образованиями, верхние горизонты которых уничтожены денудационными процессами, и полигенетичны из-за преобразования на более поздних этапах под толщами осадочных пород. В процессе выветривания происходит дезинтеграция пород материнского субстрата с перераспределением химических элементов, в результате которого возможна концентрация ценных элементов и минералов. Происходит интенсивный вынос *Na*, *Ca*, *Mg*, *K*.

Коры выветривания в процессе преобразования обогащаются глинистыми минералами: латериты, гиббсит-каолиновая минерализация, каолин, бокситы. Наиболее мощные коры на западе и юге Беларуси, где тектонические условия благоприятствовали их сохранности.

Процессы выветривания приводят к окислению железа и его накоплению в виде рудопроявления с содержанием до 50% *Fe*. Отмечены повышенные и аномальные содержания *Ti*, *V*, *Ni*, *Co*, *Zr*, *Y*, *La*. Например, коры выветривания Микашевичско-Житковичского выступа достигают местами до 300г/т иттрия и до 200г/т лантана.

В пределах Белорусского массива имеются предпосылки для концентрирования россыпных ильменита, лейкоксена, рутила, циркона. На юге Беларуси возможно выявление оловянных и комплексных олово-редкометальных россыпей (бассейн р. Уборть с мезозойскими корами выветривания).

Коры выветривания кристаллического фундамента обладают коллекторскими свойствами. В ряде районов Беларуси к ним приурочены пресные и минерализованные воды с мощностью водоносного горизонта в несколько десятков метров. По химическому составу пресные воды преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые с минерализацией 0,2–0,4г/л.

Коры выветривания, развитые на породах платформенного чехла. На осадочных породах они выражены слабее, чем на кристаллическом фундаменте, так как материнский субстрат сложен преимущественно продуктами разрушения выветрелых пород фундамента, в которых отдельные соединения находятся в термодинамическом равновесии с обстановкой гипергенеза.

На породах платформенного чехла коры содержат преимущественно каолинит с высокоокристаллизованными разностями, по сравнению с породами материнского субстрата (песчаники, алевролиты, глины, известняки, доломиты, мергели, базальты, нефелиниты, лейцититы, эффузивы трахидацитового состава). На породах вулканогенной толщи елецкого горизонта верхнего девона формировался монтмориллонит, темноцветные минералы замещаются карбонатами. Слабо выветриваются породы карбонатного состава – известняки, доломиты, мергели.

Коры выветривания платформенного чехла перспективны на алюминий, являются источником формирования россыпных концентраций ильменита, магнетита, лейкоксена. В отдельных случаях концентрация тяжелых минералов достигает 5-8% от всей породы.

15.3.2. Геохимия осадочных пород

Геохимия и металлоносность осадочного чехла Беларуси рассмотрена в монографии В.Е. Бордона (1997). В пределах республики выделено пять основных этапов осадкообразования:

- доордовикский (рифей, венд, кембрий) – первая фаза накопления терригенного материала;
- ордовикско-каменноугольный – первая максимальная фаза карбонатакопления;
- пермско-среднеюрский – вторая фаза накопления терригенного материала;
- верхнеюрско-нижнепалеогеновый – вторая фаза карбонатообразования;
- среднепалеогеново-неогеновый – третья фаза накопления терригенного материала.

В платформенном чехле республики 24,5% занимают карбонатные отложения, 20,7 – глинистые, 34,7 – песчано-алевритовые, 14,8% – отложения солей.

По В.Е. Бордон, Л.И. Матрунчик (1990), геохимическая модель осадочного чехла Беларуси представлена в табл. 25.

Содержание элементов в осадочной толще колеблется в широких пределах. По сравнению с фундаментом, наблюдается более высокое содержание *Cu*, *Ti*, *V*, *Mn*, *Ga*, *Zr*, *Ba*, *Pb* и дефицит *Ni*, *Co*, *Be*, *Cr*, *Sr*, *Y*, *Yb*.

В осадочной оболочке выделены три группы пород по концентрации химических элементов:

- карбонатные – *Ca*, *Mg*, *S*, *P*;
- глинистые – *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Ga*, *Sr*, *Pb*, *Al*, *Fe*, *K*, *Na*;
- песчано-алевритовые отложения – *Li*, *Be*, *Y*, *Rb*, *Zr*, *Ba*, *Yb*, *Hg*, *Si*.

Кембрийские отложения в своем составе включают глауконит, фосфаты, пирит, доломит, кальцит, сидерит, гипс, барит, преобразованные слюдистые минералы (А.А. Махнач, 1989; В.И. Абраменко, 1990). Отмечается диагенетическая и катагенетическая регенерация кварца и полевых шпатов. Слюдь подвергались гидратации и выщелачиванию. Фосфатная минерализация незначительная. На северо-западе, где развиты сульфатные отложения присутствует катагенетическая гипсовая минерализация. Баритовый цемент имеется на северо-западе и юго-западе Беларуси.

Таблица 25

Геохимическая модель осадочного чехла Беларуси
(В.Е. Бордон, Л.И. Матрунчик 1990)

Порода	Осадки в бассейнах седиментации	Генезис	Главные минералы	Петрогенные элементы	Минералогенные элементы	Наиболее распространенные микроэлементы	Объем от общей массы пород, %
Песчаники и алевролиты	пески, алевролиты	кластические осадки	кварц, полевые шпаты темноцветные	<i>Si</i>	<i>Ti, Zr, Sn, Cu, Fe</i>	<i>Zr, Ba, Li</i>	34,7
Глины и сланцы	глинистые илы	то же	глинистые минералы, кварц, полевые шпаты	<i>K, Na, Al</i>	<i>Cu, Fe</i>	<i>V, Mn, Cu, Ti, Ga</i>	20,7
Карбонаты	известковые и доломитовые илы, рифы	биохимические, неорганические, кластические осадки	кальцит, доломит	<i>Ca, Mg</i>	<i>Cu, Pb</i>	<i>Sr, P, S</i>	24,5
Эвапориты	соли	осаждения из пересыщенных растворов	галит, сильвинит, гипс, ангидриты	<i>K, Na</i>	<i>K, Na</i>	–	15,4
Конгломераты, тиллиты	гравий, галечник, валуны	кластические осадки	обломки пород, кварц, полевой шпат	<i>Si</i>	–	<i>Zr, Ti, Cu</i>	2,1
Прочие (угли, фосфориты)	разные	разный	различные	<i>C, P</i>	<i>P, C</i>	<i>V, Ga</i>	2,6

Ордовикские карбонатные отложения включают гипс почти во всех горизонтах, образования которого связано с эвапоритовыми растворами, фильтровавшимися сверху из среднедевонского бассейна галогенеза. среднего девона условиями обитания мелководного бентоса и постседиментацией.

Девонские отложения формировались в процессе седиментогенеза (сингенеза). Вещественный состав отложений разнообразный как и большой диапазон условий залегания.

В Припятском прогибе представлены отложения:

- карбонатные и карбонатно-глинистые подсолевые и межсолевые отложения;
- терригенные подсолевые и межсолевые отложения;
- соленосные отложения и их фациальные аналоги;
- надсолевые отложения.

Формирование этих отложений происходило под влиянием диагенеза, геостатического уплотнения, постдиагенетической перекристаллизации различных морфологических типов, трещинообразования (диагенетических и тектонических трещин), выщелачивания, доломитизации, катагенетической минерализации в порах, трещинах, кавернах и гнездах, сульфатной минерализации в известняках, аргиллитах, туфах и туффитах, галогенеза. Галитовая минерализация встречается на разных стратиграфических уровнях межсолевого комплекса и практически во всех горизонтах девонских подсолевых отложений. Ее формирование обусловлено деятельностью рассолов верхней и нижней соленосных толщ.

Терригенные породы подвергнуты постседиментационным изменениям с образованием аутигенных цемента, трансформировались полевые шпаты, биотит, незначительно изменены кварц и мусковит.

Глинистые минералы подвержены каолинитизации и гидрослюдизации.

В подсолевой и надсолевой толще формировались карбонатный, сульфатный и галитовый цементы. Среди межсолевых и подсолевых песчаников встречаются галитовый цемент, доломит и ангидрит.

Соленосные породы отличаются высокой растворимостью. Галогенные осадки изначально высоко обводнены (каменная соль, сильвинит, карналлит и прослой карбонатов, сульфатов и соляных глин – галопелитов). На диагенетической стадии происходила перекристаллизация галогенных пород, особенно солей галита. Рассеянная разгрузка менее минерализованных рассолов из уплотняющихся галопелитовых и галитовых горизонтов в сильвинитовые и карналлитовые пласты приводила к замещению сильвина и карналлита галитом, карналлита сильвином.

Для Припятского прогиба характерно выщелачивание солей водами зоны активного водообмена. Вначале выносятся CaCl_2 , MgCl_2 , затем KCl и в конце NaCl . При выщелачивании карналлита удаляется MgCl_2 и образуется сильвин.

В надсолевых отложениях широко развита гипсовая минерализация. Зафиксирована известковая цементация в песчаниках и гравелитах. Отмечена барит-целестиновая минерализация в глинисто-карбонатных породах.

За пределами Припятского прогиба (Белорусская антеклиз, Оршанская впадина, Латвийская и Жлобинская седловина) ниже-среднедевонская толща представлена карбонатными породами, в которых преобладают минералы – кальций и гипс. Кальцит сформировался при значительном участии пресных подземных вод.

Гипсовый цемент оолитовых доломитов поровый, реже базальный. В породах горючего горизонта среди гипса и кальцита иногда встречаются пирит, марказит, сфалерит, галенит, халькопирит, барит и кварц.

Верхнедевонская толща за пределами Припятского прогиба сложена доломитами, в меньшей степени доломитовыми известняками. Взаимоотношение доломитовых кристаллов с продуктами окисления сульфидов указывает на то, что доломитизация осуществлялась в окислительных условиях. Иногда в карбонатных породах проявляются следы дедоломитизации и кальцитообразования. Доломитовые породы содержат карстовые пустоты с образованием доломитовой муки.

Каменноугольные отложения имеют сложное строение, условия залегания и полифазный состав. Наиболее полно изучены давсонитовая минерализация, зоны пластового окисления и конкреции пирита.

По количественным соотношениям минералов глинозема выделены в разрезе чередующиеся породы: давсониты, бокситы и глины. В породах с давсонитовой минерализацией встречаются новообразования кальцита, доломита, сидерита, гематита, гетита, пирита и др.

В песчано-алевритовых отложениях, перекрывающих пласты угля, широко развиты процессы пластового окисления, которые способны обеспечить формирование концентраций химических элементов с переменной валентностью. На отдельных участках угленосных отложений с пластово-инфильтрационными процессами связаны повышенные концентрации редкоземельных элементов, *U*, *Th*, *Be* и *Mo*.

В угленосных отложениях бобриковского горизонта Лельчицкой площади отмечаются конкреции пирита, содержание серы в углях достигает 1,5–3,5%. Изотопный состав серы (^{34}S 19,4–9,3‰) указывает на формирование пирита под действием морской воды, насыщавшей торфяные залежи, в результате сульфатредукции.

Юрские отложения в Припятском прогибе угленосные. Терригенные материалы представлены рыхлыми песками, слабоуплотненными песчаниками и алевритовыми, глинами, цеолитными песчаниками, крепко сцементированным глинисто-карбонатным веществом песчано-алевритовыми породами. Основой формирования бурого угля послужил торф.

Меловые отложения представлены писчим мелом всех ярусов с включением желваков кремня. Преобразованная минеральная форма кремня трансформируется в кварц.

Процесс кремнеобразования протекал в диагенезе с включением скелетов кремневых губок, радиолярий и диатомей, карбонатных раковин. После регрессии моря желваки разрушались, карбонаты растворялись в условиях слабощелочной реакции среды.

Отложения *палеогена* представлены преимущественно на юге Беларуси. Сводный стратиграфический разрез, составленный Л.И. Мурашко, указывает на распространение в палеоцене разнообразных отложений: опок, глин и песков с гравием кварца, кремня и фосфоритов в основании. В эоцене преобладают пески и алевриты глауконитово-кварцево-слюдистые с прослоями мергеля. В олигоцене отложения включают глины, алеврит, скопления угля и железистого песка, местами песчаника.

Неогеновая система изучена на разрозненных островных участках на юге и западе Беларуси.

В миоцене бриневский горизонт характеризуется углистыми песками с прослоями бурых углей, углистыми глинами и алевритами общей мощностью до 6м. Вышезалегающие отложения представлены глинами, алевритами, углистыми черными песками. В плиоцене продолжали накапливаться пески, глины, алевриты.

Четвертичные отложения вторично слабо преобразованы. Мощность от нескольких до 300м и более. Наиболее мощные отложения плейстоцена и незначительные – голоцена.

Глинистые минералы формируются в результате вермикулитизации (монтмориллонитизации) слюдистых минералов. Образуются смешаннослойные хлорит-вермикулитовые, гидрослюдисто-вермикулитовые минералы, источниками глин служат полевые шпаты, слюды, хлориты, амфиболы, пироксены. В полугидроморфных условиях слюда превращается в гидрослюда, затем в монтмориллонит и вермикулит. При выносе растворенного вещества из глинистой фракции в ней увеличивается содержание *Ni, Co, Cr, V, Cu, Ti, Mn, Pb, Zr*.

В четвертичных отложениях Беларуси установлены минеральные образования: бурые оксиды железа, пирит, опал, карбонаты, марганцовистые соединения, фосфаты (вивианит), и редко оксиды титана и др.

Происходит разрушение первичных минералов. В мелкопесчанистой фракции рыхлого материала с глубины 2м за 110тыс. лет разрушилось более 22% полевых шпатов, 40 – гранатов, 30 – циркона, рутила, турмалина, 70 – метаморфических минералов, 42 – эпидота, 70 – амфиболов, 75 – пироксенов, 70% лейкоксена.

Для породообразующих элементов в четвертичных отложениях Беларуси рассчитаны региональные кларки на основании анализов выполненных в 1400 образцах пород (табл. 26).

Таблица 26

Региональные кларки макроэлементов четвертичных отложений, %
(В.Е. Бордон и др., 2003)

Типы отложений	Элементы								
	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe³⁺</i>	<i>Fe³⁺</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S⁶⁺</i>
Моренные (52%)	31,4	7,1	3,9	0,4	1,2	2,6	0,3	2,5	0,02
Водно-ледниковые (31%)	37,1	4,6	2,1	0,23	0,3 6	0,4	0,4	1,2	0,008
Озерно-ледниковые (5%)	32,0	4,2	2,4	0,23	1,1 5	2,5	0,3	0,9	0,03
Аллювиальные, эоловые и др. (12%)	36,4	3,6	1,8	0,16	0,3 8	1,9	0,5	1,0	0,096
Покровные отложения	34,2	5,4	2,8	0,3	0,8	1,8	0,4	1,6	0,02
Четвертичная толща в целом	33,8	5,8	3,0	0,31	0,8 4	1,83	0,4	1,8	0,026

Наиболее высокий региональный кларк по Al , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg , Ca , K в моренных отложениях, Si – в водно-ледниковых, аллювиальных и эоловых, S^{6+} – в озерно-ледниковых, Na – в аллювиальных. Покровные отложения и четвертичная толща в целом по содержанию макроэлементов практически сходны.

15.4. Образование полезных ископаемых

Концентрация химических элементов и формирование полезных ископаемых определяется геологическим развитием региона, геохимическими процессами и палеогеографическими условиями в геологическом времени.

Геологические исследования позволили открыть ряд важных полезных ископаемых: строительные материалы и камни, калийные и карбонатные удобрения, нефть, каменная соль, минеральные воды. Установлены ресурсы и запасы бурых углей, горючих сланцев, сапропелей, железных руд, давсонита, редких металлов и высокоминерализованных рассолов. В разведке находятся месторождения железа, гипса, цеолитосодержащих силицитов, открываются перспективы выявления промышленно значимых месторождений фосфоритов, глауконита, пиррофиллита, сырья для изготовления минеральных волокон, янтаря, алмазов, редких, цветных и благородных металлов.

15.4.1. Горючие полезные ископаемые

Горючие полезные ископаемые в Беларуси представлены нефтью, бурым углем, горючими сланцами, торфом.

Промышленная нефтеносность установлена в Припятском прогибе. Нефть связана с подсолевыми терригенными, карбонатными, межсолевыми, верхними солевыми отложениями верхнего девона.

Отложения нефти относятся к сапропелевому и смешанному типам. Степень катагенеза органического вещества характеризуется низким уровнем. Состав и свойства нефтей изменяются в широком диапазоне, так как формировались самостоятельно и различаются особенностями исходного вещества, степенью его катагенетической преобразованности и сохранности залежей углеводородов.

Нефти подсолевого карбонатного комплекса по групповому углеводородному составу относятся к метановому типу, как и межсолевого комплекса, содержащего меньше парафиновых и больше нафтеновых углеводородов. В подсолевом комплексе содержание серы 0,92–0,19%, смол – 18,55–6,71, увеличивается выход бензиновых фракций – 14–28,9%. В межсолевых отложениях нефть мало-серниста (0,09%), малосмолиста (1,79), имеет высокий выход бензиновых фракций – до 20%. Однако встречается нефть сернистая (1,13%), смолистая (23), с низким выходом бензиновых фракций (11%).

Угленосные формации в Беларуси связаны с континентальными отложениями неогена, палеогена, средней юры и карбона.

Палеогеновые и неогеновые континентальные угленосные отложения широко развиты в южной части на территории Припятского прогиба, Полесской седловины и Брестской впадины. Буроугольную формацию составляют аллювиальные болотные и озерные отложения. Исходный материал формировался в условиях об-

водненных пойменных торфяных болот различной степени проточности, реже – в условиях зарастания озер.

Зольность углей палеогена и неогена колеблется от 7,7 до 45,0%. Выход летучих веществ для залежи в среднем составляет 55,3%, безводной смолы 2,8–21,8%. Массовая доля серы колеблется от 0,2 до 3,9%, горного воска (бензольного битума) – от следов до 8,5, смолистых веществ – от 20 до 46, гуминовых кислот – от 54,9 до 88,3%.

Среднеюрская буроугольная формация развита в пределах Припятского прогиба. Мощность изменяется от 10 до 250 м при глубине залегания 60–500 м. Зольность повышена (26,5–42,0%), влажность – 18,1%, сернистость – 0,8–3,1%. Выход летучих веществ на горючую массу составляет 40,6–67,9%. Содержание гуминовых кислот – 24,3–48,4, смол полукоксования – 1,7–4,3, битума 1,5–5,7, углерода на горючую массу – 63,2–74,0, водорода – 3,4–5,3%.

Каменноугольные угленосные отложения Припятского прогиба содержат гумусовые угли, образовавшиеся из остатков высших растений, и сапропелево-гумусовые, в составе которых значительную роль играли водоросли. Глубина залегания пластов 287–900 м и более, влажность углей – 5–10%, средняя зольность – 24–34%, содержание серы 1,0–3,5% и более.

Горючие сланцы в Припятском прогибе имеют глубину залегания 50–600 м (Любанское и Туровское месторождения) и приурочены к верхнему девону – нижнему карбону. В Любанском месторождении содержание CO_2 4,9–16,7%, серы – 2,1, зольность – 66,4–77,0, выход смолы – 8,2–11,1%. В других отложениях эти величины имеют большие или меньшие значения.

Торфяных месторождений в Беларуси 9192 с первоначальными запасами торфа 5,7 млрд. т. Наиболее широкое распространение болотообразовательных процессов было характерно для атлантического периода (4400–8000 лет назад). В структуре геологических запасов торфа низинный тип составляет 54,5, переходный – 7,3, верховой – 38,3%. Содержание углерода в торфе 45,4–61,7%. В составе торфяного фонда имеются запасы ценных видов сырья: битуминозного, гидролизного (сфагнового), грязелечебного.

15.4.2. Металлические полезные ископаемые

В кристаллическом фундаменте Беларуси выявлены рудопроявления трех генетических классов: метаморфогенного, магматогенного и гидротермального. Докембрийские месторождения и рудопроявления представлены сложными полихронными и полигенными образованиями. Систематика рудопроявлений представлена в табл. 27 и основана на главной рудоносной фазе. В самостоятельные рудные формации выделены рудопроявления поздних фаз регенерации, которые оторваны во времени от главной и связаны с иными геодинамическими обстановками.

С кристаллическим фундаментом Беларуси связаны полезные ископаемые *Fe, Ti, Cu, Pb, Zn, Mo, Be, Au*, редких земель и др. В платформенном чехле, в отложениях нижнего карбона, открыто месторождение боксит-даксонитовых руд пригодных для производства алюминия и соды. В терригенных глауконитово-кварцевых отложениях палеогена встречается повышенное содержание ильмени-

та, рутила, циркона, которые иногда образуют титано- и циркониеносные россыпи. Установлены признаки меденосности вулканогенно-осадочных отложений волинской серии венда и пестроцветной формации триаса. Телетермальная минерализация сульфидов *Fe, Zn, Pd, Cu, Hg, Mo* отмечается в докайнозойском разрезе большинства структурно-тектонических зон. Отмечена концентрация *Li, Rb, Cs, Sr, Br, I* в водах межсолевого и подсолевого комплексов девона Припятской впадины.

Коллективом исследователей БелНИГРИ и ПО “Белгеология” проведено металлогеническое районирование фундамента с выделением металлогенических и рудных зон разного ранга:

- Западно-Белорусская (Щучинско-Воронянская металлогеническая зона) с рудопроявлением *Fe, Cu, Mo*.
- Кореличская – *Fe, Ti, V*.
- Рудмянская – *Fe*, мрамор, волластонит.
- Околовская – *Fe, Cu, Pb, Zn, Au*.
- Выгоновско-Бобовнянская – редкие элементы.
- Мазурско-Могилевская – редкие элементы, *Pb, Zn, Au*.
- Житковичская – *Be, Zr*, редкие земли.

, *Месторождения и проявления железа* в дорифейских образованиях относятся к трем формациям в сводовой части Белорусского кристаллического массива: ильменит-магнетитовой, магнетит-кварцитовая и магнетит-эвлизитовой силикатно-магнетитовых руд.

Среди *рудных формаций цветных металлов* кристаллического фундамента в Беларуси выделены следующие (табл. 27):

- метаморфические вулканогенно-осадочные – колчедано-полиметаллическая (Рубежовичи), серноколчеданная (Пуховичи, Мир и др.);
- магматические – магнетит-ильменитовая (Новоселки и др.), медно-никелевая (Столбцы);
- постмагматические приконтактные – скарново-магнетитовая (Шинковцы), скарново-медно-молибденовая (Шнипки), шеелит-скарновая (Раевщина, Глушковичи);
- постмагматические гидротермальные – редкометально-пегматитовая (скв. № 138), медно-молибден-порфировая (Скидель, Караневщина);
- метасоматитовая – редкометально-редкоземельная;
- гидротермально-метасоматические зон разломов – сульфидно-полиметаллические проявления (Ельня, Ляцкое), золото-сульфидные;
- проявления цветных металлов в осадочном чехле (меди в ассоциации со свинцом и цинком) – вулканогенно-осадочные породы венда (Столинское, Лунинецкое), медистые песчаники триаса.

Таблица 27

Систематика рудных формаций кристаллического фундамента Беларуси (Полезные ископаемые Беларуси, 2002)

Формации		Вмещающие породы	Метасоматиты	Рудные элементы: <i>главные,</i> сопутствующие (концентрация)	Рудные минералы: <i>главные,</i> сопутствующие	Месторождения и проявления
рудная	рудоносная или рудовмещающая					
Класс метаморфогенных рудных формаций						
1. Метаморфические						
Магнетит-эвлизитовая	Кальцифир-кристаллосланцево-плагинейсовая	Амфибол-пироксеновые и двухпироксеновые кристаллосланцы	Железистые метасоматиты, эвлизиты	<i>Железо (общее – до 29 %), фосфор (1,2 %), германий (до 20 г/т)</i>	<i>Магнетит, пирротин, гематит</i>	Рудьма, Деревное
2. Метаморфизованные						
Магнетит-кварцитовая	Магнетит-кварцит-амфиболит-плагинейсовая	Амфиболовые, амфибол-биотитовые плагинейсы, амфиболиты	Железистые метасоматиты с куммингтонитом, жедритом, биотитом, скарноиды	<i>Железо (общее – 24–25%), фосфор (0,3 %), сера (0,11 %), золото (до 3,6 г/т)</i>	<i>Магнетит, пирит, пирротин, ильменит, мартит, гематит, апатит</i>	Околовское, Рубежовичи
Серноколчеданная	Магнетит-графит-амфиболит-плагинейсовая, сланцево-микрогнейсовая	Амфиболиты, плагинейсы, иногда с графитом, слюдяные сланцы, гнейсо-кварциты	Карбонатно-магнезиально-железистые и кремнещелочные метасоматиты	<i>Железо, сульфиды (до 35 %), медь (до 1 %), цинк (до 1 %), свинец (до 0,5 %), серебро (до 7 г/т), молибден (до 0,01 %), олово (до 0,01 %), графит (до 8 %)</i>	<i>Пирит, пирротин, магнетит, халькопирит, сфалерит, галенит, пентландит, молибденит, графит</i>	Унихово, Мир, Пуховщина, Раевщина
Колчеданно-полиметаллическая	Магнетит-кварцит-амфиболит-плагинейсовая	Амфиболиты, амфибол-биотитовые и биотитовые плагинейсы	Карбонатно-магнезиально-железистые и кремнещелочные метасоматиты с актинолитом, биотитом, клинопироксеном, гранатом, карбонатом	<i>Медь (до 1,2 %), цинк (до 6–10 %), свинец (до 1 %), молибден (до 20–30 г/т), серебро (до 20–30 г/т), золото (до 2 г/т), кадмий, висмут</i>	<i>Халькопирит, сфалерит, галенит, пирит, пирротин, магнетит, марказит, пентландит</i>	Рубежовичи

Продолжение таблицы 27

Формации		Вмещающие поро- ды	Метасоматиты	Рудные элементы: <i>главные,</i> сопутствующие (концентрация)	Рудные минералы: <i>главные,</i> сопутствующие	Месторождения и про- явления
рудная	рудоносная или рудовмещающая					
Класс магматогенных рудных формаций						
1. Магматические						
Медно- никелевая сульфидная	Перидотит- пироксенит- габбро- норитовая, габбро- долеритовая	Габбро, анортози- ты, троктолиты и др.	Серпентин- актинолит- хлоритовые ме- тасоматиты	Медь (0,2–0,8 %), <i>никель (0,1–0,3 %),</i> кобальт (до 0,09 %), свинец (до 0,1 %), вольфрам (до 0,015 %), золото (0,5 г/т), цинк	Пентландит, пирротин, <i>халькопирит, кубанит,</i> магнетит, ковеллин, бор- нит	Столбовское, точка минерализации Каме- нецкая
Титано- железоруд- ная ильме- нит- магнетито- вая	Метагаббровая, габбро- диабазовая	Амфиболовые габ- бро, габброно-риты, габброам- фиболиты, кристалл осланцы	Амфиболизиро- ванные породы	Железо (общее – 16–52 %), <i>титан (2,7 %),</i> ванадий (до 0,066 %), фосфор (до 0,06 %), никель, кобальт, медь	<i>Магнетит, ильменит,</i> пирротин, пирит, пент- ландит, халькопирит	Новоселковское, Дол- гиновское, Южное, Большекупиское, Щорсы, Кольчицкое, Березовское
2. Постмагматические приконтактные						
Сульфидно- магнетито- вая	Амфиболит- кристаллослан- цевая, монцоди- орит-гранитовая	Биотитовые и ам- фибол-биотитовые гнейсы, грани- тогнейсы, грани- тоиды	Биотизирован- ные породы	<i>Железо (11–26 %),</i> сера (0,5–2,5 %), кобальт (до 0,01 %), цирконий (0,018 %), золото	<i>Магнетит, пирит,</i> пирротин, гематит, халькопирит, марказит	Щинковцы, Шнипки
Медно- молибдено- вая скарно- вая	Амфиболит- кристаллослан- цевая, монцоди- орит-гранитовая	Милонитизиро- ванные амфибо- ловые и гранат- биотитовые гнейсы	Известковистые скарны, кварц- карбонатные прожилки	Медь (до 1,5 %), <i>молибден (до 0,01 %),</i> кобальт (до 0,06 %), серебро (до 22 г/т), вольфрам (до 40 г/т), золото (до 12 г/т), никель, цинк, свинец, олово, ниобий	Халькопирит, молибде- нит, <i>пирит, пирротин,</i> сфалерит, галенит, халь- козин, кобальтин, ковел- лин, борнит	Шнипки
Вольфрамо- вая шеелит- скарновая	Сланцево- микрогнейсовая, мигматит- гранитовая	Плаггиогнейсы био- титовые и глинозе- мистые, амфиболи- ты, слюдяные слан- цы	Известковистые скарны, пропи- литоиды, кварц- карбонатные и полевошпатовые прожилки	Вольфрам (до 0,07 %), медь (до 0,2 %), цинк (до 1 %), молибден	Шеелит, самородная медь, куприт, халькопирит, борнит, молибденит, пи- рит, пирротин, магнетит	Раевщина, Глушкови- чи, точка минерализа- ции Мир

Окончание таблицы 27

Формации		Вмещающие породы	Метасоматиты	Рудные элементы: <i>главные,</i> сопутствующие (концентрация)	Рудные минералы: <i>главные,</i> сопутствующие	Месторождения и проявления
рудная	рудоносная или рудовмещающая					
3. Постмагматические гидротермально-метасоматические						
Медно-молибденовая порфировая	Амфиболито-гнейсовая, гранит-мигматитовая	Амфиболовые и биотит-амфиболовые плаггиогнейсы, фанитные прожилки	Кремнещелочные метасоматиты, пропилитоиды	Медь (0,1–1,0 %), <i>молибден (0,02 – 0,20 %)</i> , золото (до 0,1 %), серебро	Борнит, халькопирит, молибденит, <i>халькозин</i> , пирит, магнетит	Скидель, Караневщинское
Редкометально-пегматитовая	Мигматит-плаггиогранит-гранитовая	Плаггиограниты, пегматиты	Биотитизированные породы	Тантал (до 0,1 %), ниобий (до 0,02%), <i>бериллий (до 0,02 %)</i> , олово (до 40 г/т)	Нет свед.	Скв. № 138 Столбцы
Редкометальных и редкоземельных метасоматитов	Кварцево-сиенит-гранитовая, габбро-сиенитовая	Щелочные лейкограниты	Апогранитные щелочные метасоматиты	<i>Бериллий, редкие земли</i> , цирконий, вольфрам, олово	Гельвинит, бастнезит, <i>лейкофан, фенакит</i> , сенотим, циркон, ортит	Диабазовое
Класс гидротермально-метасоматических рудных формаций зон разломов						
Сульфидно-полиметаллическая	Разные	Амфиболиты, кристаллосланцы, чарнокитоиды	Пропилитоиды	<i>Свинец (до 0,3 %), цинк (до 0,9 %)</i> , медь (до 0,06 %), золото (до 0,2 г/т), серебро, молибден	<i>Галенит, сфалерит</i> , халькопирит, молибденит, пирит, пирротин, магнетит	Ельня, Ляцкое
Золото-сульфидно-кварцевая	Разные	Амфиболиты, плаггиогнейсы, габброиды	Окварцованные, хлоритизированные, карбонатизированные, сульфидизированные породы	<i>Золото (от 0,2–0,6 до 10–15 г/т)</i> , мышьяк (до 1 %), серебро (до 7 г/т), кобальт (0,1 %), медь, никель, висмут	Пирит, арсенопирит, <i>халькопирит</i> , пирротин, марказит, леллингит	Унихово, Рубежовичи, Рудьма, Мир, Раевщина, Шнипки, Ельская площадь
Редкоземельных метасоматитов	Разные	Биотитовые, биотит-амфиболовые плаггиогнейсы, гранат-биотитовые кварцито-гнейсы	Кремнещелочные кварц-альбитовые с биотитом, хлоритом, серицитом, карбонатом	Церий (0,1–1,0 %), лантан (0,1–1,0 %), <i>ниобий (до 0,1 %)</i> , олово (до 80 г/т), скандий (до 0,02 %), бериллий, молибден, золото	Монацит, циркон, ортит, <i>бастнезит, анатаз</i> , турмалин, апатит, пирит, торит, марказит	Шнипки, Караневщинское, Новоселковское

Редкие и рассеянные элементы представлены в кристаллическом фундаменте (бериллиево-редкоземельное месторождение Диабазовое), в пунктах минерализации молибдена, редких металлов и редких земель (Караневщинский, Новоселковский), многочисленными геохимическими аномалиями этих металлов и их акцессорной минерализацией. В платформенном чехле выделено несколько площадей с титано-циркониевыми россыпями в морских глауконитово-кварцевых песках и алевролитах палеогена.

Редкометалльно-пегматитовая формация калиево-натриевого типа кристаллического фундамента встречена среди метаморфитов околоской серии, в которых обнаружено содержание тантала до 30 г/т. В Жуховичском гранитоидном массиве фиксируется тантал (до 0,1%), бериллий и ниобий (до 0,02%).

Диабазовое месторождение бериллия и редких земель выявлено на глубинах 25–37 м в южной части Беларуси. Рудные тела представляют собой метасоматические образования по диабазам и гранитам мощностью до 8–9 м.

Редкоземельная метасоматическая формация зон разломов встречается в глубинных разломах, секущих древние метаморфические толщи, с комплексной тантал-ниобий-редкометалльно-циркониевой минерализацией. Новоселковское проявления редких земель содержит брекчированные альбиты с аномально высоким содержанием лантана, иттрия, ниобия (до 0,1%), церия (0,3), скандия (0,2), бериллия (0,002), олова (0,008%), мощность пород около 9 м.

Караневщинское проявление редких земель в Ляховичском районе на глубине более 424 м содержит монацит в концентрации до 1,5 кг/т, лантан и церий составляют 0,07–0,20%. На других глубинах встречается медь (до 300 г/т), молибден (до 50), лантан (до 300), церий (до 500), цинк (до 700 г/т).

Благородные металлы самостоятельных рудных проявлений возможно не образуют. Золотоносность дорифейских пород установлена на Скидельской площади в зоне кварцитов и метасоматитов.

В железорудных формациях золото приурочено к сульфидным или сульфидно-карбонатным фациям (Околоская зона). Спутниками золота являются мышьяк, серебро, ртуть, медь, никель, кобальт. Зафиксированы концентрации золота до 10–15 г/т.

Данные по распространению платины и платиноидов отсутствуют.

Боксит-даунсонитовое месторождение (Заозерское в Ельском районе) представлено содовым сырьем и рудой на алюминий. Формирование структуры месторождения происходило при проявлении солянокупольной тектоники в каменноугольное время. Бокситовые минералы включают гиббсит, нордстрандит и белит. Сопутствующие минералы представлены сидеритом, кальцитом, доломитом, гематитом, кварцем. Повышенно содержание галлия, лития, ниобия, тантала. Титан образует самостоятельные минералы. Это позволяет отнести руды к комплексным редкометалльно-алюминиево-содовым седиментационно-диагенетического типа.

Кроме Заозерского месторождения в Припятском прогибе установлены три проявления боксит-даунсонитовых руд.

Титаново-циркониевые россыпи зарегистрированы в алевролитно-песчаной глауконито-кварцевой формации палеогена в пределах Брестской впадины, Микашевичско-Житковичского выступа фундамента.

15.4.3. Неметаллические полезные ископаемые

В осадочных отложениях Беларуси обнаружены разнообразные неметаллические ископаемые:

- соли (калийная, калийно-магнезиальная, каменная, гипс и ангидрит);
- агромелиоранты и природные сорбенты (доломиты, фосфориты, сапропель, глауконит, целитосодержащие силициты);
- промышленное сырье (строительный и облицовочный камень, каолины, пиррофиллит, тугоплавкие и огнеупорные глины, бентонит, пески, диабазы, волластонит, графит, янтарь, кремнь);
- строительные материалы (мел, мергель, глинистые породы, строительные пески и гравийно-песчаные породы).

15.4.4. Подземные воды

В Беларуси имеются большие запасы подземных вод: пресные, минеральные, лечебные и промышленные. Это возобновляемые запасы полезных ископаемых. Они постоянно взаимодействуют с горными породами, поверхностными водами и атмосферой. Подземные воды приурочены к породам кристаллического фундамента и осадочным породам.

Верхний гидрогеологический этаж зоны активного водообмена представлен мощным покровом четвертичных отложений. Подземные воды его подразделяются на грунтовые (безнапорные) и межморенные (напорные).

Средний гидрогеологический этаж осадочного чехла формируется магистральными, иногда средними реками, и структурно-геологическим фактором. Движение вод напорное и мало зависит от геоморфологической структуры.

Нижний водонапорный этаж минерализованных вод относится к зоне замедленного водообмена. Местами наблюдается активная гидравлическая связь с водами вышележащих этажей. Это приводит к снижению минерализации подземных вод.

Химический состав пресных подземных вод преимущественно гидрокарбонатно-кальциево-магниевый с минерализацией 0,1–0,6 г/л и повышенным содержанием железа 1,5–3,0 мг/л (ПДК 0,3 мг/л), марганца (до 0,5–0,8 при ПДК 0,1 мг/л). На большей части территории Беларуси химический состав подземных вод не имеет существенного отклонения от природного фонового.

Минеральные лечебные воды имеют минерализацию более 1 г/л и делятся на питьевые (лечебные и лечебно-столовые) и бальнеологические (для наружного применения в виде ванн, примочек и т.д.). Лечебные свойства минеральных вод определяются следующими показателями: общая минерализация; ионно-солевой, газовый и микроэлементный состав; терапевтически активные органические вещества; радиоактивность, температура, активная реакция (рН). По ионно-солевому составу, наличию активных ионов и газовому составу минеральные воды подразделяются на классы и подклассы. Основные классы вод следующие: гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные и их комбинации. При отнесении вод

к подклассу учитываются ионы, содержащиеся в концентрациях более 20 мг-экв %.

В Беларуси выделяются следующие бальнеологические группы минеральных вод: без специфических компонентов и свойств; сероводородные; бромные и иодо-бромные; железистые и радоновые.

Промышленные воды в Беларуси представлены хлоридными рассолами среди девонских и верхнепротерозойских отложений Припятского прогиба. В них концентрируются Br, I, Sr и редкие щелочные металлы. Выделено до шести типов промышленных рассолов.

Иодо-бромно-редкометаллоносные рассолы хлоридно-кальциево-натриевого и хлоридно-натриево-кальциевого геохимических классов имеют среднюю минерализацию 331 и 360 г/л. Содержание иода составляет 11–95 мг/л, брома – 1407–5370, редких металлов – 636–4002 мг/л.

Хлоридно-магниево-кальциевые рассолы в межсолевом комплексе имеют минерализацию 363–438 г/л с пониженным содержанием иода (11–22 мг/л) и повышенным брома (4,03–6,5 г/л).

Бромно-редкометалльные рассолы удерживают брома 4,6–6,6 г/л, редких металлов – 0,9–2,7 г/л.

Несмотря на разнообразие полезных ископаемых Беларуси затраты на импорт минеральных сырьевых и топливных ресурсов превышают показатели экспорта. Однако недра Беларуси располагают достаточными потенциальными возможностями. Необходимо лишь детальное и систематическое исследование недр республики.

16. ГЕОХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимия элементов определяется внутренними и внешними факторами миграции, экология – физико-химическими свойствами самих элементов и их соединений. Природные и техногенные факторы создают условия образования био-геохимических эндемий, поэтому при проведении исследований необходимо разрабатывать способы оптимизации ландшафтов. Для решения практических вопросов, связанных с геохимией и экологией элементов, приводим важнейшую необходимую информацию по каждому из них (В.В. Иванов, 1994 – общие сведения; Ю.И. Москалев, 1985 – минеральный обмен).

Кларк химических элементов в земной коре приведен по Дж. Эмсли (1993), в скобках – по Л.Н. Овчинникову (1990) на основе публикаций А.П. Виноградова, С.Р. Тейлора, К.Х. Ведеполья, Д.М. Шоу, Б. Мейсона, К.К. Турекяна, А.А. Беуса; в почве и золе растений – по А.П. Виноградову (1962), Д.П. Малюга (1963); в речных водах – по К.К. Турекяну.

ВОДОРОД

Бесцветный газ, не растворяется в воде. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 3. Преобладает на солнце большинстве звезд. В природе распространен изотоп ^1H (99,985%), незначительное количество ^2H (0,015%), период полураспада ^3H – 12,26 года с β типом распада. Радиус H^- – 154, H^+ – 10^{-5} , атомный 78 пм. Основная линия в атомном спектре 656,285 нм.

Кларк водорода в земной коре 0,152% (0,11), в атмосфере – $0,53 \cdot 10^{-4}$ об. %.

Водород широко распространен в природе: в воде, минеральных и органических соединениях. В свободном состоянии его очень мало. Из-за малого заряда ядра атом водорода сравнительно слабо притягивает электроны и присоединяет лишь тогда, когда другие элементы легко их отдают, т.е., щелочные и щелочноземельные металлы при их нагревании. Более характерны соединения водорода, в которых он проявляет положительную степень окисления. Он взаимодействует почти со всеми неметаллами.

Среди изотопов водорода научный и практический интерес вызывает дейтерий (^2H). Он накапливается в древних минералах и водах. Тритий встречается в верхних слоях атмосферы, может выпадать с атмосферными осадками. Образуется под воздействием ионизирующего излучения.

ГЕЛИЙ

Инертный газ и один из важнейших элементов Солнечной системы, космоса. Объем в атмосфере – $5,2 \cdot 10^{-4}$ % (5,2 мг/т). Время нахождения в атмосфере 10^7 лет. Состоит из однородных молекул газа. Слабо растворяется в воде. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 5. В природе известны 2 изотопа гелия. Наиболее распространены ^4He (99,99%), ^3He (0,000138%). Радиус гелия атомный 128 пм.

Кларк в земной коре $0,8 \cdot 10^{-6}$ % ($6 \cdot 10^{-5}$ см³/г). Элемент попутной добычи газов (7% в природном газе). Много содержится в подземных водах при низкой температуре и в низких концентрациях в застойных водах. Источниками и месторождениями гелия могут быть углеводородные газовые струи, радиоактивные

минералы, минеральные источники, глубинные дислокации, замкнутые куполовидные структуры.

В организме человека хорошо всасывается в желудке. Заболевание, вызванное избытком гелия – асфиксия. Период полувыведения 7–60 мин. Используется при водолазных работах на больших глубинах, в аэростатах и приборах для низкотемпературных исследований.

ЛИТИЙ

Мягкий, белый, серебристый металл. Медленно реагирует с кислородом и водой. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 5. В природе распространены два стабильных изотопа: ${}^7\text{Li}$ (92,5%), ${}^6\text{Li}$ встречаются реже (7,5%). Радиус ионный Li^+ – 78, атомный – 152 пм. Основная линия в атомном спектре – 670,776 нм.

Кларк Li в земной коре $2,0 \cdot 10^{-43}\%$ ($2,5 \cdot 10^{-3}$) (концентрируется в пегматитах, соляных озерах), морской воде – $0,17 \cdot 10^{-4}$, речных водах – $2,5 \cdot 10^{-7}$, живом веществе – $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Известно 46 минералов лития, все редкие, из них основные – сподумен, лепидолит, пенталит. Содержание в собственных минералах низкое (3,2–7,6% в форме оксида), что объясняется его небольшой атомной массой, а также тем, что литиевые минералы представлены двойными солями. Последнее обусловлено малыми значениями его энергетических показателей, вследствие чего Li с трудом строит самостоятельные кристаллические структуры и нуждается в помощи более сильных и более распространенных элементов.

Ионный радиус лития близок к ионному радиусу железа и магния, поэтому они изоморфны в минералах. Из-за малого ионного радиуса и низкой координации (IV–VI) изовалентный изоморфизм его с другими щелочными металлами с крупными катионами и высокой координацией затруднен. В половине минералов лития, в том числе в большинстве его силикатов, элементы K , Na , Cs , Ca , Ba , Sr и Rb являются не изоморфными, а парагенными. Для него характерен гетеровалентный изоморфизм, особенно с Mg и Fe(II) .

Образование двойных солей обусловлена большой активной поляризацией лития. По щелочности он слабее других щелочных металлов. Частично концентрируется в решетках железа и магния, Слабо улавливается алюмокремниевыми решетками минералов пегматитов и концентрируется в минеральных источниках (Виши во Франции). В условиях гипергенеза литий рассеивается, но накапливается в глауконитах (до 13%), меньше в боратах.

Геохимический барьер лития испарительный. Элемент слабо подвижный в любой геохимической обстановке. Почти все соли хорошо растворимы, за исключением Li_2CO_3 , LiF , особенно Li_3PO_4 . Ограничена способность к комплексообразованию. Практические месторождения приурочены к гранитным пегматитам (сподумен), олово-литиевым пневматолитам, минеральным термам. Возможна комплексная добыча с Rb , Cs , Be , Nb (Ta), Sn , драгоценными камнями (светлые и розовые бериллы), попутная добыча с оловом.

В организме человека содержится 0,67 мг лития. Суточное поступление с пищей – 0,1 мг. Много в черном хлебе, морепродуктах. Период полувыведения – 1–2 суток. Токсичная доза – 92–200 мг. Концентрируется в крови и мышечной ткани. При дефиците K и Na реабсорбируется и заменяет их в тканях. При недо-

статке лития снижается рост и развитие организма, развиваются галлюцинации. При избытке лития появляются токсические признаки: астения, сонливость, нейропатия, тремор, снижение болевой чувствительности, светобоязнь, нистагм, мышечные судороги, стерильность у мужчин, трахеобронхит.

Растения-концентраторы: пасленовые, лютиковые, солянки, мальвовые, табак, белена, дурман, красные и бурые водоросли, сабельник, алоэ.

Используется в технике в виде сплавов с *Al* и *Mg* в смазках, аккумуляторах, стеклах, медицине и ядерных бомбах. Литий является единственным промышленным источником трития.

БЕРИЛЛИЙ

Металл, с воздухом и водой не взаимодействует. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 6. Распространен в природе ${}^9\text{Be}$ (100 %), следы радионуклида ${}^{10}\text{Be}$ с $T_{1/2} = 1 \cdot 10^6$ лет. Распад радионуклида идет с образованием β частиц. Основная линия в атомном спектре – 467,342 нм. Радиус Be^{2+} – 34, атомный – 113,3 пм.

Кларк *Be* в земной коре $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,0 \cdot 10^{-4}$), почве – $6 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $2 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0,2 мкг/л.

Оксифильные свойства бериллия высокие. Изоморфизм ограничен из-за большой разницы в зарядах *P*, *V*, *Cr*. Способен к комплексообразованию. Концентрируется в кислых породах и щелочных пегматитах (берилл). Близок по свойствам к *B*, *Al*, *Mg*, *Si*, *Ca*, *Zn*. Характерен парагенезис с *Na*, *Ca* и *Al*, а также почти полное отсутствие с калием.

Геохимические свойства бериллия определяются малым ионным радиусом, низким координационным числом, относительно высоким потенциалом ионизации второго (валентного) электрона и амфотерностью. По размерам ионного радиуса бериллий близок к *Si*, но сильно проигрывает ему в потенциале ионизации и валентности, поэтому замещение бериллия кремнием, несмотря на сходство их координационных чисел (IV), энергетически невыгодно и в природных минералах встречается редко. Поляризация бериллия высокая и активная, чем вызвана трудная растворимость ряда его солей. Имеется сходство с ионами типа купро (*Zn*, *Cd*). Поляризация и амфотерный характер оксидов вызывают образование комплексов $[\text{BeO}_2]^{2-}$ или $[\text{BeO}_4]^6$. Возможны замещения с *Si* и *Al*. Большинство минералов относится к гранитным пегматитам, реже к нефелин-сиенитовым и сиенитовым. В первых образуются собственные решетки минералов, во вторых – он входит в чужие решетки путем замещения комплексного аниона алюминия. Бериллий неизвестен в поверхностных образованиях, а его активная поляризация ведет к быстрой сорбции в почвах.

В магматических породах щелочноземельного ряда содержание бериллия закономерно возрастает от ультраосновных пород (0,2 г/т) к кислым (3,5 г/т); в различных группах щелочных пород изменяется от 2 (кимберлиты) и 3,9 (миациты) до 18 г/т (агпайтовые нефелиновые сиениты). Обнаруживается в гранитных пегматитах, апатитах, скарнах, грейзенах. Месторождения могут формироваться в метаморфогенных условиях. Большое влияние оказывает *F*, который образует с *Be* устойчивые комплексы типа $(\text{BeF}_4)^{2-}$, $(\text{BeF}_3)^{1-}$, (BeF_2) , $(\text{BeF})^+$. Фтор – главный экстрактор и переносчик бериллия в магматогенных (особенно гидротермальных) месторождениях. В них присутствует постоянный парагенезис с флюоритом.

Вследствие амфотерности *Be* одинаково легко образует собственные минералы как в существенно кислой среде, выполняя функцию типичного катиона, так и в щелочной, где приобретает кислотную функцию заместителя кремния.

Известно 59 минералов бериллия: преобладают силикаты (34) и фосфаты (12), мало боратов (3) и оксидов (7), арсенатов (2), карбонатов (1). В гипергенных условиях образуются некоторые силикаты (сферобертранит, бериллит, тугтупит), арсенаты (беарсит) и гидрооксид (бехоит). Ведущие минералы берилла: берилл, хризоберилл (александрит) и фенакит. Разновидности берилла известны как драгоценные камни: изумруд, аквамарин, гелиодор, воробьевит, морганит и др..

Геохимические барьеры бериллия: сорбционный, карбонатный. Элемент слабо подвижный в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится 11–36мкг бериллия, преимущественно в легких, печени, селезенке, костях. Суточное потребление с пищей – 12мкг. Период полувыведения – 1040 суток, ускоряется комплексообразователями ЭДТА, тримефацином. Высокие дозы токсичны. Свободно проникает в клетки всех тканей.

Заболевания, вызванные избытком бериллия: лихорадка у литейщиков, воспаление легких, бериллиевый рахит, остеосаркома.

Промышленные источники – люминесцентные лампы. Используется в сплавах с *Cu* и *Ni*.

БОР

Неметалл, встречается в нескольких аллотропных модификациях. Не вступает во взаимодействие с водой, кислородом, кислотами и щелочами.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 6. В природе распространены стабильные изотопы ^{11}B (80,1%), ^{10}B (19,9%). Радиус B^{3+} – 23, атомный – 831 пм. . Основная линия в атомном спектре: 249,773 нм.

Кларк бора в земной коре $1,0 \cdot 10^{-3} \%$ ($9 \cdot 10^{-4}$), почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $4 \cdot 10^{-2} \%$, речных водах – 10 мкг/л.

В геохимии известна валентность 3 с образованием комплексного аниона $[\text{BO}_3]^{3-}$ со слабокислотными свойствами, легким гидролизом его солей и выпадением свободной $\text{B}(\text{OH})_3$. Отсюда следует относительная трудность растворения его солей, особенно кальция и магния, легкая вытесняемость другими кислотами (угольной, серной). Мета- и ортобораты, фторид бора летучи. Ион $[\text{BO}_3]^{3-}$ имеет форму плоского треугольника, сочетание которого в цепи и сетке дает структуры, напоминающие вязи силикатов. В боросиликатах в качестве катионов встречаются Fe^{2+} , *Mn*, *Ca*, *Mg*, *Pb*, *TR* и др.

Миграция бора в гипергенной зоне имеет следующие особенности: образуется устойчивый комплекс $\text{B}(\text{OH})_3$, соли этого комплекса с кальцием и магнием трудно растворимы, но легко растворимы щелочные соединения. Отмечено значительное накопление бора в термах и озерах, как дериватах поствулканических борных эманаций, вместе с солями калия и натрия, а также в остаточных рассолах отмирающих морей.

Бор – типичный комплексообразователь. Наиболее важным носителем этого элемента являются слоистые минералы (слюды, глинистые минералы). В про-

цессе кристаллизации увеличивается количество рассеянного бора в решетке минерала-хозяина. Этот процесс называется эндокрипцией.

Известно 153 минералов, из них 114 – бораты и гидробораты. Генетически минералы делятся следующим образом: в пегматитах – 20%, пневматолитах – 20, осадочных образованиях – 60%. Бор почти отсутствует во всех щелочных нефелиновых породах, весьма редок в ультраосновных и основных. Бор в пневматолитах накапливается в ранних их стадиях вместе с сульфидами и хлором.

Геохимические барьеры бора: сорбционный, щелочной, нейтральный. Элемент подвижный в кислой среде. Индикаторы месторождений – пегматиты, скарны. Поиски связаны с молодыми вулканическими выделениями, осадочными породами химического генезиса.

В организме человека содержится 20мг бора, из них 40% в мышцах, 37 в скелете. Поступает с борной кислотой и боросодержащими фармакопрепаратами. Из естественных продуктов источниками являются бобовые, виноград, груши, морковь, листовые овощи, орехи, пиво, яблоки. Суточное потребление с пищей – 1–3мг, с водой – 0,23мг. Период полувыведения – 11 суток, токсичная доза – 4г.

Бор стимулирует фотосинтез, синтез нуклеиновых кислот, регулирует метаболизм углеводов, повышает активность ферментов. Ингибирует активность оксиредуктаз микросом и протеолитическую активность ферментов поджелудочной железы и кишечника, улучшает синтез нуклеиновых кислот в костях

Заболевания, вызванные недостатком бора: гипоавитаминоз D, задержка роста, повышение активности щелочной фосфатазы костей. Заболевания, вызванные избытком: стерильность, задержка роста, анемия (в сочетании с дефицитом Cu и Co, избытком Mo). Отравления, вызванные бором: симптомы гастроэнтерита, гепатита, нефроза, отека мозга.

В растениях бор регулирует функционирование ауксина, цитокинов, гиббереллинов. Растения-концентраторы: багульник, береза, астрагал, молочай.

Используется для получения боросиликатного стекла, при производстве синтетических моющих средств и ингибиторов горения.

УГЛЕРОД

Химически инертный неметалл. Число изотопов углерода с учетом ядерных изомеров 8. В природе распространены ^{12}C (98,90%), ^{13}C (1,1%) и следы ^{14}C с периодом полураспада 5730 лет с β типом распада. Радиус углерода ковалентный 77, при двойной связи – 67, тройной – 60, C^{4+} – 260 пм. Основная линия в атомном спектре: 283,671; 426,726; 723, 642 нм.

Кларк углерода в земной коре – $4,8 \cdot 10^{-2} \%$ ($2 \cdot 10^{-2}$), почве – 0,4, золе растений – 0,5 %, речных водах – 6,9 мг/л ($\text{C}_{орг}$).

Известно 189 минералов углерода неорганического происхождения и 28 органического. Основные соединения: известняк, уголь, природный газ, нефть, графит, алмаз.

Геохимические барьеры углерода: биогеохимический, сорбционный. Активно мигрирует в любых условиях.

Основные диагностические поисковые признаки. Алмаз следует искать в жильных и трубчатых образованиях ультраосновных пород или в россыпях, образованных их разрушением. Спутники: агат, халцедон, пироп и др.

Графит образуется в разных генетических условиях: в древних свитах гнейсов, в пегматитах щелочных магм, среди мрамора, при воздействии на угли изверженных пород.

Поиск *угля* и *нефти* проводится на основе геологических, палеогеографических и тектонических данных. Нефть может проявлять себя по газовым выходам, наличию грязевых вулканов, по химизму нефтяных вод (*B, Br, I, Ra, Th*), по наличию ванадия.

Углеводородные газы накапливаются в районах дислокаций в областях нефтяных месторождений, битумов; *угольная кислота* - в районах молодых вулканов, реже в теплых магматических термах.

Практическое значение имеют следующие соединения углерода: углекислота и соли угольной, щавелевой и других кислот, соединения циана и родана, ископаемые смолы, парафины, нефть, битумы, углеводородные газы, угли, алмаз, графит, карбиды, карбонаты *Ca, Mg, Zn, Pb, Fe, Co*. Угольная кислота геохимически связана с двумя процессами: непосредственным выделением CO_2 из охлаждающихся магм (ювенильная CO_2) и вытеснением из карбонатов более сильными кислотами в глубинах.

Геохимические барьеры углерода: биогеохимический, сорбционный. Миграция активна в любых условиях.

В организме человека содержится 16кг углерода, из них 40% – в мышцах и 37% – в скелете. Суточное потребление с пищей – 300г. Период полувыведения 37 суток. Является структурной основой органической материи.

Используется для получения кокса, сажи, активированного угля.

АЗОТ

Азот относится к неметаллам. Образует множество органических и неорганических соединений. Число изотопов азота с учетом ядерных изомеров – 8: преобладает ^{14}N (99,63 %) и ^{15}N (0,37 %). Долгоживущие изотопы отсутствуют. Период полураспада ^{13}N 9,97 мин. Радиус атомный – 71 пм. Основная линия в атомном спектре 399,50 нм (АА).

Кларк *азота* в земной коре $25 \cdot 10^{-4}$ % ($2 \cdot 10^{-3}$), почве 0,1–5 %, золе растений – 20 %, в речных водах – 1 мг/л. Молекулярный азот (N_2) инертный из-за тройной химической связи и самой высокой энергетической связи среди газов – 940,5 кДж/моль: для перевода азота в атомарное состояние необходима температура 3500°C и высокое давление.

Азот известен в природе в виде комплексных кислородных ионов, редко – в виде $[NH_4]^+$ или $[SCN]$. Соли этих ионов известны лишь как современные образования, за исключением селитры. Самыми важными природными соединениями являются соли $[NO_3]$ в сочетании с *K* и *Na*, которые относятся к растворимым и подвижным, Фиксируются в условиях сухого пустынного климата.

Известно 42 минерала азота, из них 10 нитратов и 10 сульфатов.

Основные диагностические поисковые признаки селитры: проводится исследование современных отложений в местах аридного климата. Геохимические барьеры: биогеохимический, сорбционный. Активный мигрант.

В организме человека содержится 2,1 (1,8) кг азота. Суточное потребление с пищей – 13–16г, является составной частью белков. Наиболее токсичные среди

азотистых соединений цианиды, меньше – оксиды азота, нитраты, нитриты. Оксид азота образуется при сжигании горючего в двигателях самолета, который разрушает озон. Период полувыведения 90 суток

Используется в производстве удобрений, кислот, пластмасс, взрывчатых веществ и т.д.

КИСЛОРОД

Кислород является чрезвычайно реакционноспособным неметаллом, жизненно необходимым парамагнитным элементом. Образует оксиды с элементами, за исключением инертных газов.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 8. Известно 3 стабильных изотопа ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,048 %) и ^{18}O (0,20 %). Радиоактивные изотопы короткоживущие (^{15}O имеет $T_{1/2}$ 122 с). Радиус O^+ – 22, O^{2-} – 132, ковалентный (простая связь) – 66 пм. Основная линия в атомном спектре – 844,636 нм.

Кларк кислорода в земной коре 47,4% (46,5), гидросфере – 85,9 %, живом веществе – 70 %, почве – 0,2 мг/кг, золе растений – 1 мг/кг.

Кислород в свободном состоянии его геохимически очень важна и отделяет две области геохимических образований. Особое значение она имеет для сульфидов, определяя наличие особой зоны цементации и выше ее – железной шляпы.

Известно 2730 минералов кислорода, из них 850 силикатов (кварц и др.). Сырьевые ресурсы не ограничены. Основной источник – сжиженный воздух. В воде зимой растворено 4мг/л, летом – 6мг/л.

Геохимические барьеры: окислительный, органогенный. Относится к активным мигрантам.

В организме человека содержится 43кг кислорода. Суточное потребление с пищей – 2600г у мужчин, 1800г – у женщин. Период полувыведения – 14 суток. Токсичная доза – 300мг. Используется для биологического окисления в свободном и связанном виде. Экологически значим недостаток кислорода. Норма концентрации озона в воздухе производственных помещений 100мкг/м³, при концентрации его в количестве 120мкг/м³ – человек теряет работоспособность при физической нагрузке, при 160 – ухудшается функция легких, при 200мкг/м³ – появляются раздражение в горле и кашель. Среднесуточная концентрация озона в незагрязненных районах 20–60мкг/м³. В загрязненных районах количество O_3 увеличивается в приземном слое. Озон защищает атмосферу от ультрафиолетового излучения. Разрушают его атомы хлора в составе фреонов и NO .

Кислород в организме человека подобен электричеству в электроприборах, а антиоксиданты (витамины *C*, *E*, *A* и др.) не дают сжечь его, выполняя роль защитных кожухов от постоянно образующихся его свободных радикалов.

Используется кислород для выплавки стали, при резке металлов, в химической промышленности.

ФТОР

Неметалл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 7. Наиболее распространен стабильный ^{19}F (100 %). Период полураспада искусственных радио-

нуклидов происходит в течение часов с β и γ типом распада. Радиус F^- 133, ковалентный 58 пм. Основная линия в атомном спектре 685,603 нм.

Кларк F в земной коре – $9,5 \cdot 10^{-2} \%$ ($6,4 \cdot 10^{-2}$), почве – $2 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-3} \%$, речных водах – 0,1 мг/л.

Известно 134 минерала фтора, из них 58 силикатов, 26 фторидов. Основной минерал – флюорит (CaF_2), фторапатит [$Ca_5(PO_4)_3F$], криолит [Na_3AlF_6]. Взаимодействует даже с инертными газами (XeF_2). В свободном состоянии молекула газа F_2 не взаимодействует с O_2 . При окислении сульфидных минералов осаждаются с гидроксидами железа. Замещает гидроксильные группы.

Радиус иона фтора близок ионному радиусу кислорода и гидроксил-иона, поэтому в сложных комплексах может их замещать. Фтористые соединения трудно растворимы, поэтому флюориды резко отличаются от солей других галоидов и начинают кристаллизоваться в более ранних геофазах остывания постмагматических процессов. Криолит выпадает при температуре около $350^\circ C$ пегматитового процесса, а флюорит кристаллизуется в интервале от 400 до $150^\circ C$. Повышенное содержание фтора обнаружено в ряде термальных источников. В известняках фтор осаждается кальцием (CaF_2).

Геохимические барьеры: органогенный, испарительный. Подвижен фтор в любой геохимической обстановке.

Месторождения фтора преимущественно эндогенные. Обнаруживается в районах щелочных гранитов и их контактных зон, в пневматолитах и горячих термах, отдаленных от очагов гранитов до 2–3 км. Извлекается попутно из апатитов и фосфоритов. Индикатор поиска природного криолита и флюорита.

В организме человека содержится 4,6г. Суточное потребление с пищей – 1,5–1,8мг. Всасывается 60–97% фтора поступившего в желудочно-кишечный тракт. Источники фтора среди продуктов питания в порядке убывания: крупа перловая (1,15мг/кг), гречневая (1,08), пшено (0,97), мясо птицы (0,9), творог (0,823), хлеб (0,76), картофель (0,54), капуста и морковь (0,5мг/кг). Период полувыведения до 1000 суток. Токсичная доза – 20–80мг, летальная – 2г.

Фтор концентрируется в зубах и костях – до 4г, мышцах – до 6мг, коже – 13мг, хрящах – 200мг/кг, крови – 0,3мг. Фтор может быть конкурентом иода в синтезе гормонов щитовидной железы. С возрастом содержание F в костях увеличивается. Всасывание улучшается соляной кислотой, фосфатами, сульфатами, Fe^{3+} ; ухудшается – Ca , Mg , Al (альмагель и т.п.). Вместе с Ca и Mg образует центры кристаллизации апатита в костях, инициирует минерализацию, но не предупреждает переломы. Может замещать в щитовидной железе иод.

Заболевания, вызванные недостатком фтора: фтороз, кариес, остеопороз, ухудшение роста, заживления ран и переломов, иммунодефицит с хроническим тонзиллитом и аденоидами.

Заболевания, вызванные избытком фтора (при концентрации в питьевой воде 1,5–5мг/л или 0,1–0,5ммоль/л): флюороз зубов, у детей ранняя дифференцировка скелета, у взрослых – сочетание остеосклероза с остеопорозом и остеомаляцией; остеохондроз и спондилез, кифоз, обызвествление связок, желчекаменная болезнь и мочекаменная болезнь, прогерия.

Концентрацией фтора среди растений является чай. Норма содержания для растений – 0,04–100 мг/кг сухого вещества, в кормах допускается 30–40 мг/кг сухого вещества.

Используется в химической промышленности, как флюс в металлургии (CaF_2) и производстве алюминия (AlF_3).

НЕОН

Очень редкий, бесцветный, инертный газ, практически без запаха. Взаимодействует с газообразным фтором. Объем в атмосфере составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \%$ ($2 \cdot 10^{-3} \%$ по массе). Время нахождения в атмосфере 10^7 лет. Элемент представлен однородными молекулами газа, инертен, химических соединений нет. Хорошо растворяется в воде. Легче воздуха, поэтому Землей он утерян.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 9. Элемент представлен тремя стабильными изотопами: ^{20}Ne (90,48%), ^{22}Ne (9,251), ^{21}Ne (0,27 %). Радиус атома – 160 пм. Основная линия в атомном спектре – 865,438 нм. Кларк в земной коре $7 \cdot 10^{-9} \%$ ($7,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$).

Используется в осветительных приборах. Не токсичен, но может вызвать асфиксию.

НАТРИЙ

Мягкий серебристо-белый металл. Строение атома натрия шаровое, типа благородных газов. Подвижность высокая, почти полностью вымывается из верхней толщ пород в условиях гумидного климата. Осаждается в аридном климате и образует соединения типа NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 . Минеральные виды натрия по генезису на 70% магматические или термальные и на 30% – гипергенные образования. Возможно частичное изоморфное замещение натрия и кальция. На срезе быстро окисляется. Бурно реагирует с водой.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 4. В природе распространен изотоп ^{23}Na (100%). Искусственные радионуклиды выделяют β и γ частицы: ^{22}Na ($T_{1/2} = 2,605 \text{ г.}$), ^{24}Na ($T_{1/2} = 14,97 \text{ ч.}$). Радиус Na^+ – 98, атомный – 153 пм. Основная линия в атомном спектре – 588,995 (АА) нм.

Кларк натрия в земной коре – 2,50% (2,38%), живом веществе – $2 \cdot 10^{-2} \%$, почве – 0,63%, золе растений – 2,0%, речных водах – 6,3 мг/л.

Известно 222 минерала натрия, в основном, хлориды и сульфаты. Связь ионная. Ионный радиус близок к ионному радиусу железа и магния, поэтому они изоморфны в минералах.

В соляном разрезе находится после гипса и ангидрита и до солей *K* и *Mg*. Поиски NaCl связаны с палеогеографическими особенностями осадков в аридных условиях. В молодых отложениях или в современных соляных озерах и лиманах следует искать Na_2SO_4 . Для Na_2CO_3 известны лишь современные образования в условиях аридного климата.

Геохимические барьеры: испарительный и сорбционный (глина, гумус). Хорошо подвижен в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится 100–150 г натрия (60–80% – во внеклеточной жидкости, 10–15% – в мышцах, 20–30% в костях). Суточное потребление натрия с пищей – 4,4 г, период полувыведения – 10–15,8 суток Натрий поддержи-

вает осмотическое давление, нормальную деятельность сердечной мышцы и равновесие с ионом калия при нервно-мышечной возбудимости. Удерживает воду в тканях.

Заболевания, вызванные недостатком натрия: происходит сгущение крови, возникает кишечная колика, наступают судороги скелетных мышц, угнетается центральная нервная система. Может нарушать усвоение углеводов.

Заболевания, вызванные избытком натрия: гипернатриемия – жажда, лихорадка, тахикардия, повышение артериального давления; за счет дегидратации клеток – мозговые нарушения, сердечная недостаточность. Токсичная доза – 14г.

Растения-концентраторы: галофиты, пасленовые, крестоцветные, лебедовые, водоросли.

Используется в ядерной и ракетной технике. Запасы не ограничены. $NaCl$ – ключевое вещество для химической промышленности. Применяется при производстве хлора, соды, щелочей.

МАГНИЙ

Магний является слабощелочным металлом. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 12. Распространены в природе стабильные изотопы ^{24}Mg (78,99%), ^{26}Mg (11,01%), ^{25}Mg (10%), радионуклид ^{28}Mg с $T_{1/2} = 21$ час. Радиус Mg^{2+} – 78, атомный – 160 пм. Основная линия в атомном спектре: 285,213 нм (АА).

Кларк магния в земной коре – 2,3% (2,26), почве – 0,63, в золе растений – 7,0%, речных водах – 4,1мг/л.

Его соединения легче растворимы, чем стронция и бария. Ионные радиусы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} близкие между собой, чем и определяется их большая изоморфная смесимость. Геохимическая миграция магния сложная и охватывает все геосферы. В глубинных геосферах мы имеем преимущественно силикаты, в гипергенной – карбонаты, фосфаты, арсенаты. Почти весь магний выпадает в ранних стадиях кристаллизации изверженных пород. Входит в состав глубинных ультраосновных и основных пород. Простые соли магния с SO_4 , Cl , Br , I легко растворимы и трудно растворимы карбонаты и силикаты. Обнаруживается в глубинных оливиновых породах и поздних осадках морских и озерных бассейнов; в метасоматических замещениях и при перекристаллизации известняков надо искать доломиты и магнезиты.

Известно 191 минеральных вида магния, преобладают силикаты (55%). Геохимические барьеры: сорбционный, карбонатный, биогеохимический, испарительный, силикатный, щелочной.

Магний образует прочную связь с дисперсными частицами почв. Антагонисты магния: Ca , K , NH_4^{2+} , H^+ ; синергисты: P , витамин А. В кислых ландшафтах выщелачивается.

В организме человека содержится 21–28г магния. Суточное потребление с пищей – 600мг. Период полувыведения – 130 суток. Важнейший активатор многих ферментативных процессов (около 300 ферментов). В миокарде Mg^{2+} участвует в регуляции гликолиза, цикла Кребса. Соотношение $Ca:Mg$ в костях в норме 1:55, в организме – 2:1. Абсорбция магния улучшается белками (особенно казеином), витамином D; ухудшается – фосфатом, жирными кислотами.

Заболевания, вызванные недостатком магния: нарушения нервной регуляции, повышенная возбудимость центральной нервной системы, атаксия, спазм мышц, подергивание век, аритмия, выпадение волос, гипопаратиреоз, артрит, мочекаменная и желчекаменная болезнь, артериальная гипертензия, сахарный диабет, синдром повышенной усталости, повышение риска онкогенеза.

Заболевания, вызванные избытком магния: седативный, иногда наркотический эффект, угнетение дыхательного центра, уремия, дает наркотический (вплоть до угнетения дыхательного центра) и противосудорожный эффект.

Растения содержат магний в молекуле хлорофилла (10%). Структура хлорофилла близка к структуре гема в пигменте крови (вместо *Mg* входит *Fe*).

Используется для изготовления легких сплавов, а также в антикоррозионных системах защиты других металлов.

АЛЮМИНИЙ

Твердый прочный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров. 11. В природе распространен ^{27}Al (100 %). Радиус Al^{3+} – 57, атомный – 143,1 пм. Основная линия в атомном спектре 396,152 нм. Кларк алюминия в земной коре – 8,02% (8,07), почве – 7,13, золе растений – 1,40%, речных водах – 400 мг/л.

В природе известен трехвалентный алюминий и виде ионов Al^{3+} и $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Это типичный амфотерный равноквантовый атом. Образование катиона или аниона зависит от величины pH: в сильнощелочной среде формируется комплексный анион, который замещает $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с одной свободной валентностью нейтрализованной вхождением в решетку одновалентных щелочей (*K*, *Na*, *Li*), реже – других катионов. В кислой среде алюминий является типичным катионом в некоторых сульфатах и кислых силикатах. Известны соединения алюминия с фтором, карбонатами, фосфатами и арсенатами.

Главное геохимическое значение принадлежит свободному глинозему $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ и его гидратам, которые растворяются в кислотах и щелочах. Выпадение из раствора возможно при pH 4–11.

При дифференциации гранитных остаточных магм алюминий остается в пегматите. В минералах магматического и глубокометаморфического происхождения алюминий окружен четырьмя атомами кислорода, в минералах гипергенного происхождения – шестью атомами. В образовании полезных ископаемых практическое значение имеют процессы каолинитизации и бокситизации, во влажном и теплом климате

Каолиновый процесс вызывается постепенным гидролизом алюмосиликатов с выносом сильных катионов и замещением их водородом. Активизации гидролиза содействуют кислые эманации вулканов, углекислые источники или струи в периферии охлаждающихся вулканических эруптивов, кислые гуминовые воды.

Бокситовый процесс сводится к осаждению из растворов и гидрозолей в морях и озерах, при латеритизации пород в жарком и влажном климате, при выщелачивании карбонатных пород с возможной позднейшей метаморфизацией.

В эндогенных условиях алюминий концентрируется в щелочных нефелинах и лейцитсодержащих породах и анортозитах. Накапливается в процессах алунитизации, связанных с гидротермальной переработкой кислых вулканических обра-

зований. Наибольшие скопления наблюдаются в остаточных и переотложенных корках выветривания на щелочных, основных и кислых породах.

В экзогенных условиях при формировании коры выветривания все минералы *Al* разрушаются, но выносятся только в щелочной и сильноокислой среде, в других условиях – накапливается. В присутствии SiO_2 растворимость Al_2O_3 возрастает, а при наличии CO_2 снижается. Алюминий образует комплексные соединения. Гуминовые кислоты связывают 55 мг *Al* на 1г кислоты, фульвокислоты – до 140мг. Коллоидный глинозем по сравнению с коллоидным кремнеземом менее устойчив и быстрее коагулирует, поэтому при совместной миграции они разделяются. В связи с различной геохимической подвижностью соединений *Al*, *Fe* и *Mn* происходит их дифференциация в прибрежной зоне водоемов. Ближе к берегу накапливаются бокситы, в верхней части шельфа – железные руды, внизу шельфа – марганцевые.

Основные соединения алюминия: бокситы в виде бемита и гиббсита. Известно более 550 минералов, из них преобладают алюмосиликаты. Промышленное значение имеют бемит и диаспор – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85% Al_2O_3), гиббсит (гидрагиллит) – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (65,4%), нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ (34%), лейцит $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ (23,5%) и алунит – $\text{KAl}_3[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_6$ (37%).

Геохимические барьеры: термодинамический, кислородный, нейтральный и щелочной.

В организме человека содержится 61–12000мг: в крови – 0,6мг/л; в скелете – до 20мг; в легких – 10мг; в печени – 1мг; остальное – в мозгу, половых железах, эпителиальной и соединительной ткани. Суточное потребление с пищей составляет 2,45 – 45,0мг. В желудочно-кишечный тракт попадает 45 – 135мг, но всасывается 2–3мг/сутки (преимущественно на уровне желудка). Период полувыведения – 200 суток. Токсичная доза – 5г.

Алюминий концентрируется в чае. Экологическое бедствие наступает когда концентрация в кормах более 50 мг/кг, удовлетворительные условия при содержании 1,5 - 2,0 мг/кг.

Источниками поступления алюминия в организм являются животные (2,0–20,0мг/кг) и растительные (200–2000мг/кг) продукты. Приготовление пищи в алюминиевой фольге или посуде увеличивает уровень *Al* в продуктах питания в 2 раза. Является составной частью клеток и тканей. При инфекционном артрите содержание *Al* повышается в 5 раз. У алкоголиков в крови его содержание увеличивается в 2 раза. *Al* и *P* взаимно затрудняют энтеральную абсорбцию. При нормальном соотношении в пище и воде ($P:Al = 28$) всасывание *Al* не вызывает патологии. Уменьшение поступления в организм фосфатов приводит к дефициту кальция с замещением его в костях алюминием и развитием рахита. С тетрациклином гидроксид алюминия образует нерастворимый комплекс. Основной мишенью-лигандом для *Al* является ДНК, в особенности в нейронах. При избытке *Al* поражается прежде всего кора больших полушарий, гиппокамп, часть спинного мозга, а также вилочковая железа и костный мозг.

Заболевания, вызванные избытком алюминия: болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие) – формирование узлов в нейронах мозга; энцефалопатия с эпилепсией и миоклонией; синдром деменции-паркинсонизма; болезнь Дауна; боковой амиотрофический склероз; пигментная дистрофия сетчатки; микросфероци-

тарная анемия; старческий амилоидоз; рак мочевого пузыря; рахит; остеомалация; сердечная аритмия. Вдыхание алюминиевой пыли (профессиональная патология) приводит к пневмокониозу и бронхоструктивному синдрому. Меры профилактики и лечения: исключение использования алюминиевой посуды при приготовлении пищи, очищать фильтрами воду; воздерживаться от приема фармакопрепаратов, содержащих *Al*; не злоупотреблять вегетарианством; ликвидация дефицита *F* путем введения его в допустимой дозе (*F*, *Al* хорошо растворим в воде и быстро выводится, соль *F* и *Ca* остается в тканях).

Используется в самолетостроении, строительстве и других отраслях народного хозяйства.

КРЕМНИЙ

Наиболее распространенный неметалл в природе. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 11. В природе распространены стабильные ^{28}Si (92,23%), ^{29}Si (4,67) и ^{30}Si (3,10%). Искусственный радионуклид ^{32}Si с периодом полураспада 710 лет с β и γ типом распада. Радиус Si^{4+} – 26, Si^{4-} – 271, атомный – 117 пм. Линии в атомном спектре: 288,156 – 637,136 нм.

Кларк кремния в земной коре – 27,7% (27,99), почве – 33, золе растений – 15 %, речных водах – 6,13 мг/л.

В природе кремний образует кислотные комплексные анионы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или $[\text{SiO}_3]^{2-}$, в метеоритах известен силицид (CSi – карбид силиция). Тетраэдры комплексных анионов кремния создают структуры типа цепей, вязи, пластин и др. Оксид кремния, как и его слабые кислоты, легко растворяются в щелочных условиях, образуя золь. В воде слабо растворимы, легко образуют золи и гели. Эти свойства определяют ход миграции кремния.

Черный аморфный кремний получается при восстановлении SiO_2 углеродом. Кристаллы полупроводников представляют собой серо-голубой металл. Аморфный кремний не реагирует с соединениями, кроме HF , растворяется в горячей щелочи.

Известно более 1500 минеральных видов кремния: 847 силикатов и алюмосиликатов, 14 оксидов, 4 карбида, 4 фторида, 3 силицида, 3 фосфата. Запасы его не ограничены.

Все эндогенные и многие экзогенные процессы протекают в среде кремния и он влияет на геохимию этих процессов. Содержание SiO_2 используется в качестве основной константы в петрохимической систематике изверженных пород и при делении осадочных пород. Ряд возрастания относительной стабильности силикатов в процессе выветривания: оливин → гиперстен → авгит → амфибол → биотит → кальциевый плагиоклаз → натриевый полевой шпат → калиевый полевой шпат → мусковит → кварц.

Геохимический барьер кремния кислый. Элемент слабо подвижный в гипергенных условиях. Накопление и обилие SiO_2 отвечает такой серии геохимических процессов, в которых отсутствуют сильные щелочи и щелочные земли. Осаждение SiO_2 требует пониженного pH (кислых условий).

В организме человека содержится 2–7 кг кремния. С возрастом его количество уменьшается. Суточное потребление с пищей – 18 мг. Период полувыведения – 60–90 суток.

Концентрируется в волосах, хрусталике, соединительной ткани, мышцах, крови, костях, коже. Кремниевая кислота является строительным материалом, стимулятором роста соединительных тканей. Снижает вероятность возникновения раковых заболеваний. Положительно влияет на метаболизм *P, Cl, F, S, Mo, Mn, Co*. Тормозит поглощение *Sr, Cd, Al* растениями. Уменьшает токсичность избытка марганца.

Растения-концентраторы: хвощ, пырей, крапива.

Заболевания, вызванные избытком кремния: силикоз легких, потеря эластичности мягких тканей, кожи, кровеносных сосудов, прочности костей, атеросклероз.

Используется в полупроводниках, сплавах, полимерах.

ФОСФОР

Фосфор относится к неметаллам. Число изотопов фосфора с учетом ядерных изомеров 10. В природе известен один стабильный изотоп ^{31}P (100 %). Искусственные радиоактивные изотопы имеют период полураспада до 25,3 дней. Радиус P^{3+} – 44, P^{3-} – 212, атомный – 93 (белый фосфор) и 115 (красный фосфор) пм. Основные линии в атомном спектре 952,573 и 956,344 нм.

Кларк фосфора в земной коре 0,1 % (0,1), почве – $8\text{--}10^{-2}$, золе растений – 7 %, речных водах – 20мкг/л.

Фосфор известен в природе в виде комплексного кислородного иона $[\text{PO}_4]^{3-}$, в метеоритах – в виде фосфидов, представленных шрейберзитом (*Fe, Mn, Co*) $_3\text{P}$. Соли трехосновной кислоты дают однозамещенные растворимые фосфаты и труднорастворимые дву- и трехзамещенные соли.

Фосфорная кислота слабая и легко вытесняется угольной и серной. Этим объясняется миграция фосфора и его солей, большая роль его в живом веществе, многочисленность и разнообразие фосфорнокислых соединений в зоне гипергенеза. В магматических и высокотемпературных процессах для фосфора известны три распространенных соединения: монацит, апатит и ксенотим. Характерным осадителем фосфора являются карбонатные соединения.

Наиболее распространены в природе соединения фосфора гипергенного генезиса (50%), в два раза меньше их в гидротермальных жилах и пегматитах разных магм, на долю первично-магматических соединений приходится 5%. Наиболее многочисленны соединения фосфора с алюминием (30%), железом и марганцем (18), кальцием (15), медью и цинком (10%).

Накопление фосфора в гипергенных условиях связано с биогеохимическими процессами. Основные черты его миграции определяют два минерала – фосфорит и вивианит.

Известно 239 минералов фосфора, из них 178 гидрофосфатов, 41 фосфат и 9 силикатов.

Геохимические барьеры фосфора: щелочной, карбонатный, сорбционный. Элемент слабо подвижный в щелочной среде, более подвижен в кислой.

В организме человека содержится 650г фосфора, из них 86% в составе костной и зубной тканей. Нормальное соотношение *P:Ca* как 1:2. Суточное потребление с пищей – до 2000мг. Период полувыведения – 2055 суток. Присутствует в каждой клетке тела (ДНК). Участвует во всех физиологических процес-

сах. В продуктах питания максимально накапливается в плавленом сыре (0,8%), печени (0,5), овсе (0,4), яйце и рыбе (0,2%).

Заболевания, вызванные недостатком фосфора: рахит, парадонтоз, снижается усвоение кальция. Заболевания, вызванные избытком: нарушения всасывания магния.

Используется в производстве удобрений, инсектицидов, синтетических моющих средств, при обработке металлов.

СЕРА

Сера относится к токсичному неметаллу. Имеется несколько аллотропных модификаций, из которых наиболее устойчива S_8 к действию воздуха и воды. Реагирует с кислотами-окислителями.

Число изотопов серы с учетом ядерных изомеров 11. Наиболее распространен стабильный ^{32}S (95,02 %). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада с β типом распада. Радиус S^{4+} – 37, S^{6+} – 29, атомный – 104 (S_8) пм. Линии в атомном спектре: 545,38, 964,99 нм.

Кларк серы в земной коре $2,6 \cdot 10^{-2}\%$ ($3,3 \cdot 10^{-2}$), почве – $8,5 \cdot 10^{-2}$, золе растений – 5%, речных водах – 3,72 мг/л.

Известны четыре минеральных типа серы: самородная, сульфиды, сульфаты, сульфосоли. Растворимость соединений серы не одинакова. Кислые сульфиды легко растворимы. Другие сульфиды трудно растворимы, за исключением щелочных металлов. Сульфаты легко растворимы, за исключением соединений с *Pb*, *Co*, *Sr*, *Ba*. Главная часть серы фиксируется в летучих погонах, образующих рудные жилы и линзы. Из остаточной магмы сера переходит в пневматолиты. Образование серы в осадочных породах происходит в процессе восстановления сульфатов битумами.

По геохимической значимости сера занимает 2-е место после O_2 . В эндогенных условиях конкурирует с кислородом. Месторождения по генезису различные. Основные источники серы: сульфидные руды металлов и самородная сера.

Известно более 760 минералов серы. Преобладают сульфиды и сульфаты.

Геохимические барьеры серы: испарительный, сорбционный. Мигрирует в кислой и окислительной среде.

Поиски серы ведутся в отложениях различного возраста, но в присутствии жидких и газообразных битумов. Колчеданы – в кристаллических сланцах, часто связанных с диабазами, в тектонически нарушенных районах.

В организме человека содержится 98–140 г серы. Суточное потребление с пищей – 0,85–0,93 г при норме 90 мкг. Период полувыведения – до 140 суток. В функциональном отношении сера сходна с азотом. Она определяет биологическую активность белков, сосредоточена в них, входит в состав инсулина. Дефицит серы обеспечивает здоровую кожу, ногти. Поступает в организм с белками мяса, круп, молока. Серосодержащие аминокислоты – цистин, метионин. Поддерживает баланс кислорода в головном мозге. В организме подразделяется на белковую и небелковую. Высокую токсичность имеет сероуглерод (CS_2), используемый в производстве искусственного волокна. Он растворяет жиры, смолы, фосфор, серу. Оксиды серы в атмосфере в избытке влияют на легочную систему.

Заболевания, вызванные недостатком серы: образование цистиновых мочевых камней.

Используется в химической промышленности.

ХЛОР

Тяжелый газ с резким запахом. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 13. Наиболее распространены стабильные ^{35}Cl (75,77 %) и ^{37}Cl (24,23 %). Искусственные радионуклиды живут долго: ^{36}Cl имеет период полураспада $3,1 \cdot 10^5$ лет с β и γ типом распада. Радиус Cl^- – 181, ковалентный – 99 пм. Основная линия в атомном спектре – 837,574 нм.

Кларк хлора в земной коре – $1,3 \cdot 10^{-2}\%$ ($1,8 \cdot 10^{-2}$), почве $1 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 7,8 мг/л.

Хлор входит в силикаты, фосфаты, титанаты и другие соединения, где является заменителем кислорода и гидроксила. В железных шляпах рудных месторождений он фиксирует Ag , Hg^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb , Bi . Из многочисленных кислотных соединений хлора в природе встречаются в условиях пустынь соли наиболее окисленных оксидов – Cl^{7+} , $[\text{ClO}_4]^-$, в чилийской селитре. Они легко растворимы. Труднее растворимы перхлораты K , Rb , Cs . Все галоиды нечетные элементы нечетной группы таблицы Менделеева, поэтому для них типично рассеяние, летучесть, легкая растворимость солей и подвижность ионов.

Основной геохимический цикл миграции хлора связан с гипергенными процессами в почвах, морях, озерах, солевых комплексах, растениях и его соединениях с Na , Mg , Ca , K .

Известно 135 минералов хлора. Преобладают гидрохлориды (68), силикаты (20), бораты (11). Основной минерал – галит (NaCl).

Геохимические барьеры: биогеохимический, испарительный. Подвижный в любой геохимической обстановке. Поиски связаны по признакам нахождения солей Na , K и Mg , а также в местах неовулканических процессов и в гидротермах с Br , I , B .

В организме человека содержится 95 г хлора. Суточное потребление с пищей – 3–6,6 г (среднее – 5,2). Период полувыведения – до 10–12 суток.

Равномерно распределен по внеклеточной жидкости, концентрируется в железах желудка и активизирует фермент пепсиноген, преобразуя в пепсин (катализатор гидролиза белков). Под воздействием HCl образуются гормоны предстательной железы. Раствор 0,85% NaCl выполняет роль кровезаменителя. Участвует в поддержании осмотического давления и кислотно-щелочного состояния организма, регулирует pH крови и ее состав, в соединении с K и Na регулирует давление, выводит шлаки из организма, улучшает функцию печени.

Заболевания, вызванные недостатком хлора: выпадение волос и зубов, истощение нервной системы, общая усталость. Наиболее токсичные соединения хлора: яд и лечебное средство сулема (HgCl_2), диоксины (ClO), пестициды ДДТ и диэldrин, боевые отравляющие вещества (более 50). Хлор и его соединения в дозе 0,1–0,5 мг/кг разрушают структуру ДНК и хромосом.

Используется в химической промышленности, в производстве пестицидов, как отбеливатель.

АРГОН

Очень редкий, бесцветный, инертный газ без запаха. Объем в атмосфере – 0,934% (1,286% по массе). Общие ресурсы $6,59 \cdot 10^{19}$ г. Хорошо растворим в воде и органических растворителях. Природный аргон образуется в результате распада ^{40}K .

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 15. Наиболее распространен ^{40}Ar (99,6 %), ^{36}Ar (0,387 %), ^{38}Ar (0,063 %). Радионуклиды ^{42}Ar (долгоживущий – 33 г.), ^{37}Ar с полураспадом 34,8 дня и ^{39}Ar с полураспадом 269 лет.

Радиус атомный – 174, вандерваальсов – 191 пм. Основная линия в атомном спектре – 811,531 нм. Кларк Ar в земной коре $1,2 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$).

Используется для создания инертной атмосферы в лампах накаливания и высокотемпературной металлургии, в геохронологии (K–Ar метод).

Получается из атмосферы. Мировое производство 700000 т/год. Присутствует в вулканических газах. Время жизни 28000 лет.

КАЛИЙ

Распространенный щелочной элемент земной коры. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 4. Распространены в природе ^{39}K (93,25 %), ^{41}K (6,73); радионуклид ^{40}K (0,012 %) с периодом полураспада $1,25 \cdot 10^9$ лет. Радионуклид ^{42}K ($T_{1/2} = 12,36$ ч.) и ^{43}K ($T_{1/2} = 22,3$ ч.) в природе не встречаются. Радиус K^+ – 133, атомный – 227 пм. Основная линия в атомном спектре – 766,491 нм.

Кларк калия в земной коре 2,50% (2,3) (концентрируется в пегматитах), почве – 1,36, живом веществе – 0,3, золе растений – 3,0 %, речных водах – 2,3 мг/л.

Известно 109 минералов калия. Наиболее распространены соединения калия с силикатами (40%), сульфатами (35), галоидами (12), из них около 75% соединения гипергенной зоны. Основные соединения его с Cl , SO_4 , CO_3 , NO_3 , PO_4 легко растворимы.

При большой величине ионов калия, соли его менее растворимы, чем соли натрия, при низких температурах, но более растворимы при 30 – 100°C. Они характеризуются незначительной поляризуемостью, что приводит к сорбции их почвами, илами

Кристаллизация калия происходит примерно при 600 – 800°C магматически-пегматитового процесса. Часть калия выносится из пегматитов в пневматолиты и накапливается на границе с боковыми породами в виде биотита. В глинах он переходит в необменное состояние. По поведению в зоне гипергенеза калий подобен Mg , а по свойствам – Na . Аккумулируется в кислых породах (ортоклаз, микроклин), слюдах. Он связан с солевыми отложениями, куполами, штоками, соляными озерами и лиманами.

Геохимические барьеры калия: испарительный, сорбционный, биогеохимический, сульфатный (глина, гумус). Элемент слабо подвижный в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится 140–175 г калия, из них 98,5% – внутри клеток. Естественные источники калия: сухофрукты, капуста брюссельская, кольраби, шпинат, картофель, хрен, фасоль, орехи, морковь, банан, черная смородина, зелень петрушки, томат, апельсин, грейпфрут. Суточное потребление с пищей со-

ставляет 3–6г. Период полувыведения – 30 суток. Токсичная доза калия – 6г, летальная – 14г.

Калий является антагонистом *Na*. Они образуют *K-Na* насос (калий в клетке, натрий – в плазме), который поддерживает осмотическое давление, кислотно-основное состояние в процессах обмена в клетках. Обеспечивает трофические и координационные процессы и связь с внешней средой. Ускоряет выведение с мочой *Ta*, *Na* и воды. Вводят при сахарном диабете, недостаточности кровообращения, лихорадочном синдроме.

Заболевания, вызванные недостатком калия: водянка, гипокалиемия и гипогликемия. Заболевания, вызванные избытком: уменьшается возбудимость сердечной мышцы, реже ритм сердечных сокращений, гиперкалиемия.

Растения-концентраторы калия: папоротники (35,4% в золе), лилейные, зонтичные, бобовые, крестоцветные, злаки, пасленовые. Коэффициент биологического поглощения около 10.

Используется в удобрениях, химикалиях, производстве стекла.

КАЛЬЦИЙ

Щелочноземельный кальций широко распространен в земной коре. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 16. Распространен в природе ^{40}Ca (96,941 %), меньше ^{44}Ca (2,086), ^{42}Ca (0,647), ^{48}Ca (0,187), ^{43}Ca (0,135) и ^{46}Ca (0,004 %). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада. Радиус Ca^{2+} – 106, атомный – 197,3пм. Основная линия в атомном спектре 393,366 нм.

Кларк кальция в земной коре – 4,1% (3,81), почве – 1,37, золе растений – 3,0%, речных водах – 15мг/л.

Соединения кальция многочисленны в земной коре и насчитывают более 300 минералов. Преобладают силикаты, фосфаты и карбонаты. Строение атома прочное, как и его силикатов и фосфатов, кальцита и доломита. Сильные щелочные свойства кальция резко повышают величину pH в контакте с известковыми породами. Углекислые соли кальция растворяются в присутствии углекислого газа с образованием оксида и гидроксида кальция.

Кальций выделяется при более поздней магматической кристаллизации в стадию образования метасиликатов. В пироксенах он объединяется с *Mn* и *Fe*, в роговых обманках – с *Na*. Кальций метасоматически замещается цинком, никелем, кобальтом, железом, медью, кадмием, марганцем и сам замещает магний, свинец, стронций, барий. Он осаждает комплексные анионы вольфрама, серы, хрома, бора.

Геохимические барьеры: сульфатный, сорбционный, карбонатный, биогеохимический, испарительный, силикатный, щелочной, термодинамический. Элемент подвижный в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится более 1кг кальция, из них в костях – 98%. Естественные источники: молоко (3 стакана) или 100г сыра – для обеспечения суточной потребности, творог, яичный желток, икра, соя, капуста савойская и брокколи, зелень петрушки, салат, пастернак. Суточное потребление с пищей – 1,1г. Всасывается 10–80% от его поступления в желудочно-кишечный тракт. Чем больше его поступает, тем меньше всасывается. Усвоение кальция по-

вышается в присутствии белков, лизина и аргинина, лактозы и лимонной кислоты; ухудшается – оксалатами, жирами. Период полувыведения – 2100–7000 суток.

С возрастом усвоение кальция постепенно уменьшается, поэтому возникает остеопороз. Щавелевая кислота, как антагонист кальция, осаждает его в виде оксалата кальция в организме. Оптимальное сочетание *P* и *Ca* в организме человека обеспечивает здоровые зубы и кости, а *Ca* и *Mg* – здоровую сердечно-сосудистую систему. Витамин D является его синергистом. Кальций участвует в образовании скелета, передаче нервного возбуждения, сокращении мышц, в регуляции проницаемости мембран, в активации свертываемости крови и пищеварительных ферментов.

Заболевания, вызванные недостатком кальция – остеопороз, избытком – образование оксалатных камней.

Используется в металлургии, химической промышленности, строительстве.

СКАНДИЙ

Редкий рассеянный и дефицитный элемент с постоянной валентностью (111). Число изотопов с учетом ядерных изомеров 15. Известен в природе ^{45}Sc (100 %). Радионуклиды распадаются с образованием γ и β частиц в течение нескольких десятков дней и часов. Радиус Sc^{3+} – 83, атомный – 160,6 пм. Основная линия в атомном спектре – 361,384 нм.

Кларк скандия в земной коре – $16 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$), почве – $7 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $7 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0,004 мг/л.

Обладает типичными свойствами дисперсности, имеет амфотерный характер оксидов. Концентрируется в средних геофазах остаточного гранитного расплава с образованием скандиевого минерала – тортвейтита. Повышено содержание скандия в биоките. В метасиликатах (пироксенитах и богатых пироксеном дунитах) в решетках магния и железа происходит эндокриптное захватывание скандия. В осадочных отложениях он рассеивается и выпадает вместе с железом при больших значениях pH, частично накапливается в железных рудах. Слаборастворимые карбонаты переносят Sc в разных процессах. Концентрируется и мигрирует совместно с *Fe*, *Ti*. Сорбируется гидроксидами железа.

Скандий малоподвижный в большинстве геохимических обстановок, слабо мигрирует с органическими комплексами, частично – в сильноокислой среде.

Известно 5 минералов скандия, из них 4 силиката и 1 фосфат. Основной минерал – тортвейтит в гранитных и карбонатных пегматитах.

Суточное потребление с пищей – 0,00005 мг. Токсичная доза не установлена. Концентрируется в костной ткани и крови.

Используется в суперлазерах, галогеновых лампах, ЭВМ.

ТИТАН

Твердый, нетоксичный, амфотерный металл. Титан устойчив к коррозии благодаря оксидной пленке, но при измельчении в порошок горит на воздухе. Число изотопов титана с учетом ядерных изомеров 13. В природе наиболее распространен ^{48}Ti (73,8%), изотопы ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{49}Ti , ^{50}Ti – от 5 до 8%. Искусственный радионуклид ^{44}Ti имеет период полураспада 47 лет с γ типом распада. Радиус

Ti^{2+} – 80, Ti^{3+} – 69, атомный – 144,8 пм. Основная линия в атомном спектре – 334,941 нм.

Кларк титана в земной коре – 0,56% (0,53), основных породах – 0,9, почве – 0,46, золе растений – 0,1%, речных водах – 3 мкг/л.

Имеет сходные черты с алюминием. Образует часто ионы Ti^{3+} , более устойчивые при высокой температуре, которые легко превращаются в $[TiO_4]^{5-}$. Более типичны ионы Ti^{4+} , $[TiO_4]^{4-}$. Различие в выделяемой этими ионами энергии невелико, поэтому переходы из одного иона в другой совершаются при незначительных изменениях геохимической обстановки. Возможно их совместное нахождение в решетках минералов. Для титана характерны комплексные ионы титано-силикатов. Рано кристаллизуется в магматическом процессе.

Титан накапливается преимущественно с железом и магнием в габброидную геофазу кристаллизации. Основное количество элемента связано с ильменитом и около 20% находится в дисперсном состоянии, как изоморфная или эндокриптная примесь в силикатах. В щелочных породах происходит накопление титана, особенно в магмах агпаитовых, богатых железом. В кислых и основных породах титана встречается мало. Вхождение титана в алюмокремниевые комплексы затруднено. Он осаждается при избытке *Ca*, *Fe*, *TR*. Обилие щелочей приводит к образованию комплексных ионов TiO_4 вместе с ZrO_4 , SiO_4 .

В земной коре встречается только в кислородных соединениях. Повышенные его концентрации характерны для габбро, горнблендитов, пироксенитов, а также щелочных пород агпаитового ряда. Минералы устойчивы к выветриванию и образуют значительные концентрации в россыпях.

Известно около 70 минералов титана, важнейшие из них – ильменит, рутил, титанит, сфен, лопарит.

Геохимический барьер – кислородный. Частично мигрирует в сильно-кислой среде.

В организме человека содержится 14 мг титана. Суточное потребление с пищей – 0,85 мг. Период полувыведения – 320 суток. Концентрируется в коже, селезенке, надпочечниках, легких (с возрастом увеличивается), кожной мозоли. Титаном богаты сливочное масло, свинина, креветки, кукурузное масло, пшеничная мука, салат-латук, черный перец. При остром лейкозе содержание *Ti* в крови снижается. Органические производные титана возбуждают центральную нервную систему, дыхание, сердечно-сосудистую систему, стимулируют ферментативную активность крови и гомеопоз.

Используется в оборудовании химической промышленности, легких сплавах, остеопротезах.

ВАНАДИЙ

Относится к мягким металлам, устойчив к коррозии, реагирует с концентрированными кислотами. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 11. В природе известны стабильный ^{51}V (99,75%) и радионуклид ^{50}V (0,25%) с периодом полураспада более $3,9 \cdot 10^{17}$ лет по β типу. Радиус V^{2+} – 72, V^{3+} – 65, V^{4+} – 61, V^{5+} – 59, атомный – 132,1 пм. Основная линия в атомном спектре – 437,924 нм.

Кларк ванадия в земной коре составляет $160 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,2 \cdot 10^{-3}$), почве $1 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $6,1 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 0,9 мкг/л.

В геохимии известны две валентности ванадия, ионы имеют вид – V^{3+} , $[VO_4]^{3-}$, V^{5+} , $[VS]^{3-}$. Трехвалентные ионы с положительным зарядом рассеяны без образования собственных минералов и замещают Fe^{3+} , Al^{3+} . В глубинной зоне наибольшей устойчивостью обладают ионы V^{3+} , в гипергенной – V^{5+} . Многочисленные минералы образуют ионы $[VO_4]^{3-}$ в соединении с Ca , Pb , Cu .

При протокристаллизации ванадий накапливается в конечных фазах габброидных пород – в титаномагнетитах и пироксенах. В зоне гипергенеза при окислении ванадий переходит в подвижную форму $[VO_4]^{3-}$. Фиксация его в виде менее растворимых соединений определяется образованием двойных комплексов $[VO_4]+[UO_4]$ или нейтрализацией ванадиевой кислоты металлами повышенной поляризации – Pb , Cu , Ni , Zn .

В эндогенных условиях в магматических образованиях известны только соединения $V(III)$. Близость ионных радиусов V^{3+} и широко распространенных в магматических породах Fe^{3+} и Ti^{4+} приводит к тому, что ванадий находится в гипогенных процессах в рассеянном состоянии. Концентраторами являются минералы: титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит, пироксены, амфиболы и гранаты. В гидротермальных условиях встречаются минералы $V(III)$, $V(IV)$ и $V(V)$. Ванадий образует комплексные соединения с галоидами и переносится гидротермальными растворами.

В экзогенных условиях переносится водами в виде взвесей и истинных растворов (VCl_3 , VCl_4 , $VOCl$, $VOCl_3$). Адсорбируется гидроксидами железа, алюминия и органическим веществом. В зоне гипергенеза обогащенные растворы образуют ванадаты – соли ортованадиевой кислоты (H_3VO_4). Повышенное содержание ванадия отмечается в габбро и базальтах.

Известно 90 минералов, из них 40 ванадатов. Основные: патронит (VS_4), ванадинит $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$. Получают попутно из руд других металлов и венесуэльской нефти.

Геохимические барьеры: восстановительный сероводородный, щелочной, сорбционный. Мигрирует в окислительной обстановке.

В организме человека содержится 10–25 мг ванадия: в цельной крови – 2–50 мкг/100 мл (в эритроцитах больше, чем в плазме); много в костях и зубах (дентине), жировой ткани, в легких – 0,6 мг/кг; в печени и почках – 0,03 мг/кг. Суточное потребление с пищей – до 0,1–2 г; с водой 8–12 мкг. Период полувыведения – 300, для костной ткани – 10000 суток. Токсичная доза 0,25 мг, летальная 2–4 мг.

Ванадий аккумулируется в костях, зубах, жировой ткани, почках, печени, легких. В костях осаждает соли кальция и увеличивает устойчивость зубов к кариесу. Ванадий – эффективный катализатор окислительно-восстановительных биохимических реакций, является антагонистом Fe и Co . Стимулирует утилизацию глюкозы, повышая активность инсулина. Активирует синтез ДНК и РНК. Токсичность возрастает с увеличением валентности в 3–5 раз.

Заболевания, вызванные недостатком ванадия: снижается плодовитость, повышается смертность новорожденных, задерживается рост и возникают аномалии скелета. Наблюдается гиперхолестеринемия, а также задержка Na и воды вплоть до отеков (особенно на фоне недостаточности кровообращения); тяжелее протекает сахарный диабет.

Заболевания, вызванные избытком ванадия: маниакально-депрессивный психоз; повышается артериальное давление; бронхиальная астма, экзема. Коррекция избытка базируется либо на введении *Li*, *Fe* и *Co* (антагонизм) путем восстановления ванадатов в ванадил (глутатионом или аскорбиновой кислотой до 3 г в сутки).

Растения-концентраторы: морские водоросли (фотосинтез), азотобактерии, растительные масла, грибы, петрушка, соя, укроп, зерно, печень, морепродукты. асцидии, черная плесень. Стимулирует фиксацию азота и рост ряда азотобактерий.

Используется в сплавах и легированных сталях.

ХРОМ

Твердый, токсичный металл, устойчив к окислению; *Cr*(III) малотоксичен, *Cr*(VI) высокотоксичен. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 13. Наиболее распространен стабильный ^{52}Cr (83,79%). Радионуклиды имеют короткий период полураспада. Радиус Cr^{2+} – 84, Cr^{3+} – 64, Cr^{4+} – 56, атомный – 124,9 пм. Основная линия в атомном спектре – 425,435 нм.

Кларк хрома в земной коре – 0,01% ($9,3 \cdot 10^{-3}$), почве – $2 \cdot 10^{-2}$, золе растений $2,5 \cdot 10^{-2}$ %, речных водах – 1 мкг/л.

По своим химическим свойствам хром близок к *Mo* и *W*. Большинство солей *Cr*(III) хорошо растворимо в воде, легко подвергается гидролизу. Соединения трехвалентного хрома устойчивы и сходны с алюминием, поэтому они взаимозаменяемы. Содержание хрома высокое в оливиновых породах (до 3–4% Cr_2O_3). Элемент связан с устойчивыми решетками *Al*, *Fe*, *Mg*.

Эндогенные концентрации соединений *Cr*(III) в силу своего высокого сродства с кислородом образуются в виде оксидов вместе с *Al*, *Mg*, *Fe*(II), *Fe*(III), обособляющимися на высокотемпературной магматической ступени процесса при дифференциации перидотитовой магмы. Соединения *Cr*(VI) образуются только в резко окислительной обстановке при высоких значениях pH. Промышленный хром связан с ультраосновными породами. Хромит кристаллизуется в конце магматической геофазы.

Экзогенные концентрации отмечаются в виде россыпей. Миграция происходит в виде взвесей. Содержание подвижного хрома в почвах 1,4–10,25 мг/кг при ПДК 15 мг/кг.

Известно 25 минералов хрома. Промышленными являются хромшпинелиды. Геохимические барьеры: щелочной, сорбционный. Мигрирует в кислой среде и окислительных условиях.

В организме человека содержится 6,6 мг хрома, в костях, особенно в эпифизах и хрящах – 4,8, в мягких тканях – 1,8, в плазме и эритроцитах – до 0,1 мг. С возрастом его содержание снижается, но увеличивается концентрация в легких. Суточное потребление с пищей 0,01–1,2 (0,15) мг при норме 90 мкг. Период полувыведения – до 222 суток. Токсичная доза – 200 мг, летальная – 3 г. Оптимизирует работу инсулина по фиксации глюкозы в гликоген и жир. Снижает артериальное давление, предупреждает диабет. Участвует в обмене нуклеиновых кислот. Образует в организме коллоидные растворы.

Заболевания, вызванные недостатком хрома: усугубление или провокация сахарного диабета с разнообразными метаболическими нарушениями; атеросклероз; задержка роста; помутнение роговицы.

Заболевания, вызванные избытком хрома: поражение ретикулоэндотеральной системы по всем органам; аллергия; повышение риска канцерогенеза; ринит; бронхит; пневмосклероз; гастрит; язва желудка и носовой перегородки.

Растения-концентраторы хрома: картофель (0,13мг/кг), свекла и морковь (0,11 мг/кг), томаты (0,04мг/кг). Гигиеническая норма в растениях – 0,2мг/кг.

Используется в сплавах, для хромирования, в металлокерамике.

МАРГАНЕЦ

Твердый, хрупкий, серебристый металл. При наличии примесей реакционноспособен и горит в кислороде. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 15. В природе распространен стабильный ^{55}Mn (100%). Искусственные радионуклиды имеют различный период полураспада от часов до $3,7 \cdot 10^6$ лет (^{53}Mn) с β и γ типом распада. Радиус Mn^{2+} – 91, Mn^{3+} – 70, Mn^{4+} – 52, атомный – 124 пм. Основная линия в атомном спектре 403,076 нм.

Кларк марганца в земной коре – $9,5 \cdot 10^{-2}\%$ ($9 \cdot 10^{-2}$), почве – $8,5 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $7,5 \cdot 10^{-1}\%$, речных водах – 7 мг/л (регламентация 150мг/л).

Марганец входит в группу железа. Очень легко переходит из одной валентности в другую в зависимости от кислородного потенциала и величины pH в растворах. В геохимии известны катионы Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , в лабораторных условиях известен Mn^{+7} . Впервые по отношению к марганцу В.И.Вернадский предложил ввести термин *кларк концентрации*, отмечая им отклонение его содержания в данном минерале или месторождении от кларка марганца в земной коре.

Отношение марганца к железу сильно повышается от основных к кислым породам, что приводит к относительному преобладанию марганца в остаточных гранитных пегматитах. Среди минеральных его видов преобладают силикаты и фосфаты (примерно по 30%), оксиды (20%). Повышение содержания кислорода, как и понижение кислотности, приводит к осаждению марганца. Ряд элементов абсорбируется марганцевыми оксидами: P, K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, C, Ba, Ni, Co, Cu, Li.

Известно более 150 минералов марганца: оксиды, сульфаты, сульфиды и др. Основные руды: пиролюзит MnO_3 , браунит Mn_6SiO_2 , гаусманит Mn_2O_4 , манганит MnOOH , вернадит ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), псиломелан ($\text{BaMnO}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), родохрозит (MnCO_3), манганокальцит ($(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$) и манганосидерит ($(\text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_2$).

Геохимические барьеры марганца: кислородный, щелочной, восстановительный сероводородный, термодинамический. Элемент подвижный и слабоподвижный в восстановительно-глеевой обстановке.

В организме человека содержится 12 мг марганца. Суточное потребление с пищей – 3,7 мг. Период полувыведения – 22 суток. Токсичная доза – 1 г/кг. Аккумулируется в печени, поджелудочной железе, гипофизе. Активирует многие ферментативные процессы. Стимулирует синтез холестерина и жирных кислот. Усиливает накопление фосфора в костях. Марганец необходим для образования тироксина, усвоения пищи, для работы центральной нервной системы, улучшения мышечных рефлексов и памяти.

Заболевания, вызванные недостатком марганца: атаксия, поражение ЦНС и расстройство координации движений, анемия, ухудшается усвоение глюкозы. Заболевания, вызванные его избытком – рахит. Замедляется всасывание *Mn* при избытке *Ca* и *P*.

Растение-концентратор – чай. Экологическое бедствие наступает при концентрации в кормах более 50мг/кг, удовлетворительные условия при содержании 1,5 – 2,0мг/кг марганца.

Используется в производстве сталей, керамике, в удобрениях.

ЖЕЛЕЗО

Наиболее важный и самый распространенный элемент земной коры. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 16. В природе распространен стабильный ^{56}Fe (91,18 %). Искусственные радионуклиды имеют различный период полураспада от часов до 10^5 лет (^{60}Fe) с β типом распада. Радиус Fe^{2+} – 82, Fe^{3+} – 67, атомный 124,1 пм. Основная линия в атомном спектре – 248,327; 835,991 нм.

Кларк железа в земной коре – 4,1% (5,33), почве – 3,8%, в золе растений – 1,0 %, речных водах – 67 мкг/л (регламентация не более 300 мкг/л).

Радиусы ионов железа обеих степеней окисления (+2, +3) занимают среднее положение среди других радиусов катионов. С этим, очевидно, связано его среднее по величине электростатическое поле, определяющее возможности широких замещений или вхождений. В группу геохимического семейства железа входят *Ti*, *V*, *Mn*, *Cr*, *Ni*, *Co*.

Железо является руководящим химическим элементом Земли. Вглубь Земли его содержание увеличивается в отдельных геосферах. В этом направлении к кислородным соединениям присоединяются сульфидные. Главная часть железа выделяется из расплава в течение прото- и мезокристаллизации и в конечном гранитном магматическом остатке количество железа минимальное. Иногда часть железистого остатка переходит в остаточный расплав.

Эндогенные магматические концентрации железа отмечены в основных и средних породах, а также генетически связанных с ними постмагматических продуктах. Мигрирует в эндогенных условиях в виде хлоридов. Крупные месторождения железа дают диабазовые покровы и интрузии в некоторых случаях с известняками, а также щелочные граниты и сиениты на контакте с карбонатными породами.

Экзогенные концентрации железа характерны для осадочных пород и кор выветривания ультраосновных пород. Мигрирует в форме бикарбонатов, сульфатов и гуминовых соединений. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является конечным продуктом природных соединений *Fe*, попадающих в зону окисления. В осадочных породах железо будет накапливаться в осадках болот и морей, при подводном извержении диабазов.

Известно более 300 минералов железа, из них ведущие – гематит (Fe_2O_3), магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), сидерит (FeCO_3).

Геохимические барьеры железа: кислородный, восстановительный сероводородный, термодинамический. Элемент подвижный и слабо подвижный в восстановительно-глеевой обстановке.

В организме человека содержится 3,5– 4,2 г железа, в составе гемоглобина 80% и миогемоглобина 10%. Суточное потребление с пищей – 9–20 мг. Период полувыведения 700 суток. Токсичная доза – 200мг, летальная – 7–35 г.

Необходим для образования гемоглобина, миоглобина (красного пигмента в мышцах), некоторых ферментов (ферритин), для метаболизма витаминной группы *B*, а также для транспорта электронов, кислорода, окислительно-восстановительных реакций и активации перекисного окисления (предварительно подготовленного ионами меди). Последняя функция важна для детоксикации многих ксенобиотиков и деструкции микроорганизмов и раковых клеток.

Источники железа: печень, язык, шоколад, сухофрукты, бобовые, кизил, айва, земляника, персики, груши, яблоки, овес, рожь, брюква, шпинат, маслины, хрен, поваренная соль, творог, мидии, устрицы. Всасывается из пищи преимущественно неорганическое железо (3–10%) от попавшего в желудочно-кишечный тракт (всего 1–20 мг/сутки). Всасывание железа блокируется *Mn*, соевым белком, отрубями пшеницы, фитином, фосфатами, танином (чай), полифенолами, кофе; улучшается – аскорбиновой кислотой, животными белками, цистином, лизином, гистидином, соляной кислотой.

Антагонисты железа – кофе, чай; синергисты – витамин *C*, элементы *Cu*, *Co*, *Mn*, аминокислоты (цистеин, метионин), алкоголь.

Заболевания, вызванные недостатком железа: анемия, неврастения, астения, тахикардия, кардиалгия. синдром Пламмера-Винсона.

Заболевания, вызванные избытком железа: накопление в артериях липопротеинов с низкой плотностью, т.е. «вредной» разновидности холестерина и образование бляшек с отложениями на стенках сосудов; диффузный гемохроматоз с развитием бронзовой окраски кожи, сахарного диабета, цирроза печени с портальной гипертензией.

Используется в производстве сталей, керамике.

КОБАЛЬТ

Твердый металл с ферромагнитными свойствами, устойчив к O_2 . Медленно взаимодействует с разбавленными кислотами. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 17. В природе распространен стабильный ^{59}Co (100%). Искусственные радионуклиды имеют различный период полураспада от часов до 5 лет с β и γ типом распада. Радиус Co^{2+} – 82, Co^{3+} – 64, атомный – 125,3 пм. Основная линия в атомном спектре – 345,350 нм.

Кларк кобальта в земной коре – $2,0 \cdot 10^{-5}\%$ ($2,3 \cdot 10^{-3}$), почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 0,2 мкг/л.

Характерна связь кобальта в минералах с *Fe*, *Ni*, *Ca*, *As*. В процессе кристаллизации магмы он уходит в ликвационное отщепление сульфидов или в летучие погоны, частично вместе с никелем удерживается в силикатах протокристаллизации. Поэтому его материнским источником считаются основные и ультраосновные породы. Постмагматические месторождения связаны с умеренно кислыми гранитоидами. Из магматических очагов выносятся гидротермальными растворами вместе с *Fe*, *Ni* в виде сульфидных, галоидных и мышьяковых комплексов. В контактных пневмолитах обычно связывается с диоритами и гранодиоритами. В гидротермальных дериватах магм он связан с кислой магмой вместе

с As, Au, Ag, U, Bi, (Ni). Концентрируется при метасоматозе основных пород с карбонатами, магнетитом и сульфидами железа и меди.

В гипергенных условиях избирательно абсорбируется гелями и геохимически связан с рудами никеля, марганца и железа. Накапливается вместе с Si в терригенных лагунно-дельтовых отложениях. Крупные промышленные концентрации образуются в корках выветривания гипербазитовых массивов, где он ассоциирует с силикатными рудами Ni. Крупномасштабные процессы концентрации происходят на дне Мирового океана в кобальтоносных корках и железомарганцевых конкрециях. Отмечается некоторая концентрация в пиритах при метаморфических процессах.

Известно около 40 минералов кобальта, из них 12 сульфидов, 8 оксидов, 8 фосфатов, 3 карбоната и 3 сульфата. Важнейшие из них: смальтит (CoAs_2), кобальтин (CoAsS), линнеит (Co_3S_4), кобальтистый петландит $(\text{Fe, Ni, Co})_9\text{S}_8$.

Геохимические барьеры кобальта: кислородный, восстановительный сероводородный, термодинамический, сорбционный, щелочной. Элемент подвижный и слабо подвижный в восстановительно-глеевой обстановке.

В организме человека содержится 1,5 мг кобальта, из них 50–100 мкг в витамине B_{12} . Накапливается преимущественно в почках, печени, эндокринных железах, лимфатической системе, в крови – 0,07–0,6 мкмоль/л (40–350 мкг/л). Суточное потребление с пищей – 0,3 мкг. Период полувыведения – 10 суток. Основное поступление из говяжьей печени и почек (по 0,2 мкг/г сухого вещества), рыбы речной, фасоли, гороха, свеклы, салата, петрушки, малины, черной смородины, зеленых листьев овощей.

Заболевания, вызванные недостатком кобальта: дегенерация центральной и периферической нервной системы, дистрофия костей, усиление аллергии немедленного типа; пернициозная анемия (Аддисон-Бирмера).

Заболевания, вызванные избытком: гиперкератоз кожи, хронический бронхит, интерстициальный фиброз легких; гиперлипидемия, гипотония, кардиопатия (использование до 1,5 мг/л хлористого кобальта для улучшения органолептических свойств пива приводит к остановке сердца – при продолжающейся электрической деятельности проводящей системы сердца), полицитемия. Токсичная доза 500 мг.

Используется в керамике, для получения магнитных сплавов, катализаторов, художественных красок.

НИКЕЛЬ

Пластичный металл, устойчив к коррозии, не реагирует со щелочами и растворяется в кислотах. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 14. В природе распространен стабильный ^{58}Ni (68,27%), искусственный радионуклид ^{59}Ni с максимальным периодом полураспада $7,6 \cdot 10^4$ лет с β и γ типом распада. Радиус Ni^{2+} – 78, Ni^{3+} – 62, атомный – 124,6 пм. Основная линия в атомном спектре – 341,476; 352,454 нм.

Кларк никеля в земной коре – $80 \cdot 10^{-4}\%$ ($7 \cdot 10^{-3}$), кислых породах – $8 \cdot 10^{-4}$, основных – $1,6 \cdot 10^{-2}$, ультраосновных – $2,2 \cdot 10^{-1}$, почве $4 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $5 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 0,3 мкг/л.

Устойчивость конфигурации и высокая поляризация никеля определяет его геохимические свойства. Энергетически никель, кобальт, магний и железо (11) близки между собой и взаимно замещаются.

Он практически полностью захватывается проточными выделениями железа, поэтому накапливается в глубинах земной коры. В земном ядре его примерно в 500 раз больше, чем в кремниевой оболочке земной коры. Если в магме обособляется сульфидная часть, то никель почти полностью связывается с ней. Сульфиды никеля выпадают в начальные фазы пневматолита и позднее.

Эндогенные концентрации связаны с базитовыми и гипербазитовыми магмами подкорковых очагов. В ультраосновных породах никель связан с оливинами, в которых он изоморфно замещает *Fe* и *Mg*, и его концентрации достигают иногда 0,4%. Никель характеризуется большим сродством с S, поэтому при достаточной концентрации ее в магматическом расплаве он обособляется в виде сульфидов вследствие ликвации расплава на силикатную и сульфидную фазы. Вместе с *Ni* в сульфидный расплав переходит *Cu*, *Co*, *Pt*, часть *Fe*. Вследствие этого образуются специфические по составу сульфидные медно-никелевые руды. Из гранитоидных магм *Ni* иногда может выноситься гидротермальными растворами вместе с *Co*, *As*, *S*, *Bi*, *Ag*, *U* и образовывать жильные месторождения сульфидов и арсенидов.

Экзогенные концентрации отмечаются в корках выветривания, формирующихся в массивах серпентинизированных гипербазитов. Никель накапливается в виде гидросиликатов коллоидального типа, нередко связанных с высоким содержанием магния, окислением и щелочной реакцией.

Известно 45 минералов никеля. Основные соединения: сульфиды (20), силикаты (12), арсенаты (8), ванадаты (8).

Геохимические барьеры кобальта: восстановительный сероводородный, термодинамический, сорбционный, щелочной. Мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

В организме человека содержится 12 мг никеля: в крови – 80 мкг/л (плазма и эритроциты – поровну); в печени и селезенке – по 20 мкг; в костном мозге – 30 мкг. Суточное потребление с пищей – 60–600 мкг. Период полувыведения – 350 суток. Токсичная доза – 50 мг.

Никель индуцирует синтез фосфатидилсерина (стабилизация мембран), эритроцитов (синергизм с *Co*), тестостерона, гликогена; стимуляторов активности макрофагов; активации аргиназы, кальмодулина, карбоксилазы, ацетил-СоА-синтетазы, метилдегидрогеназы, альфа-амилазы, трипсина, АЛТ, АСТ, уреазы. Ингибирует кислую фосфатазу, участвует в регуляции работы катехоламинов. В растительных продуктах его больше, чем в продуктах животного происхождения.

Заболевания, вызванные недостатком никеля: гиперхолестеринемия, снижение резервных запасов гликогена, анемия, атрофия семенников, задержка развития.

Заболевания, вызванные избытком: кератит, кератоконъюнктивит, лейкома (бельмо) роговицы, альвеолиты и бронхолиты, коронароспазм, дуоденит, снижение иммунитета, повышение риска рака легких и почек.

Используется в сплавах, в металлических перекрытиях и катализаторах, для изготовления монет.

МЕДЬ

Красноватый пластичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 18. В природе распространены стабильные изотопы ^{63}Cu и ^{65}Cu (соответственно 69,17 и 30,83%). Искусственные радионуклиды ^{64}Cu и ^{67}Cu короткоживущие ($T_{1/2} = 12,7$ ч. и 61,9 ч. соответственно). Радиус $\text{Cu}^+ - 96$, $\text{Cu}^{2+} - 72$, атомный – 127 пм. Основные линии в атомном спектре – 324,754 (АА), 327,39 нм.

Кларк меди в земной коре – $5 \cdot 10^{-3} \%$ ($5,3 \cdot 10^{-3}$), в кислых породах – $1 \cdot 10^{-3}$, в основных – $1 \cdot 10^{-2}$, почве – $2 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $2 \cdot 10^{-2} \%$, речных водах – 7 мкг/л.

В глубинных соединениях медь одновалентная, как в первичных сульфидах и куприте (Cu_2O). Все остальные минералы отвечают валентности 2. Разнокавантовый характер в строении двухвалентной меди типа купро ведет к высокой поляризации и энергии решеток соединений, понижению растворимости при осаждении гидратов, сильному поглощению абсорбентами, окраске комплексных солей, увеличению летучести галоидных соединений, понижению твердости минералов. Для одновалентных соединений меди характерна слабая, для двухвалентных – сильная миграция ионов. Легко растворимы галоиды и сульфаты меди, но ее осаждают ионы CO_3 , SiO_4 , PO_4 , AsO_4 .

Медь легко отделяется от магмы при дифференциации основных пород. При гидротермальном процессе главное осаждение меди происходит около 400 – 300°C. Эндогенные магматические концентрации связаны с основным (сульфидные медно-никелевые, колчеданные) и кислым (скарновые, меднопорфировые) магматизмом.

В гипергенной обстановке медь фиксируется преимущественно анионами CO_3 , SiO_3 . Концентрации отмечены в зонах вторичного сульфидного обогащения, а также в терригенных осадках лагунных и дельтовых фаций.

Известно более 170 минералов меди, из них преобладают сульфиды (47%), фосфаты (35%), сульфаты (18%) и галоиды (18%). Промышленное значение имеют: самородная медь Cu (92%), халькопирит ($\text{CuFeS}_2 - 4,5\%$), борнит ($\text{Cu}_5\text{FeS}_4 - 63,3$); халькозин ($\text{CuS}_2 - 79,8$), кубанит ($\text{CuFe}_2\text{S}_3 - 22-24$), ковеллин ($\text{CuS} - 66,5$), куприт ($\text{Cu}_2\text{O} - 88,8$), малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 - 57,4$), азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 - 55,3\%$).

Геохимические барьеры меди: сорбционный, нейтральный, восстановительный, термодинамический. Хорошо мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок в форме комплексных соединений.

В организме человека содержится 72 мг меди: в печени – 30%, кости и мышцы – 30%. Суточное потребление с пищей 2–6 мг. Период полувыведения – 30 суток. Токсичная доза – более 250 мг.

Медь занимает второе место после железа в качестве катализатора окислительно-восстановительных процессов, кроветворения (участвует в синтезе коллагена, эластина, гемоглобина); в фагоцитозе; регулирует функции витаминов А, В, Р, РР, С; стабилизирует тиоловые группы. Голубая кровь с гемоцианином содержит медь. Улучшает работу аминокислоты тирозина. Естественные источники: телячья и баранья печень; эментальский сыр, какао, пивные дрожжи, огурцы, фундук, шиповник, устрицы, рыба, соя, чечевица. Чем больше меди в пище, тем

она хуже всасывается. Абсорбция меди ухудшается в присутствии элементов *Mo*, *Ca*, *Zn*, *Cd*, *Pb*, *Mn*.

Заболевания, вызванные недостатком меди: дисплазия соединительной ткани, нейродегенерация, гипохромная анемия, экзема.

Растения-концентраторы: бобовые.

Используется в технике и электронике.

ЦИНК

Цинк является сильным восстановителем среди металлов. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 23. В природе распространены ^{64}Zn (48,6 %), ^{66}Zn (27,9 %), ^{68}Zn (18,8 %), ^{67}Zn (4,1 %), ^{70}Zn (0,6 %), радионуклид ^{65}Zn с $T_{1/2}$ 243,8 дней, β и γ типом распада. Радиус Zn^{2+} – 83, атомный – 133,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 250,199 нм.

Кларк цинка в земной коре – $75 \cdot 10^{-4}\%$ ($6,8 \cdot 10^{-3}$), почве – $5 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $9 \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 20 мкг/л.

Цинк, в основном, равномерно распределяется среди солеобразующих ионов: силикатов, фосфатов, арсенатов, ванадатов, карбонатов и сульфидов. Цинк образует ионы типа купро с сильной поляризацией. Он захватывает железо и галлий и удерживается марганцем, кадмием и индием. Склонен к реакциям комплекссообразования, органические соединения цинка хорошо растворимы в воде.

Эндогенные концентрации цинка отмечены в остаточных дифференциатах магматических очагов и выносятся гидротермальными растворами в виде комплексных соединений. Осаждаются в форме сульфидов при температурах ниже 300 °С в обстановке нейтрализации растворов в присутствии серы. Подавляющая часть промышленных месторождений принадлежит к смешанному эндогенно-экзогенному типу, формирование которого обусловлено осадочными и осадочно-метасоматическими процессами, происходящими в местах разгрузки эндогенных гидротермальных растворов на морском дне, в придонных осадках, в трещинных зонах рудопроводящих структур. В сульфидных жилах, в основном, образуется цинковая обманка с концентрацией ряда редких элементов. Цинк почти полностью уходит в пневматолиты.

В зоне гипергенеза сульфиды цинка легко окисляются и переходят в форму растворимых солей в соединении с Cl^- , $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$. Однако они могут осаждаться анионами $[\text{CO}_3]$, $[\text{SiO}_4]$, $[\text{PO}_4]$. Может накапливаться в карбонатной среде в виде смитсонита.

Соединения цинка встречаются довольно часто в природе. Основные минералы: сфалерит ZnS (67% *Zn*), содержащий примеси *Cd*, *In*, *Ga*, *Ge*, и вюртцит ZnS (63), смитсонит ZnCO_3 (52), каламин $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (53,7%). Главные промышленные минералы свинцово-цинковых руд – галенит PbS и сфалерит.

Геохимические барьеры: восстановительный сероводородный, щелочной, сорбционный, испарительный, термодинамический. Мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановках.

В организме человека содержится цинка 1,4–2,4 кг, в плазме крови – 20 мкмоль/л, эритроцитах – 160 мкмоль/л, лейкоцитах – 1,6 ммоль/л. Концентрируется в поджелудочной железе, гипофизе, половых железах. Суточное по-

требление с пищей – 0,013 г, период полувыведения 245 суток, токсичная доза не установлена.

Участвует во многих жизненных процессах. Его называют «уличным регулятором» в организме, так как направляет эффективное течение процессов, поддерживает работу ферментных систем клеток. Регулирует постоянство состава крови и рН. Улучшает всасывание белка, лизина, глутаминовой кислоты, цистеина, гистидина, лактозы, гонадотропина, глюкокортикостероидов, а также витамина А (обратная положительная связь: цинк усиливает синтез специфического переносчика для витамина А, а витамин А регулирует кинетику цинка). Ухудшает всасывание фитиновой кислоты, фосфатов, *Ca, Cu, Cd, Mg*.

Естественные источники цинка: бобы, пшеничные отруби, семя кунжута, дрожжи, кленовый сироп, семечки, желток, яйца, мясо ягненка и индейки, рыба, свинина.

Заболевания, вызванные недостатком цинка: задержка роста и развития, нарушение кожных покровов, костеобразования и кроветворения, снижение иммунитета, нарушения психики и воспроизводства, гемохроматоз, болезнь Вильсона, кистозный фиброз поджелудочной железы, железодефицитная анемия, талласемия, хронический язвенный дерматит, блефароконъюнктивит, фотофобия, эрозивно-язвенный стоматит, нарушения аппетита, диарея, парагевзия (нарушения вкуса), параосмия (нарушения обоняния), гепатоспленомегалия (вплоть до цирроза печени), половые дисфункции.

Заболевания, вызванные избытком цинка: угнетение роста, анемия, снижение энзимной активности, наблюдается дефицит *Fe* и *Cu*. Токсическая доза 150–600 мг, летальная – 6 г, оптимальная – 60 мг в день.

Растения-концентраторы: злаковые.

Используется в сплавах (латунь), в аккумуляторных батареях, в быту.

ГАЛЛИЙ

Рассеянный, токсичный, мягкий металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 23. Распространены в природе ^{69}Ga (60,11%) и ^{71}Ga (39,89%). Период полураспада искусственных радионуклидов исчисляется часами и сутками. Радиус Ga^{3+} – 62, Ga^{+} – 113, атомный – 122,1 пм. Основная линия в атомном спектре – 639,656 нм.

Кларк галлия в земной коре $18 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$), в магматических породах содержание растёт от $0,2 \cdot 10^{-3}$ в ультрабазитах до $1,8 \cdot 10^{-3}$ – в базитах и $4 \cdot 10^{-3}$ – в кислых и щелочных; кларк в почве – $1,7 \cdot 10^{-3}\%$ (12,3 г/т), золе растений – 0,02 – 0,30 мг/кг, речных водах – 0,09 мкг/л.

Галлий не образует собственных минералов и рассеян в природе. Все четыре элемента, которые его окружают (цинк, алюминий, германий, индий), мигрируют совместно с ним. Наибольшие концентрации рассеянного галлия связаны с высокотемпературными процессами пегматитового или пневматолитового генезиса. Он эндокриптно улавливается железом и цинком в сульфидной геофазе, алюминием и железом – в пегматитовом процессе. Отмечено повышенное содержание галлия в боксите и золе углей.

Собственные минералы редкие: галлит – CuGaS_2 (32% Ga). Может концентрироваться в гранитах, нефелиновых сиенитах, алюминиевых и цинковых ру-

дах. В почвах большее содержание его на щелочных породах. Добывается из руд *Al*, *Zn*, *Cu*, углей, фосфоритов.

Геохимический барьер галлия кислородный. Элемент малоподвижный в большинстве обстановок при частичной миграции в сильноокислой среде.

В организме человека содержится в мышечной ткани 0,14.10–6% галлия, крови – до 0,08 мг/л. Период полувыведения 6–12 суток. Токсичная доза не установлена. Концентрируется в костной ткани, почках, печени, а также в злокачественных образованиях, в зонах роста и заживления костей. Растения-концентраторы: мхи, лишайники.

Используется в световодах, при производстве микроволнового оборудования. В соединения с *P*, *As*, *Sb* обладает свойствами полупроводников.

ГЕРМАНИЙ

Рассеянный, нетоксичный, хрупкий неметалл. Устойчив к воздействию воздуха, воды, кислот (кроме азотной) и щелочей. Гомолог кремния и углерода. Проявляет кроме сульфуро-сидерофильных свойств окси- и органофильные, что определяет многообразие путей его миграции. Наиболее устойчивы соединения *Ge*(II) и *Ge*(IV). Число изотопов с учетом ядерных изомеров 24. В природе наиболее распространен ⁷⁴*Ge* (36,5%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада от нескольких часов до 288 дней. Радиус *Ge*²⁺ – 90, *Ge*⁴⁺ – 272, атомный – 122,5 пм. Основная линия в атомном спектре – 206,866 нм.

Кларк германия в земной коре $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$), почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $1,4 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 0,11 мкг/л.

Свойства германия близки к кремнию и олову. В природе встречается как примесь к силикатам, ниоботанталатам в виде аниона [*GeO*₄]^{4–} в незначительных количествах. Рассеян в разных геофазах и гео зонах. Типичные спутники – сульфиды серебра и меди, станин, цинковая обманка, частично соединения сульфида висмута. Отмечена высокая концентрация германия в золе каменного угля (до 1,5%). Некоторые его соединения летучи. В эндогенном процессе оксифильные и сидерофильные свойства преобладают над сульфурофильными. В экзогенном процессе накапливается в железных и угольных месторождениях, в условиях активной вулканической деятельности.

Известно 20 минералов германия, из них 8 сульфидов и 12 оксидов. Собственные месторождения образует германит *Cu*(*Fe*_{0,5}(*Fe*_{0,5}*Ge*_{0,5})) (*Ge*_{2,7} – 10,6%), реньерит *Cu*(*FeGeS*)₄ (*Ge*_{5,9}– 8,7%). Извлекают как побочный продукт очистки *Zn* и *Cu* из бурого угля. Во многих минералах значительная часть германия приходится на легкорастворимую форму (50–100%).

Геохимические барьеры германия: сорбционный, кислородный. Соединения германия слабо подвижные.

Поиск германия проводится в геофазах I – K сильно телескопированных месторождений. Благоприятные признаки – наличие сульфидов олова, руды *Sb*, *As*, *Ag*. Возможен поиск в золе углей, сланцев, битумов.

В организме человека содержится 0,44 мг (в крови). Суточное потребление с пищей – 0,4–1,5 мг. Период полувыведения – 320 суток. Органическое соединение германия [*Ge*(*CH*₂*CH*₂*COOH*)*O*₁ · n] синтезировано в Японии проф. Асаи в качестве противоракового средства. Обладает также защитным свойством против

радиоактивного облучения, понижает кровяное давление, вызывает обезболивающее действие.

Растения-концентраторы: хвойные, хвощи, папоротники, женьшень, алоэ, чеснок, черная плесень, некоторые виды грибов и лишайников.

Используется в полупроводниках, сплавах, специальных стеклах для инфракрасной оптики.

МЫШЬЯК

Редкий, токсичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 21. В природе известен стабильный ^{75}As (100%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада. Радиус As^{3+} – 69, As^{5+} – 46, атомный – 125 пм. Основная линия в атомном спектре – 193,759 нм.

Кларк мышьяка в земной коре – $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,8 \cdot 10^{-4}$), почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $3 \cdot 10^{-5}\%$, речных водах – 2 мкг/л.

Геохимия мышьяка более сходна с сурьмой и висмутом, чем с фосфором. Его свойства зависят от pH среды и термодинамических условий. В природе встречаются следующие валентности и заряды: As^{3+} , As^{3-} , As^{5+} , $[\text{AsO}_4]^{3-}$.

Известны минеральные виды арсенатов с Fe^{3+} , Cu , Pb , Zn , Co , Bi , U , Ca , Mg (около 60), многочисленны сульфиды (35). В гипергенной зоне ведущее место занимает As^{5+} , однако более устойчивы соединения As^{3+} . Формирование минеральных видов мышьяка в гипогенных условиях протекает в геофазах области пневматолитов и гидротермалитов в интервале температур 400 – 250°C. Здесь характерна связь его с золотом, серебром, шеелитом в арсенопиритах кислых пород и их дериватов в геофазах I – K с Ag , Sb , Pb , нередко с Br , Co , Ni с кислыми и более основными породами; в высоко расположенных магматических очагах (тип вулканический). Известны его скопления в термах и эманациях молодых вулканических районов с наличием аурипигмента, реальгара. Мышьяк сорбируется глинами и илами, арсенаты мигрируют в океан.

Известно 368 минералов (преобладают гипергенные), из них 213 гидроарсенаты и арсенаты. Основное количество их представлено в силикатной форме.

Геохимический барьер мышьяка восстановительный сероводородный. Элемент слабо подвижный в любой обстановке.

В организме человека содержится 18 мг мышьяка, в цельной крови – 2,5 мг. Суточное потребление с пищей – 1 мг. Период полувыведения – 1–40 суток. Токсичная доза его 5–50 мг, летальная – 50–340 мг. Соединения As(III) более токсичны, чем As(V). Мышьяк участвует в окислительно-восстановительных реакциях, может заменять фосфор. Активирует SH-содержащие ферменты (метилтрансферазы) и угнетает их при интоксикации. Токсичность снижается солями FeSO_4 и CaCO_3 , фосфорными удобрениями.

Естественные источники мышьяка: морская рыба (особенно печень), устрицы, креветки (147 мг/кг), лангусты, коровье молоко. В морской воде содержится 2–5 мкг/л.

Заболевания, вызванные недостатком мышьяка: повышение содержания в организме Cu и Mn , нарушение функции хромосом и митохондрий, угнетение рождаемости и роста.

Заболевания, вызванные избытком мышьяка: депрессия, расстройство памяти, речи, слуха, зрения, обоняния, внимания; поражение кожи и ее придатков; рак гортани, глаз; лейкоз; энтероколит; аномалии скелета и мочеполовой системы; замедление роста.

Растения-концентраторы: планктон, съедобные грибы. В растениях стимулирует фиксацию азота и рост ряда азотобактерий. Много его содержится в растительных маслах.

Используется в сплавах, полупроводниках, пестицидах, стеклах. Входит в состав боевых отравляющих веществ (иприт, люизит).

СЕЛЕН

Неметалл серого цвета. Красный цвет имеет аморфный селен. Меняется электропроводность в зависимости от освещения. На воздухе горит, не взаимодействует с водой, растворяется в концентрированных щелочах и кислотах. Сходен с S и Te и относится к элементам сульфурофильной группы.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 26. Наиболее распространен стабильный ^{80}Se (49,8%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада (дни, месяцы) с образованием β и γ частиц. Радиус Se^{4+} – 69, Se^{2-} – 191, атомный – 215,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 1032,726 нм.

Кларк в земной коре $5 \cdot 10^{-6}\%$ ($8 \cdot 10^{-6}$), понижается в магматических породах (от $0,13 \cdot 10^{-6}$ в базальтах до $0,04 \cdot 10^{-6}$ в гранитах), почве – $1 \cdot 10^{-6}$, золе растений $3 \cdot 10^{-5}\%$, речных водах – 0,02 мг/л.

Селен по своим свойствам примыкает к сере, поэтому широко распространен в сульфидных рудах меди и никеля. Типичны селениды (соединения H_2S) и селенаты $[\text{SeO}_4]^{2-}$. Наиболее устойчивы кислородные соединения четырехвалентного селена (SeO_2 – сильный окислитель), поэтому в зоне гипергенеза селенаты обычно превращаются в селениты и рассеиваются. Наиболее обычны селениды следующих металлов: Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , реже Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} . Генетически селениды связаны с геофазами охлаждения термального процесса. Значительное накопление селена происходит при вулканогенных эксгальационных процессах.

Собственно селеновая минерализация наблюдается в небольших месторождениях, руды которых приурочены к кальцитовым, баритовым, гематитовым жилам. Наиболее освоенным видом сырья являются медные месторождения. Содержание селена в рудах медно-цинково-колчеданных и серно-колчеданных месторождений самые высокие среди сульфидных месторождений. Селен представлен самородным, ферроселитом, клаусталитом и другими селенидами, а также селеносодержащим пиритом. Селеном обогащены многие типы экзогенных месторождений, связанных с базальтоидным и андезитоидным магматизмом.

В экзогенных условиях селенит-ион легко восстанавливается до элементарного селена, который сорбируется гидроксидами железа, поэтому основная его масса не мигрирует далеко и накапливается на месте разрушения сульфидных минералов.

Известно более 40 собственных минералов селена, в том числе 1 самородный, большинство селениды, 12 оксидов и других соединений (все 12 из зоны окисления).

Геохимические барьеры селена: восстановительные сероводородный и глеевый. Элемент подвижный и слабо подвижный в окислительной обстановке.

В организме человека содержится 14 мг селена, достигая максимума в 18–20 лет и снижаясь к 60–70 годам. Концентрируется в сетчатке глаз. Суточное потребление с пищей – 0,15–0,2 мг. Период полувыведения для разных органов от 11 до 100 суток. Выполняет роль кофактора одного из ферментов, который препятствует повреждению клеток свободными радикалами (побочными продуктами клеточного метаболизма), поэтому вместе с витамином Е выступает как антиоксидант, замедляя старение. Выводит тяжелые металлы из организма (*Cd*, *Hg*, *As*, *Pb*, *Ag*, радионуклиды). Замедляет течение рака, укрепляет иммунитет. Углеводы затрудняют усвоение селена.

Источники селена в пищевых продуктах: рис и другие крупы, морепродукты, черный хлеб, орехи (фисташки), чеснок, клевер, астрагал.

Заболевания, вызванные недостатком селена: известно более 20 заболеваний, вызванных недостатком (болезнь Кашина-Бека, остеопороз с деформацией суставов и позвоночника, малый рост, гиперлордоз поясничного отдела позвоночника, брахидактилия, дефицит кальция, болезнь Кешана, увеличение размеров сердца с очаговыми некрозами, поражение скелетных мышц, кровоизлияния в кожу, дистрофия и очаговые некрозы различных органов с нарушением их функций, вторичный дефицит цинка). Возникают при низком поступлении селена, при хронической интоксикации тяжелыми металлами, при тяжелых заболеваниях печени. Повышается риск инфаркта миокарда и рака. Нормализация содержания возможна при поступлении селен-метионина по 50–100 мкг в сутки, витамина Е, путем восполнения дефицита цинка.

Заболевания, вызванные избытком селена: потеря волос и ногтей. Токсичная доза селена 5 мг. Проявляется при замене серы в аминокислотах.

Растения-концентраторы: кукуруза, дрожжи, чеснок, лук, грибы (мухоморы, шампиньоны, боровики), помидоры, капуста брокколи. Астрагал является индикатором концентрации селена в почвах или породах. В кислых почвах *Se* всасывается с трудом корневой системой растений.

Используется в электронике и фотокопирующих устройствах, солнечных батареях, полупроводниках.

БРОМ

Жидкость с резким запахом. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 28. Наиболее распространены стабильные ^{79}Br (50,69%) и ^{81}Br (49,31%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада. Радиус Br^- 196, ковалентный – 114,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 827,244 нм.

Кларк брома в земной коре – $0,37 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$), почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $1,50 \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 20 мкг/л.

По свойствам бром ближе примыкает к хлору, но уступает ему по своей реакционной способности. Бромная кислота сильнее соляной. Бром мигрирует в виде растворимых соединений. В редких случаях образует твердые соединения

бромистого серебра в железных шляпах серебряных месторождений. Кислородные соединения непрочны и не встречаются. Бромиды встречаются совместно с хлоридами и накапливаются в остаточных щелоках соляных растворов с калием и магнием. Как примесь имеется в поваренной соли.

Известно 4 редко встречающихся минерала брома: эмболит, бромаргирит, иодобромит, бромирит. Как примесь имеется в природных рассолах, соляных озерах, морской воде. Основные его соединения известны с *S, Se, Te, P, As, Sb*.

Геохимические барьеры брома: органогенный, испарительный. Элемент исключительно подвижен в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится 200 мг брома. Суточное его потребление с пищей – 6,5–7,5 мг. Период полувыведения до 8–18 суток. Концентрируется в щитовидной железе. Накопление брома увеличивается при дефиците хлора. Он является составной частью желудочного сока. Оптимальная доза успокаивает ЦНС.

Заболевания, вызванные избытком брома: ринит, бронхит, энтерит, конъюнктивит, неврологический синдром, сонливость, атаксия, снижение функций органов чувств, бред с галлюцинацией, раздражения (высыпания, усиление секреции железистого аппарата) слизистых оболочек и кожи. Токсичная доза 3 г, летальная – 35 г.

Растения-концентраторы: наземные растения (15 мг/кг) – редька, огурцы, фасоль, клевер, грибы; морские растения (740 мг/кг). В листьях растений содержание брома больше, чем в корнях.

Используется в качестве топливных добавок, пестицидов, ингибиторов горения, в фотографии.

КРИПТОН

Очень редкий, бесцветный газ без запаха. В атмосфере содержание криптона – $1,14 \cdot 10^{-4}$ об. %. Реагирует с фтором, но KrF_2 не устойчив с водой.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров – 27. Радионуклиды живут от нескольких минут до 10 лет (^{85}Kr). Искусственный радионуклид ^{85}Kr распадается за 10,72 лет. Радиус Kr^+ 169, ковалентный – 189 пм. Основная линия в атомном спектре: 877,675 нм.

Кларк *Kr* в земной коре – $1 \cdot 10^{-9}\%$ ($4,2 \cdot 10^{-9}$ см³/г), гидросфере – $6,7 \cdot 10^{12}\%$. Основное соединение – KrF_2 .

Получают из атмосферы. Мировое производство 8 т/год.

Вводится в организм через легкие. Концентрируется в легких и жировой ткани, костном мозге. В организме человека содержится 383кБк.

Используется в электровакуумной и световой технике, ^{85}Kr – в качестве индикатора износа целостности деталей, как световой эталон длины (1 м – длина, равная 1650763,73 длины волны оранжево-красной линии атомного спектра ^{86}Kr).

РУБИДИЙ

Очень мягкий металл с блеском. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 30. Распространен в природе ^{85}Rb (72,17%) и радионуклид ^{87}Rb (27,83%). Искусственных короткоживущих радионуклидов 20. Радиус Rb^+ – 149, атомный – 247,5 пм. Основная линия в атомном спектре – 780,027 (АА), 424,440 нм.

Кларк рубидия в земной коре $9 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,1 \cdot 10^{-2}$), почве $6 \cdot 10^{-3}$, золе растений $1,5 \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 1 мкг/л.

Рубидий изоморфно замещает калий во всех калиевых минералах. Элемент кислых магм. В пегматитах и пневматолитах накапливается вместе с калием в слюдах и полевых шпатах. В зоне гипергенеза рубидий частично сорбируется почвами, частично выносится реками и накапливается в водах и илах океана, соляных осадках, селитрах.

Собственных минералов не образует. Концентрируется в микроклине, лепидолите, мусковите, биотите. Характерен изоморфизм с калием.

Геохимический барьер рубидия – сорбционный. Хорошо мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

В организме человека содержится 320 (680) мг. Суточное потребление с пищей – 2,2 мг. Период полувыведения – 95 суток. Концентрируется в мышцах, сердце, эритроцитах. Рубидия в живых организмах в 100 раз выше, чем в морской воде. Токсичная доза не установлена. При наличии токсичности нейтрализуется его аналогом – калием.

Концентрируется в водорослях и в растениях над месторождениями редкометалльных пегматитов, танталоносных апогранитов.

Используется в производстве фотоэлементов, медицине, катализе, научных исследований, в службе точного времени.

СТРОНЦИЙ

Серебристо-белый, мягкий металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 23. Распространены в природе четыре стабильных изотопа: ^{88}Sr (82,58%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,0%), ^{84}Sr (0,56%). Наибольший период полураспада у радионуклида ^{90}Sr ($T_{1/2} = 29$ лет). Распад идет с образованием γ и β частиц. Радиус Sr^{2+} – 127, атомный – 215,1 (α -форма) пм. Основная линия в атомном спектре: 460,733 нм.

Кларк стронция в земной коре – $3,7 \cdot 10^{-2}\%$ ($3,7 \cdot 10^{-2}$), почве – $3 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $3 \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 50 мкг/л.

Стронций относится к распространенным химическим элементам. Более высокое накопление его характерно для условий гипергенных и холодных жильных процессов. Концентрируется при кристаллизации оливина и пироксена. В магматических и термальных геофазах рассеивается, за исключением некоторых агпаитовых жил. В них встречаются богатые стронцием карбонаты, фосфаты, силикаты, сульфаты. В карбонатах стронций собирается под влиянием биогенных процессов. В щелочных пегматитовых породах стронций входит в состав ряда акцессорных минералов, в магматических – в рассеянном состоянии благодаря изоморфизму с кальцием. С органическими соединениями образует комплексы.

Известно около 30 минералов и лишь два из них распространены: целестин SrSO_4 , стронцианит (SrCO_3).

Геохимические барьеры: сульфатный, карбонатный, щелочной, испарительный, сорбционный, термодинамический. Элемент подвижный в любой геохимической обстановке

В организме человека содержится 0,32 г стронция. Суточное потребление с пищей – 1,9 мг. Период полувыведения – 980 суток. Избыток в организме при-

водит к замещению *Ca* на *Sr*, снижается поступление фосфора. Стронций концентрируется в костях.

Заболевания, вызванные избытком элемента: стронциевый рахит (уровская болезнь). Токсичная доза не установлена.

Концентраторы стронция – радиолярии.

Используется в специальных стеклах для теле- и видеоаппаратуры, в зарядах осветительных ракет для получения красного огня.

ИТТРИЙ

Мягкий металл. Легко горит. Реагирует с водой с выделением водорода. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 32. В природе известен изотоп ^{89}Y (100 %). Радионуклиды распадаются с образованием α и β частиц в течение нескольких десятков дней и часов. Радиус Y^{3+} – 106, атомный – 181 пм. Основная линия в атомном спектре 371,030 нм.

Кларк иттрия в земной коре – $3 \cdot 10^{-3}\%$, ($3,2 \cdot 10^{-3}$), почве – $2 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0.7 мкг/л.

Иттрий имеет химическое сходство и совместное нахождение в природе с лантаном и лантаноидами. Однако иттрий больше распространен в природе. Присутствует во флюорите, гранатах, цирконе. Иттрий в ряде решеток с ниобием, танталом и титаном замещает кальций и его вхождение с одной избыточной положительной валентностью требует для компенсации вхождения одного одновалентного иона (фтора или *ОН*).

Известно около 40 минералов соединений иттриевой группы (2 галоидных, 1 карбонат, 12 силикатов, 20 титанониобитов и танталатов, 4 фосфата и арсената). Основным широко распространенным минералом является аналог монацита – ксенотим (YPO_4). Генетически почти все минералы иттрия и иттриевых лантаноидов связаны с редкометалльными щелочными гранитными пегматитами, из которых добывается иттрий. Ксенотим может накапливаться в россыпях вместе с монацитом.

В мышечной ткани человека содержится меньше иттрия ($0,02 \cdot 10^{-4}\%$), чем в костной ($0,07 \cdot 10^{-4}\%$), в крови – 0,0047 мг/л. Суточное потребление с пищей – 0,016 мг.

Концентратором иттрия предположительно является лещина.

Используется в красных люминофорах для экранов цветного телевидения, в рентгеновских фильмах, сверхпроводниках, специальных сплавах.

ЦИРКОНИЙ

Твердый и самый распространенный металл из группы редких элементов. Цирконий устойчив к коррозии, но горит на воздухе. Не реагирует с кислотами (кроме *HF*) и щелочами. Типичный оксифильный элемент. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 25. В природе известно четыре стабильных изотопа, из них наиболее распространен ^{90}Zr (51,45%). Радионуклид ^{96}Zr (2,8%) имеет период полураспада $3,6 \cdot 10^{17}$ лет. Радиус Zr^{2+} – 109, Zr^{4+} 87, атомный – 160 пм. Основная линия в атомном спектре – 339,198 нм.

Кларк циркония в земной коре $1,9 \cdot 10^{-2}\%$ ($1,6 \cdot 10^{-2}$), почве – $3 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $3 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 2,6 мкг/л.

Цирконий имеет геохимическое сходство с *Si* и *Zn*, изоморфизм с Si^{4+} . Типичный четырехвалентный амфотерный элемент, который дает ион Zr^{4+} в кислой среде и $[ZrO_4]^{4-}$ в щелочной. Формирование начинается в начальной стадии протокристаллизации гранитной магмы. Здесь он выделяется в виде кристалликов циркона вместе с магнетитом, апатитом, роговой обманкой и биотитом. Поэтому в типичных сиенитах обычно циркон концентрируется. Пегматиты таких сиенитов часто превращаются в цирконовые пегматиты. Обогащение цирконом происходит и во вторичных пегматитах гранитной магмы, десилицированных при контактном и частично магматическом действии известковых пород на больших глубинах. Часть циркона остается в пегматитовом расплаве, давая начало малакону, циртолиту, альвиту – комплексам с ThO_2 , CeO_2 , UO_2 , H_2O , P_2O_5 . В щелочных породах нефелин-сиенитового ряда наблюдается максимальное накопление циркония в виде разнообразных соединений цирконо-силикатов. В ходе гипергенных процессов циркон накапливается в песках с монацитом и магнетитом (иногда до 50–60% шлиха).

Известен 61 минеральный вид циркония, из них 49 собственные минералы: силикатов – 45, оксидов – 10, карбонат – 1, фосфат – 1, сульфат – 1. Минералы в основном связаны с породами щелочного ряда. Преобладает циркон ($ZrSiO_4$, 67% ZrO_2), бадделлит (ZrO_2). Месторождения циркония: прибрежные экзогенные (95%), эндогенные щелочные граниты, сиениты, карбонатиты. Все месторождения высококомплексные с *Hf*, *Ti*, *Fe*, *Y*, *P*, *Sn*, *Cr*.

Геохимические барьеры циркония: сорбционный, кислородный. Элемент слабо подвижный в любой обстановке. Хорошо мигрирует в кислых и щелочных водах.

В организме человека содержится 1680 мг циркония. Суточное потребление с пищей – 4,2 мг. Период полувыведения – 1320 суток. Радионуклид концентрируется в скелете.

Используется в сплавах, цветной глазури, керамике и абразивах, конструкциях ядерных реакторов и тугоплавких тиглей.

НИОБИЙ

Токсичный, мягкий, редкий металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 31. Известен один стабильный изотоп ^{93}Nb (100%), период полураспада искусственного радионуклида ^{94}Nb $2,4 \cdot 10^4$ лет с β и γ типом распада. Радиус Nb^{4+} – 74, Nb^{5+} – 69, атомный – 142, 9пм. Основная линия в атомном спектре – 405,894 нм.

Кларк ниобия в земной коре $20 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,1 \cdot 10^{-3}$), наибольшее содержание в щелочных породах ($12,2 \cdot 10^{-3}\%$), почве – 3–300 мг/кг, золе растений – $5 \cdot 10^{-5}\%$, речных водах – 0,01 мкг/л.

Титан эндокриптно поглощает ниобий, поэтому его концентрация связана с титановыми минералами. В минералах богатых ниобием содержится олово и вольфрам. Слабая амфотерная кислота ниобия легко образует двойные и тройные комплексы с другими сложными анионами: $[SiO_4]$, $[TiO_4]$, $[ZrO_4]$, $[SnO_4]$. Известны ионы ниобия Nb^{5+} , $[NbO_3]^-$.

Ниобий находится в магматических расплавах и в высокотемпературных водных растворах, не уходит в пневматолит и в рудные жилы вместе с элемента-

ми типа купро. В высокотемпературных гранитных пегматитах он находится совместно с *Fe, Mn, Ti, Th, TR*. Второй этап выделения ниобия связан с сильной пневматолитической переработкой пегматитов и образованием второй генерации черных минералов с оловом, литием и цирконием. В щелочных пегматитах нефелин-сиенитовых магм происходит накопление ниобия. При контакте нефелиновых магм с известняками образуются минералы перовскитовой группы, богатых ниобием. Наиболее устойчив *Nb(V)*. Склонен к комплексообразованию с органическими веществами.

Известно более 73 минералов ниобия, из них 52 оксидов, 1 гидрооксид, 21 силикат и силикофосфат. Ассоциирует в минералах с *Ti, Ta, Fe, Mn, Zr* и др. С *Ta* наблюдается непрерывный изоморфизм, что объясняется их высокими потенциалами ионизации. Они близки по ионному радиусу и имеют общую шестерную координацию с *Ti* и *Sn*. Концентрируется в щелочных породах. В минералах до 35% (иногда 50%) редких земель. В качестве важнейших промышленных источников бывают гидротермально-метасоматические образования. Ниобиевое сырье – лопаритовые руды агапайтовых нефелиновых сиенитов. Практическое значение имеют пирохлор – $NaCaNb_2O_6F$ (Nb_2O_5 – 40,0 – 71,5%), колумбит – $FeNb_2O_6F$ (Nb_2O_5 – 40,0 – 76,6%) и лопарит – $NaCe(Ti, Nb)_2O_6$ (Nb_2O_5 – 8,04 – 12,8%).

Геохимические барьеры ниобия: кислородный, механический, сорбционный. Частично мигрирует в щелочной среде.

В организме человека содержится 0,02–0,6 мг ниобия. Суточное потребление с пищей – 0,00062 мг. Период полувыведения 6–200 суток. Всасывается слабо из-за низкой растворимости. Накапливается в крови, мышцах, скелете, печени, почках. Угнетает деятельность ферментов при содержании 830 мг/кг $NbCl_5$. Токсичная доза – 2 г.

Используется как легирующая добавка к стали.

МОЛИБДЕН

Мягкий, токсичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 23. Известно 7 стабильных изотопов, самый распространенный из которых ^{98}Mo (24,13%). Радиоактивные изотопы короткоживущие, скорость их распада измеряется часами, тип распада – β и γ . Радиус Mo^{2+} – 92, Mo^{6+} – 62, атомный 136,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 202,030 нм.

Кларк молибдена в земной коре – $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,2 \cdot 10^{-4}$), почве – $1,2-2 \cdot 10^{-4}\%$ (0,1–40 мкг/кг), золе растений – $2 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 1 мкг/л.

Молибден характеризуется активной поляризацией, пониженной твердостью соединений, образованием устойчивых соединений с серой, летучестью галогенных соединений, изменчивой валентностью и способностью к легкому образованию комплексов. Рений, как энергетически более сильный ион, чем молибден, вовлекается в его решетку и накапливается в молибдените. При недостатке свободного кислорода в гипогенных условиях валентность молибдена в соединениях равна 4, в гипергенных процессах преобладает валентность 6. Ионы типа $[MoO_4]^{2-}$ подвижны. Кислая реакция приводит к выпадению молибдена, щелочная – к его миграции.

С четырехвалентным ионом молибдена связано основное образование минералов молибденита. Сильнокислая среда приводит к растворению этих соединений, щелочная – к осаждению.

Молибден не задерживается в продуктах первичной кристаллизации магмы. Он уходит в последующие фазы и разделяется между остаточными магмами и дистиллятами. Если упругость пара данного элемента большая, молибден выделяется в дистиллят. При высоком внешнем давлении элемент остается в пегматоидном остатке богатом кремнеземом.

Близкие по свойствам к молибдену *W*, *Re*, *Mn*. Сильный комплексообразователь, изоморфен с вольфрамом, большое сродство с серой. Легкоподвижный ион Mo^{6+} активно осаждается органикой, $CaCO_3$, металлами Mn^{2+} , Cu^{2+} , гидроксидами железа, алюминия, марганца. Промышленные концентрации молибдена связаны с кислыми щелочно-земельными магмами, из которых он выносится постмагматическими гидротермальными растворами. Концентрация молибдена в магматических породах повышается от более древних к более молодым породам по мере увеличения в них кремнезема и щелочей

Известно 24 минеральных вида, из них 13 молибденатов, 5 сульфидов. Преобладает молибденит – MoS_2 ($Mo = 60\%$), из которого получают металл, а также как побочный продукт производства меди. Второстепенную роль играет молибдошеелит $Ca(Mo,W)O_4(0,5-15\%)$, совсем незначительную – повеллит $CaMoO_4(48\%)$, ферримолибденит $Fe_2O_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 7H_2O$ (60%) и вульфенит $PbMoO_4$ (46%), распространенные в зоне окисления.

Геохимические барьеры: испарительный, карбонатный, сорбционный, сероводородно-глеевый. Подвижен в окислительной обстановке.

В организме человека содержится 9,5 мг молибдена, в крови – 1,5 мкг/100 мл. Суточное потребление с пищей – 300 мкг. Период полувыведения – 28–30 суток. Элемент концентрируется в печени, почках, надпочечной железе. Входит в состав ферментов, катализирующих восстановление нитратов, фиксирующих молекулярный азот, клубеньковые бактерии. Естественные источники: печень, почки, фасоль, горох, листовые овощи. Токсичная доза 5 мг.

Заболевания, вызванные избытком молибдена: нарушение $P-Ca$ обмена, деформация костей, подагра (образуется избыток мочевой кислоты при распаде пуринов), мышечная атония, артериальная гипотония, угнетение функции костного мозга. Метионин, цистеин, тиосульфат могут связывать молибден.

Растения-концентраторы: бобовые (350 мг/кг сырой массы). Концентрируется в корнях больше, чем в наземной массе. Критический недостаток в почвах составляет менее 1,5 мг/кг, избыток в растениях – более 4 мг/кг. Антагонист молибдена – медь.

Используется в сплавах, электродах, катализаторах.

ТЕХНЕЦИЙ

Радиоактивный, сильно токсичный неметалл. Образуется при распаде ядерного топлива. За геологическую историю Земли элемент распался, поэтому его называют «вымершим динозавром».

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 25. Период полураспада радионуклидов от часов до $4,2 \cdot 10^6$ лет (^{98}Tc) с β и γ типом распада, распространен ^{95}Tc

– $2,13 \cdot 10^5$ лет. Радиус Tc^{2+} – 95, Tc^{4+} – 72, Tc^{7+} – 56, атомный – 135,8 пм. Основная линия в атомном спектре – 429,706 нм. Кларк в земной коре – нет ($1 \cdot 10^{-7}\%$).

Используется в исследовательских и медицинских целях.

РУТЕНИЙ

Блестящий, серебристый металл из группы платиновых. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 20. В природе распространено семь стабильных изотопов, из которых наиболее распространен ^{102}Ru (31,6%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада с β и γ типом распада. Радиус Ru^{3+} – 77, Ru^{4+} – 65, Ru^{8+} 54, атомный – 134 пм. Основная линия в атомном спектре – 372,803 нм.

Кларк рутения в земной коре – $1 \cdot 10^{-7}\%$ ($4 \cdot 10^{-7}$), золе растений – $n \cdot 10^{-9}\%$.

Соли рутения легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Эти соединения построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. Он рассеян в железном расплаве, приурочен к ультраосновным и основным породам литосферы. В гипергенных условиях элемент устойчив и в процессе седиментации рассеивается, частично выносятся в океан. Наиболее устойчивы соединения четырехвалентного рутения.

Поиски проводятся в песках и шлихах районов ультраосновных пород и их дериватов. В шлихах известна связь с хромитом, оливином, красным пиропом, золотом, магнетитом.

Известно 20 минералов рутения. Встречается в свободном состоянии. Концентрируется в ультрабазитах (0,15 г/т). Получают рутений из отходов при очистке никеля.

Геохимический барьер – механический. Перемещается механическим путем.

В плазме крови содержится 2% рутения, в щитовидной железе – 1,45, легких – 1,25, почках – 1,21%. Оксид RuO_4 высокотоксичен. Равномерно распределяется по организму.

В растениях его больше содержится в корнях, чем в наземной массе (5 мг/т при варьировании 0,5 – 200 мг/т).

Используется для придания твердости Pt, Pd и в качестве катализатора. Получают из отходов при очистке никеля.

РОДИЙ

Благородный, твердый, нетоксичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 34. В природе распространен стабильный ^{103}Rh (100%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада с β и γ типом распада. Радиус Rh^{2+} – 86, Rh^{3+} – 75, Rh^{4+} – 67, атомный – 134,5 пм. Основная линия в атомном спектре – 369,236 нм.

Кларк родия в земной коре – $2 \cdot 10^{-8}\%$ ($5 \cdot 10^{-7}$), золе растений – $n \cdot 10^{-9}\%$. Соли родия мало устойчивы, легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соедине-

ний с серой, мышьяком и сурьмой. Эти соединения построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. Он рассеян в железном расплаве, приурочен к ультраосновным и основным породам литосферы. В гипергенных условиях элемент устойчив и в процессе седиментации рассеивается, частично выносится в океан. Наиболее устойчивы соединения трехвалентного родия.

Известно 20 минералов, в которых родий встречается как акцессорная примесь. Основными источниками являются некоторые медные и никелевые руды (до 0,1% *Rh*).

Геохимический барьер механический. Характерно самородное состояние. Миграция механическая. Родий и его соединения относительно нетоксичны.

ПАЛЛАДИЙ

Благородный, твердый, нетоксичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 25. В природе распространены шесть стабильных изотопов, из них наиболее распространены ^{106}Pd (27,33%), ^{108}Pd (26,46%), ^{105}Pd (22,33%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада с β и γ типом распада. Радиус Pd^{2+} – 86, Pd^{4+} – 64, атомный – 137,6 пм. Основная линия в атомном спектре – 340,458 нм.

Кларк палладия в земной коре $6 \cdot 10^{-8}\%$ ($9 \cdot 10^{-7}$), почве 0,5–30 мг/т, золе растений – $n \cdot 10^{-9}\%$ (2–285 мг/т), водах – 0,02–0,06 нг/л.

Соли палладия мало устойчивы, легко переходят из одного состояния в другое. В конечном виде дают устойчивые минералы в виде самородных сплавов и немногих соединений с серой, мышьяком и сурьмой. Они построены по принципу атомных металлических решеток. Основная часть элемента находится в самородном состоянии с платиной и осмистым иридием, частично в рассеянном состоянии. Он рассеян в железном расплаве, приурочен к ультраосновным и основным породам литосферы. В гипергенных условиях элемент устойчив, в процессе седиментации рассеивается, частично выносится в океан. Палладий образует стабильные ковалентные комплексы с гуминовыми кислотами, *Se*, *Te*, *As*, *Sb*, *Bi*. Наиболее устойчивы соединения двухвалентного палладия.

Известно 48 минералов, в которых встречается палладий как акцессорная примесь. Характерно самородное состояние.

Геохимический барьер палладия механический. Мигрирует механическим путем. Встречается в пирротиновых высокотемпературных рудах, в нортитах и пироксенах. Извлекается как побочный продукт при очистке меди и цинка. Используется главным образом как катализатор. Некоторые соединения токсичны.

СЕРЕБРО

Мягкий металл с серебристым цветом. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 46. В природе распространены стабильные изотопы ^{107}Ag (51,84%), ^{109}Ag (48,16%). Искусственных радионуклидов два: ^{110}Ag ($T_{1/2} = 249,8$ д.), ^{111}Ag ($T_{1/2} = 7,47$ д.). Распад идет с выделением β и γ частиц. Радиус Ag^+ – 113, Ag^{2+} – 89, атомный – 144,4 пм. Основная линия в атомном спектре – 328,068 нм.

Кларк серебра в земной коре $0,07 \cdot 10^{-4}\%$ ($7,3 \cdot 10^{-6}$), почве – $1 \cdot 10^{-5}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0,3 мкг/л.

Серебро образует характерные ионы типа купро, с сильной поляризацией и валентностью в геохимии равной единице. По ряду свойств оно примыкает к палладию. Нерастворимые и комплексные соединения серебра по свойствам близкие к золоту и меди, а легкорастворимые соли – к натрию.

С сильной поляризацией связана слабая электролитическая диссоциация атомов серебра в водных растворах. Высокий атомный радиус серебра тождествен атомному радиусу золота, что обеспечивает широкий диапазон взаимных сплавов серебра и золота.

Тесная связь серебра отмечается с селеном, теллуром, сурьмой, мышьяком, в меньшей степени с висмутом, особенно с таллием и галлием, а также с металлами – свинцом, золотом. Характерны галоидные соединения элемента с хлором, бромом, иодом. Минералы серебра в гипогенных условиях формируются при средних и низких температурах, начиная с геофазы пневматолитов средних и кислых магм.

Серебро входит в решетку сульфидов и сульфосолей меди и в состав теллуридов в небольших количествах. Ионы Ag входят в решетку самородного золота, достигая в экстремуме почти 50 мас.%. Оно может содержать до 20% примесей различных металлов – Au, Cu, Fe, Bi, Sb, Hg.

Серебро образует пленки, дендриты, округлые, волосовидные выделения. Встречаются самородки массой до 20 т. Важное значение имеют (в %): аргентит AgS (87,1), электрум Au, Ag (15–50), прустит Ag_3AsS_3 (65,5), пираргирит Ag_3SbS_3 (65,5), пиллобазит $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$ (62,1–84,9).

В эндогенных условиях серебро имеет ювенильный и мантийный источник и связан щелочно-базальтоидным магматизмом. В этом случае повышенные концентрации серебра встречаются в сульфидных медно-никелевых месторождениях. Собственно серебряные и серебряно-полиметаллические месторождения гидротермального генезиса связаны с магмами среднего и кислого состава, в том числе с вулканическими комплексами.

В вулканических областях рудоносные растворы, отлагающие серебро, могли иметь различное происхождение: магматическое, метеорное и океаническое. В гидротермальных растворах серебро находится в виде подвижных тиосульфатных и хлоридных комплексов.

В экзогенных условиях, в зоне окисления сульфидных месторождений, серебро переходит в раствор в виде сульфата или тиосульфата и переотлагается в самородной форме или в форме галоидов. В элювиальных, делювиальных и аллювиальных россыпях серебро накапливается в незначительных количествах.

Известно более 62 минералов серебра, из них многочисленны сульфосоли (30), сульфиды (18), галоиды (10).

Геохимические барьеры: восстановительный сероводородный. Мигрирует в виде комплексного иона в кислых и щелочных водах окислительной обстановки.

В организме человека содержится 790 мкг серебра. Суточное потребление с пищей – 70 мкг. Период полувыведения – 80–160 суток.

В организме человека ионы серебра, при концентрации 0,5–1 мг/л, в течение полуминуты ослабляют вирус гриппа, в течение часа убивают возбудителя

брюшного тифа, дифтерии, стрептококка и стафилококка. Ионы серебра проникают внутрь клетки бактерии, образуют нуклеаты и клетка отмирает. Они угнетают образование аминокислот опухолевой ткани. Аналогично действуют ионы ртути и меди. В ферментных системах серебро блокирует тиоловые группы.

Заболевания, вызванные избытком серебра: аргирия – процесс отложения кристалликов металлического серебра в коже и она темнеет, как при загаре. Патологии это заболевание не вызывает. Токсичная доза серебра в организме 60 мг, летальная – 1,3–6,2 г.

Растения-концентраторы: огурцы, капуста, грибы, зеленые водоросли, полынь, тысячелистник, шалфей.

Используется в фотографии, ювелирном деле, для получения зеркал, в электронике.

КАДМИЙ

Токсичный серебристый металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 31. В природе известны 8 стабильных изотопов, из них ведущие ^{114}Cd (28,72%), ^{112}Cd (24,13%) Периоды полураспадов радионуклидов – дни, часы. Радиус Cd^{2+} – 103, Cd^+ – 114, атомный – 148,9 пм. Основная линия в атомном спектре – 643,847 нм.

Кларк кадмия в земной коре – $0,11 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,7 \cdot 10^{-5}$), почве – $5 \cdot 10^{-5}$, золе растений – $1 \cdot 10^{-6}\%$, речных водах – 0,1 мкг/л.

Валентность кадмия 2, его ион симметричен и устойчив типа палладия. Кадмий замещает цинк в решетках минералов. Известны минералы кадмия: гринокит в соединении с серой и отавит – с карбонатами. Ион сильной поляризации, поэтому активно сорбируется коллоидами почв и в небольшом количестве выносятся в океан. Возможно эндокриптное удержание кадмия минералами кальция.

Известно 8 минералов кадмия. Основное их количество встречается среди сульфидов цинка. В гранитах может быть до 1,6 г/т кадмия, в осадочных породах – 0,21 г/т.

Геохимические барьеры кадмия: щелочной, восстановительный сероводородный. Мигрирует в окислительной и восстановительно-глеевой геохимических обстановках.

В организме человека содержится 50 мг кадмия. Суточное потребление с пищей – 0,15 мг. Период полувыведения – 6,3 года. Концентрируется в костях, печени и почках. Образует устойчивые потенциально токсичные комплексы с биосоединениями с сульфидной группой (RS). Токсикозу Cd противостоит витамин D.

Заболевания, вызванные избытком кадмия: боли в мышцах, деформация скелета, нарушения функции легких, почек, разнообразные опухоли. Токсичная доза – 3–330 мг, летальная – 1,5–9 г. Канцерогенный элемент.

Растения-концентраторы: рапс, салат, шпинат, шампиньоны. Кадмий преобладает в корнях. В растениях Cd и Zn синергисты и могут взаимозамещаться во многих ферментах. Кадмий подавляет всасывание цинка.

Используется в производстве сплавов, красок, аккумуляторных батарей.

ИНДИЙ

Редкий, рассеянный, токсичный металл. Устойчив к воздействию воды и воздуха. Растворяется в кислотах. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 59. В природе наиболее распространен радионуклид ^{115}In (95,7 %) с периодом полураспада $6 \cdot 10^{14}$ лет с β и γ типом распада и стабильный ^{113}In (4,3 %). Радиус In^{3+} – 92, In^+ – 132, атомный – 162,6 пм. Основная линия в атомном спектре – 451,131 нм.

Кларк индия в земной коре $0,049 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,5 \cdot 10^{-5}$), золе растений – 0,1%, речных водах – 1,4 мкг/л.

В геохимии известны ионы трехвалентного индия сильной поляризации, поэтому температура плавления низкая и ряд соединений летучи. Встречается в цинковой обманке, халькопирите, сульфостаннатах свинца и сурьмы. Накапливается во вторичных соединениях алюминия и оксида железа. Элемент рассеян в разнообразных минералах. Улавливание ионов индия возможно путем полярного изоморфизма ионами меньшей активности и сходными по объему: цинком, марганцем, двухвалентными железом и медью. В гипергенных условиях рассеивается больше, чем в гипогенных, изредка накапливаясь в галмее, ярозите, охрах. Изоморфно замещает цинк и свинец. Цинковая обманка и некоторые сульфосоли с *Pb*, *Zn*, *Sn*, *Sb* являются главнейшими источниками этого элемента. Максимум концентрации характерен для станнина (950 г/т) и сфалерита (365 г/т).

Геохимический барьер индия кислородный. Частично мигрирует в сильно-кислой среде.

В организме человека содержится 11–20 мг индия. Период полувыведения 48 суток. Концентрируется в коже, мышцах и скелете.

Используется в предохранительных устройствах, полупроводниках (*InAs*, *InSb*).

ОЛОВО

Токсичный, мягкий, пластичный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 37, среди них 10 стабильных. Радионуклиды в природе не встречаются и имеют короткий период полураспада. Радиус Sn^{2+} – 93, Sn^{4+} – 74, атомный – 140,5 пм. Основная линия в атомном спектре – 283,999 нм.

Кларк *Sn* в земной коре – $2,2 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,3 \cdot 10^{-4}$), почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений – $5 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0,5 мкг/л.

Геохимическое сходство у олова с *Si*, изоморфизм с Si^{4+} , сродство к O_2 , *S*, *F*, *Cl*. Соединения Sn^{2+} растворимы в воде, а *SnO*₂ и *SnO* практически нерастворимы.

Олово – элемент двойственной природы в геохимии, дает ионы типа купро с активной поляризацией и высокой прочностью связи электронных оболочек. По строению близок к свинцу, по пропуску оболочки в слое *N* (*f*) примыкает к цирконию и молибдену. Отсюда его связь с цирконием и молибденом в гранитных остаточных магмах, а также с типичными сульфидными комплексами (цинком и свинцом). В природе оно четырехвалентное, металлические свойства выражены слабо.

Диоксид олова (*SnO*₂) выпадает в осадок при низких и средних значениях pH, легко образует золи и гели, подобно кремнезему. В сильно щелочной среде растворяется с образованием станнатов. Он относится к слабым основаниям. Ио-

ны олова имеют вид: Sn^{4+} , $[SnO_3]^{2-}$, $[SnS_3]^{2-}$, $[SnO_4]^{4-}$, $[SnS_4]^{4-}$, $[SnS_6]^{8-}$. При низких pH происходит разложение комплексов, при высоких – их растворение. Олово осаждается всеми кислотами.

Прото- и мезокристаллизация ведут к накоплению олова в остаточном расплаве, при охлаждении которого олово разделяется на две части – пегматитовую и пневматолитовую. Классические месторождения олова связаны с пневматолитами – кварцевыми жилами и кварцевым грейзеном. Если кислотность понижена воздействием карбонатных пород, происходит задержка в осаждении оловянного камня. Контактные месторождения олова занимают промежуточное положение между кварцевыми пневматолитами и сульфидными жилами.

В гипергенных условиях олово образует россыпи при выветривании породы, что приводит к накоплению касситерита. Большой удельный вес, особый блеск и цвет служат типичными внешними признаками этого минерала.

Известно 77 минералов олова. Преобладают халькогениды, основной – касситерит (SnO_2).

Геохимические барьеры олова: кислородный, механический. Элемент слабо подвижный в любой обстановке.

В организме человека содержится 14 мг олова. Суточное потребление с пищей – 0,2–3,5 мг и 38 мг при регулярном употреблении консервированной пищи. Период полувыведения – 56–400 суток. Частично поступает с пылью воздуха. Аккумулируется в печени, почках, скелете, мышцах. С возрастом накапливается в организме. Интоксикация организма начинается при содержании 250 мг/кг. Высокотоксичное и хорошо растворимое метилированное олово $(CH_3)_4Sn$, образуется в анаэробных загрязненных водах. Токсичная доза – 2 г.

Используется в сплавах, смазках, пайке, как добавка к полимерам.

.СУРЬМА

Токсичный, редкий металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 40. Известно два стабильных изотопа ^{121}Sb (57,3%) и ^{123}Sb (42,7%), период полураспада искусственных радионуклидов короткий с β и γ типом распада. Радиус Sb^{5+} – 62, Sb^{3+} – 89, атомный – 182 пм. Основная линия в атомном спектре – 231,147 нм.

Кларк сурьмы в земной коре – $0,2 \cdot 10^{-4}\%$ ($3 \cdot 10^{-5}$), почве – 0,9 мг/кг, речных водах – 1 мкг/л.

Сурьма обладает амфотерными свойствами с валентностями 3 и 5. Природные соединения принадлежат к различным группам: самородная сурьма и сплавы с серебром и мышьяком, сульфиды, оксиды, соли сурьмяной кислоты. Сурьма относится к низкотемпературным элементам и ее выпадение в рудных жилах происходит в геофазах с интервалом температур 200–50°C гидротермальных процессов. В чисто сурьмяных первичных месторождениях образуется антимонит (Sb_2S_3). В эндогенных условиях транспортируется гидротермальными растворами в комплексных соединениях в виде тиокислот типа Na_3SbS_3 и галогенидах, обладающих высокой летучестью.

В зоне гипергенеза сурьмяные руды окисляются, образуя кермезит, оксиды и охры. Большая часть сурьмы остается на месте, так как слабо мигрирует.

Известно 150 минералов. Преобладают гипогенные сульфиды. Основной минерал – антимонит Sb_2S_3 (71,4%), бертьерит $FeSb_2S_4$ (57,0), гудмундит $FeSbS$

(57,8), тетраэдрит $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (35,4%). В окисленных рудах присутствуют валентинит Sb_2O_3 (83,5%), сенармонтит Sb_2O_3 (83,5), сервантит Sb_2O_4 (79,2), кермезит Sb_2S_2O (75,0%). В кислых породах сурьмы больше, чем в щелочных.

Геохимические барьеры сурьмы: кислородный, сорбционный. Элемент слабо подвижный в любой среде.

В организме человека содержится 8 мг сурьмы. Суточное потребление с пищей – 48 мкг (усваивается 1–15%). Период полувыведения 40–730 суток. $Sb(V)$ менее токсичен, чем $Sb(III)$. Соединения $Sb(III)$ имеют большее сродство к эритроцитам, $Sb(V)$ – плазме крови. Концентрируется в почках, скелете, крови, волосах, щитовидной железе. Сурьма блокирует тиоловые группы, оказывает мутагенное действие.

Заболевания, вызванные избытком сурьмы: пневмония, фиброз костного мозга, рак легких. При острой интоксикации – лихорадка, снижение артериального давления, дерматит, экзема. Токсичная доза 100 мг.

Загрязняют сурьмой предприятия черной и цветной металлургии, производство цемента, кирпича, сжигание угля.

Концентрирует сурьму капуста. В растениях ведет себя аналогично фосфору. Повышенные дозы фосфора препятствуют поступлению сурьмы в растения. В наземных растениях содержание Sb составляет 0,06 мг/кг сухой массы. Концентрируется в корнях и вегетативных органах.

Используется для придания прочности другим металлам, в аккумуляторных батареях, подшипниках.

ТЕЛЛУР

Рассеянный, токсический металл, на воздухе не горит, не взаимодействует с водой и HCl , растворим в HNO_3 . Число изотопов теллура с учетом ядерных изомеров 39. Наиболее распространен в природе стабильный ^{128}Te (31,73%) и два радионуклида – ^{130}Te (33,97%) с периодом полураспада $2,4 \cdot 10^{21}$ лет и ^{123}Te (0,89%) с периодом полураспада $1,3 \cdot 10^{13}$ лет. Радиус Te^{4+} – 97, Te^{6+} – 56, атомный – 143,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 200,202 нм.

Кларк теллура в земной коре предположительно $0,5 \cdot 10^{-6}\%$ ($3 \cdot 10^{-7}$), гидросфере – $3 \cdot 10^{-7}\%$.

Теллур резко отличается от серы и селена. В соединениях типа H_2Te он дает чисто металлические соединения. Из кислородных соединений более устойчив TeO_2 . Теллур образует минералы с ограниченным числом халькофильных элементов большого атомного веса: золотом, ртутью, свинцом, висмутом, серебром, медью, никелем, платиной.

Выделение соединений теллура относится к геофазам I и К. Теллуриды тяжелых металлов выпадают после кристаллизации сульфосолей. Теллуриды, теллуриды выпадают в геофазу L, как чисто вторичные образования. В природе распространена ассоциация золото – висмут – теллур.

Основное соединение теллуриды (TeO_2) встречается редко. Получают при очистке меди из анодного шлама. Концентрируется в золоторудных месторождениях.

Теллур извлекают попутно при переработке сульфидных медных, отчасти свинцовых руд, а также золото-серебро-теллуридных руд. Более 2/3 мирового про-

изводства получают при переработке халькопирита. Среднее содержание теллура в халькопирите –37 г/т, галените –20, пирите –23 г/т. Активные запасы *Te* заключены в медных (более половины мировых запасов и добычи), свинцово-цинковых, никелевых, а также некоторых месторождениях благородных металлов.

Золото-теллуридные месторождения приурочены в основном к вулканическим депрессиям или кальдерам и характеризуются минералогически сложным телескопированным оруденением. При окислении сульфидных минералов *Te* осаждается с гидроксидами железа.

Известно более 110 минералов теллура. Преобладают теллуриды и сульфотеллуриды. Основная часть их приходится на различные соединения с *Bi* и благородными металлами, а остальная – на *Cu, Fe, Ni, Co, Pb* и др.

Геохимический барьер теллура – кислородный. Мигрирует частично в щелочной среде.

В организме человека содержится 600 мг теллура. Суточное потребление пищи – 0,6 мкг. Период полувыведения – до 38 суток. Аккумулируется в печени, почках, легких, мышцах.

Заболевания, вызванные избытком теллура: выпадение волос. Токсичная доза – 0,25 мг, летальная – 2 г.

Концентратор теллура – чеснок.

Используется в сплавах, в электронике, для получения химических реактивов, катализаторов.

ИОД

Тяжелый неметалл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 37. Наиболее распространен стабильный ^{127}I (100%). Искусственные радионуклиды быстро распадаются (часы, дни), исключая ^{129}I с периодом полураспада $1,6 \cdot 10^7$ лет с β и γ типом распада. Радиус r – 220, ковалентный – 133,3 пм. Основная линия в атомном спектре – 804,374 нм.

Кларк иода в земной коре – $0,14 \cdot 10^{-4}\%$ ($4,7 \cdot 10^{-5}$), почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $5 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 7 мкг/л.

Иод характеризуется высокой поляризуемостью, образует сильный анион по своим кислотным свойства. Энергия решеток минералов с этими анионами наименьшая из всех известных в геохимии. Он образует комплексные анионы – иодаты $[\text{IO}_3]^-$, $[\text{IO}_4]^-$. Известны соединения иода с серебром, медью, ртутью, кальцием, натрием, магнием, свинцом, аммонием. Большая часть его находится в рассеянном состоянии. Элемент накапливается лишь в последних низкотемпературных фазах геохимических процессов и приурочен к остаточным соляным водам и озерам, в продуктах жизнедеятельности водных растений, в нефтяных водах и грязевых вулканах, в пустынных областях. Соли иода легко растворимы, за исключением его соединений с медью, серебром, свинцом.

Известно 9 минералов иода. Преобладают иодиды меди, серебра и брома. Основным источником иода – минерализованные подземные иодо-бромные и иодные воды, а также воды нефтяных и газовых месторождений.

Геохимический барьер иода: органогенный. Элемент исключительно подвижный в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится 11–20 мг иода, в щитовидной железе – 16–40 ммоль/кг сухого вещества. Суточное потребление с пищей – 0,1–0,2 мг, потребность человека в иоде – 60–200 мкг в сутки. Поступает с поваренной солью (морской, йодированной), морской рыбой (сельдью, пикшей, треской), морскими водорослями, креветками, омарами, устрицами, молоком. Период полувыведения – до 100–120 суток.

Иод регулирует функцию щитовидной железы, сжигает жир. Для синтеза тироксина используется активный иод, а некоторые иодиды представляют собой сложный анион I^3 , который занимает место активного иода и может вызывать зобогенный эффект с гипотиреозом.

Блокируют транспорт иода в щитовидную железу *Br*, *At*, тиоционат, селеноцианид, нитраты (которые образуются из органических нитрилов), перхлорат, перренат, роданиды, резорцин, салицилаты, пертехненат; капуста, брюква, рапс, горчица белая и черная, клевер белый, маниок, кукуруза, батат, просо, бобы, молодые побеги бамбука, турнепс. Антагонисты иода: *Hg*, *Sb*, *As*, *S*, *F*. Иод улучшает рост, активизирует умственную активность, положительно влияет на функцию волос, кожи, зубов, ногтей. В Беларуси отмечается дефицит иода.

Заболевания, вызванные недостатком иода: эндемичный зоб (увеличение железы), гипотериоз (недостаточность функции железы).

Заболевания, вызванные избытком: тиреотоксикоз, триада Базедова, токсическая аденома щитовидной железы, аллергия. Токсичная доза иодидов – 2 мг, летальная – 35 г.

Растения-концентраторы: водоросли, морские губки.

Используется как дезинфицирующее и фармакологическое средство, в пищевых добавках, красителях, катализаторах, фотографии.

ЦЕЗИЙ

Редкий, мягкий, золотистого цвета металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 40. Распространен в природе ^{133}Cs (100%). Искусственных радионуклидов три: ^{134}Cs ($T_{1/2} = 2,065$ лет), ^{135}Cs ($T_{1/2} = 3 \cdot 10^6$ лет), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,17$ лет). Распад идет с выделением β и γ частиц. Радиус Cs^+ – 165, атомный – 264,4 пм. Основная линия в атомном спектре – 460,376 нм.

Кларк цезия в земной коре $3,0 \cdot 10^{-4}\%$ ($4,3 \cdot 10^{-4}$), почве – $5 \cdot 10^{-4}$, золе растений – $n \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0,02 мкг/л.

Цезий относится к легко ионизируемым элементам из-за низкого потенциала ионизации. Он участвует в создании центров кристаллизации черных металлов, имеет сильные щелочные свойства. Его соли хорошо растворимы и дисперсны. Поляризуемость ионов цезия ведет к образованию двойных комплексных соединений меньшей растворимости.

Поиски цезия следует связывать с остаточными пегматитами гранитных магм, остаточными щелоками соляных растворов и летучими эманациями вулканов калиевых магм. Входит в решетки минералов лития и калия. Большой размер ионного радиуса ограничивает его доступ в решетку полевых шпатов. Основным источником цезия – редкоземельные пегматиты, но по запасам они уступают минеральным видам. По всем параметрам сходен с рубидием. Промышленное значение имеет поллучит $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (до 30% Cs_2O). Содержание Cs_2O в минералах

варьирует от 5 до 32%. Силикаты в целом богаче цезием, чем борат (до 5%) и фторборат (до 7%).

Выявлено 8 минералов цезия: 5 силикатов, 1 борат, 1 фтороборат, 1 оксид. Наивысшее содержание Cs (2,86%) из несобственных минералов зафиксировано в розовом берилле – воробьевите. Лепидолит и жильбертит содержат от 0,2 до 0,65% Cs, рубидиевый лепидолит – до 0,95%. В некоторых случаях более 0,1% Cs имеют поздние микроклины (0,23-0,27%) и розовый мусковит (0,137%) из поллучитсодержащих зон редкометалльных пегматитов, а также циннвальдит из грейзенов (0,208%).

Геохимический барьер цезия сорбционный (глины, торф, гумус). В микроколичествах ($1 \cdot 10^{-3}$ %) сорбируется очень прочно и необменно. Все соли хорошо растворимы. В гумидных ландшафтах мигрирует активно, в аридных – слабоподвижный.

В организме человека содержится 1,5 мг цезия. Суточное потребление с пищей – 0,01 мг, распределяется равномерно. Период полувыведения 105 суток. Содержание в цветковых колеблется в пределах 3 – 89 мкг/кг сухого вещества. Растения-концентраторы: грибы – свинушка > польский > горькуша (индикаторы загрязнения).

Используется как промотор в каталитических процессах, в производстве специальных стекол приборов радиационного контроля.

БАРИЙ

Токсичный, мягкий металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 35. Основной изотоп – ^{138}Ba (71,70%), всего семь стабильных изотопов. Период полураспада радионуклидов от 28,7 часов до 11 лет. Радиус Ba^{2+} – 143, атомный – 217,3 пм. Основная линия в атомном спектре – 455,403 нм.

Кларк бария в земной коре – $5 \cdot 10^{-2}\%$ ($4,7 \cdot 10^{-2}$), почве – $5 \cdot 10^{-2}$, золе растений – $n \cdot 10^{-2}\%$, речных водах – 10 мкг/л.

Барий относится к распространенным элементам земной коры. Он образует прочные соединения с комплексными анионами со слабой растворимостью. В магматических и постмагматических месторождениях находится в рассеянном состоянии. Формирование бариевых полезных ископаемых (барита и виверита) приурочено к поздним гидротермальным процессам, баритовым жилам низких температур. В гипергенных условиях баритовые стяжения известны в морских бассейнах в сочетании с коллоидными марганцевыми рудами. В известняках карбонаты замещаются бариевыми соединениями.

Основные минералы бария – барит (BaSO_4) и виверит.

Геохимические барьеры бария: сульфатный, карбонатный, термодинамический. Элемент слабо подвижный в любой геохимической обстановке.

В организме человека содержится 22 мг бария. Суточное потребление с пищей – 0,75 мг. Концентрируется в скелете – 20 мг, меньше в пигментной и радужной оболочке глаз. В обмене веществ ведет себя аналогично Ca и Sr. Токсичная доза 200 мг, летальная – 3,7 г.

Используется при производстве красок, стекла и в буровых растворах.

ЛАНТАН И РЕДКИЕ ЗЕМЛИ (TR)

Редкие земли (57–71) разбиваются на две группы посередине по границе европия и гадолиния. По своим щелочным свойствам они близки к кальцию или магнию, а геохимически – к церию. Все 15 редких земель, а также скандий и торий, в природе часто встречаются в одних и тех же минералах. Они трехвалентны, ограничено распространение валентности 4 у церия, празеодима в сильнощелочных магмах богатых кислородом.

Характер основности понижается в группе лантаноидов по мере возрастания порядковых номеров элементов, как и радиусов ионов.

Все атомы TR входят в решетку апатита, гадолинита, где они захватываются кальцием. Кристаллизация щелочных магм с высоким pH ведет к образованию комплексов церия и тория с накоплением более щелочных церия и лантана. Кристаллизация кислых гранитных магм приводит к накоплению ионов редких земель с большими номерами. Редкие земли концентрируются в остаточном маточном растворе магмы в пегматитовую геофазу. Среди редких земель насчитывается около 70 минеральных видов со следующими соединениями – фторидами, силикатами, карбонатами, фосфатами. Избыток кальция ведет к осаждению редких земель.

Лантаноиды образуют близкую по свойствам группу химических элементов, которые называются редкоземельными элементами (РЗЭ). В природе они не представляют опасности из-за низкого содержания. Накопление в почвах может происходить с фосфорными удобрениями. Лантаноиды делят на две подгруппы: цериевые (Ln_{Ce} , La, Ce, Pr, Nd) и иттриевые (Ln_{Y} , Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Наиболее распространены цериевые лантаноиды.

Редкоземельные элементы образуют более 100 минералов, среди которых преобладают силикаты, карбонаты, фосфаты, имеются оксиды и гидроксиды. Концентрируются в карбонатных породах. Кроме минералов с аномальной валентностью (церианит CeO_2) и (Eu^{2+} в ибоните), все редкоземельные элементы представляют собой изоморфные смеси соединений 14 лантаноидов и иттрия. Согласно закону Оддо-Гаркинса, количество и содержание нечетных лантаноидов в минерале обычно в несколько раз меньше, чем четных. Наиболее важными промышленными минералами редких земель являются бастензит $CeCO_3F$ (75% TR_2O_3 паразит $CaCe_2(CO_3)F_2$ (61% TR_2O_3), TR-эвдиалит $Na_6Ca_2MnCeZrSi_{12}O_{32}(OH)_2Cl$ (10% TR_2O_3), монацит $CePO_4$ (70% TR_2O_3).

С анионами CO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} лантаноиды образуют наиболее прочные, легко растворимые, устойчивые в широком диапазоне температур комплексные соединения. Лантаноиды – типичные антикоагулянты.

Лантан (La). Мягкий металл. На воздухе окисляется, легко воспламеняется. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 26. Известны в природе ^{139}Ln (99,91 %) и один радионуклид ^{138}Ln (0,09 %) распадается с образованием β частиц в течение $1 \cdot 10^{11}$ лет. Радиус La^{3+} – 122, атомный – 187,7 пм. Основная линия в атомном спектре – 394,910 нм.

Кларк лантана в земной коре $32 \cdot 10^{-4}\%$ ($3 \cdot 10^{-3}$), речных водах – 0,2 мг/л. Лантан является типичным представителем группы лантаноидов или редких земель (РЗЭ). Все металлы, входящие в эту группу имеют сходные свойства.

Геохимический барьер – кислородный. Мигрируют в большинстве геохимических обстановок, частично мигрируют в сильноокислой среде.

Церий (Ce). Серый металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 28. Известны в природе ^{140}Ce (88,48%), ^{142}Ce (11,08%), ^{138}Ce (0,25%), ^{136}Ce (0,19%). Радионуклиды распадаются от часов до 140 дней образованием β и γ частиц. Радиус Ce^+ – 149, Ce^{3+} – 105, атомный – 170,4 пм. Основная линия в атомном спектре – 349,257 нм. Кларк Ce в земной коре – $68 \cdot 10^{-4}\%$ ($6,1 \cdot 10^{-3}$). Известные минералы – монацит, бастензит. Содержание в костной ткани составляет $2,7 \cdot 10^{-4}\%$, в крови – менее 0,002 мг/л. Растение-концентратор – капуста.

Празеодим (Pr). Мягкий металл с высокой реакционной способностью. Медленно реагирует с кислородом, быстро с водой. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 26. Известен в природе ^{141}Pr (100 %). Период полураспада радионуклидов от часов до дней. Радиус Pr^{3+} – 106, Pr^{4+} – 92, атомный – 182,8 пм. Основная линия в атомном спектре 417,939 нм. Кларк празеодима в земной коре – $9,5 \cdot 10^{-4}\%$. Известные минералы – монацит, бастензит. Растение-концентратор – капуста. Используется в сплавах для получения постоянных магнитов, в оптических стеклах.

Неодим (Nd). Мягкий металл. Медленно реагирует с холодной водой, но быстро с горячей. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 24. Известны в природе 7 стабильных изотопа и 1 радионуклид ^{144}Nd с периодом полураспада $2,1 \cdot 10^{15}$ лет. Радиус Nd^{3+} – 104, атомный – 182,1 пм. Основная линия в атомном спектре – 430,358 нм. Кларк в земной коре – $38 \cdot 10^{-4}\%$ ($7,6 \cdot 10^{-4}$). Известные минералы – монацит, бастензит. Малотоксичен. Вызывает раздражение глаз. Растение-концентратор – капуста. Используется в сплавах для получения постоянных магнитов, в оптических стеклах, глазури в стекле.

Прометий (Pm). Радиоактивный металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 27. Используется в специальных миниатюрных батареях. В природе не известен. Получается в миллиграммовых количествах в ядерных реакторах. Радиус Pm^{3+} – 106, атомный – 181 пм. Все линии в атомном спектре одинаковой интенсивности (389,215 – 441,796 нм). Следы в урановых рудах. Токсичен из-за радиоактивности. В организме человека отсутствует. Растение-концентратор – капуста.

Самарий (Sm). Металл. Относительно устойчив в сухом воздухе. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 24. Известны в природе 4 стабильных изотопа и 3 радионуклида с периодом полураспада $7 \cdot 10^{15}$ лет. Радиус Sm^{2+} – 111, Sm^{3+} – 100, атомный – 180,2 пм. Основные линии в атомном спектре – 356,827; 359,260 нм. Кларк в земной коре – $7,9 \cdot 10^{-4}\%$ ($7,3 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Растение-концентратор – капуста.

Европий (Eu). Мягкий металл. Быстро взаимодействует с кислородом и водой. Наиболее из реакционноспособных элементов среди лантаноидов. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 26. Известно в природе 2 стабильных изотопа: ^{151}Eu (47,8%), ^{153}Eu (52,2%). Радиус Eu^{2+} – 112, Eu^{3+} – 98, атомный – 204,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 420,550 нм. Кларк европия в земной коре – $2,1 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,2 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. Растение-концентратор – капуста. Используется в сплавах для получения постоянных магнитов, органических реагентов, специальных стекол, катализаторов, в керамике и электронике.

Гадолиний (Gd). Металл. Медленно реагирует с кислородом и водой. Растворяется в кислотах. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 23. Известны в природе 6 стабильных изотопа и радионуклид ^{152}Gd (0,20%), который распадается в течение $1,1 \cdot 10^{14}$ лет с образованием α частиц. Радиус Gd^{3+} – 97, атомный – 180,2 пм. Основная линия в атомном спектре: 376,839 нм. Кларк гадолиния в земной коре $7,7 \cdot 10^{-4}\%$ ($7,2 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Используется в производстве магнитов, огнеупоров, в электронике, сплавах.

Тербий (Tb). Металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 31. В природе известен ^{159}Tb (100%). Радиус Tb^{3+} – 93, Tb^{4+} – 81 атомный – 178,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 350,917 нм. Кларк тербия в земной коре – $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,9 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Используется в твердотельных устройствах и лазерах.

Диспрозий (Dy). Реакционноспособный твердый металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 24. Известны в природе 7 стабильных изотопа. Радионуклид ^{154}Dy распадается в течение $3 \cdot 10^6$ лет с образованием α частиц. Радиус Dy^{3+} – 93, атомный – 177,3. Основная линия в атомном спектре 353,170 нм. Кларк в земной коре – $6 \cdot 10^{-4}\%$ ($4,7 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Используется в сплавах для изготовления магнитов.

Гольмий (Ho). Металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 39. Известен в природе стабильный ^{165}Ho (100%). Радионуклид ^{166}Ho распадается в течение 1,117 дня с образованием β частиц. Радиус Ho^{3+} – 89, атомный – 176,6 пм. Основная линия в атомном спектре – 345,600 нм. Кларк гольмия в земной коре – $1,4 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Используется: для концентрирования шлаков в высоких магнитных полях.

Эрбий (Er). Металл. Медленно покрывается оксидной пленкой на воздухе и медленно реагирует с водой. Растворяется в кислотах. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 25. Известны в природе 6 стабильных изотопа. Радионуклиды распадаются в течение дней и часов с образованием β и γ частиц. Радиус Er^{3+} – 89, атомный – 175,7 пм. Основная линия в атомном спектре – 400,796 нм. Кларк эрбия в земной коре – $3,8 \cdot 10^{-4}\%$ ($3 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Используется для изготовления стекол, поглощающих ИК область спектра, и в сплавах с титаном.

Тулий (Tm). Самый редкий металл из лантаноидов. Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой. Используется как основной источник излучения в портативном рентгеновском оборудовании. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 28. Известен в природе ^{169}Tm (10 %). Радионуклид ^{170}Tm распадается в течение 128,6 дней с образованием β и γ частиц. Радиус Tm^{3+} – 87, Tm^{4+} – 94, атомный – 174,6 пм. Основная линия в атомном спектре – 409,419 нм. Кларк тулия в земной коре – $0,48 \cdot 10^{-4}\%$ ($3,6 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор.

Иттербий (Yb). Мягкий металл. Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 29. Радиус Yb^{2+} – 113, Yb^{3+} – 86, атомный – 194 пм. Основная линия в атомном спектре – 369,420; 398,777 (АА) нм. Кларк иттербия в земной коре – $3,3 \cdot 10^{-4}\%$ ($3,1 \cdot 10^{-4}$). Малотоксичен. В организме человека действует как стимулятор. Радионуклиды распадаются

в течение нескольких дней с образованием β и γ частиц. Используется в датчиках нормального напряжения.

ГАФНИЙ

Пластичный, нетоксичный, редкий и рассеянный металл. Не взаимодействует с кислотами (кроме HF) и щелочами. По своим химическим свойствам похож на Zr . Имеет с ним одинаковые размеры ионов и полное сходство электронной структуры. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 33. Преобладают стабильные изотопы ^{180}Hf (35,10%), ^{178}Hf (27,30%), ^{177}Hf (18,60%), ^{179}Hf (13,63%). Искусственный ^{182}Hf имеет период полураспада $9 \cdot 10^6$ лет с β типом распада. Радиус Hf^{4+} – 84, атомный – 156,4 пм. Основная линия в атомном спектре – 202,818(АА) нм.

Кларк гафния в земной коре $5,3 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,4 \cdot 10^{-4}$), почве – 1,8 мг/кг, золе растений – 0,01 мг/кг, речных водах – 0,004 мкг/л.

Гафний по своим свойствам близок к цирконию, что приводит к их совместной миграции в земной коре. Накапливается в минералах кислых гранитных пегматитов. Известен минерал гафнон (69–75% HfO_2). Встречается совместно с Zr (близок по химизму) в силикатах (0,5–6,5%). Наиболее богаты щелочные сиенитовые породы (23 г/т), образуют устойчивые соединения с фтором. Относительно большие содержания HfO_2 обнаружены в бадделеите (до 3%), эвдиалите (2,1%), эльпидите (до 4,7%). В цирконе обычные содержания гафния не превосходят 3,8%, однако известны редкие разновидности гафниевых цирконов, содержащих элемент до 31%. Геохимический барьер – сорбционный.

Используется в высокотемпературных сплавах и керамике, контрольных стержнях для атомных реакторов.

ТАНТАЛ

Редкий, мягкий металл. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 28. Известно два стабильных изотопа: ^{181}Ta (99,98%) и ^{180}Ta (0,012%). Период полураспада искусственного радионуклида ^{182}Ta короткий с β и γ типом распада. Радиус Ta^{3+} – 72, Ta^{4+} – 68, Ta^{5+} – 64, атомный – 143 пм. Основная линия в атомном спектре – 265,327; 271,467 нм.

Кларк тантала в земной коре $2 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,2 \cdot 10^{-4}$), почве – 2 мг/кг, золе растений – 1 мкг/кг сырого вещества.

Образует комплексы с анионами кремния, титана, циркония, олова. Для нейтрализации танталовой кислоты используются ионы кальция, иттрия и ряда редких земель. Элемент сохраняется в остаточном расплаве и распределяется в типичных гранитных пегматитах и остаточных образованиях нефелиновой магмы, богатых титаном.

В земной коре тантал, как и ниобий, относится к редкому элементу. В минералах, богатых танталом, возможно повышенное содержание урана. Элемент образует слабую амфотерную кислоту, которая нейтрализует кальций. Тантал представлен ионами Ta^{5+} , $[\text{TaO}_3]^-$. Минералы тантала формируются в магматических расплавах и высокотемпературных водных растворах гранитных пегматитов и щелочных пегматитов нефелин-сиенитовых магм.

Известно более 47 минералов тантала, из них 43 сложных оксида, 1 карбид, 1 боросиликат, 1 борат, 1 оксид. Основные минералы представлены – танталитом

(Fe, Mn)Ta₂O₆ (Ta₂O₅ 40–81%), микролитом NaCaTa₂O₆F (Ta₂O₅ 40,0–79,7%) и воджинитом MnSnTa₂O₈ (Ta₂O₅ 70,5%). Получают главным образом как побочный продукт при извлечении олова. Важнейшим источником Ta могут быть гранитные пегматиты, щелочные породы.

Геохимические барьеры тантала: сорбционный, восстановительный сероводородный. Частично мигрирует в щелочной среде.

Суточное потребление с пищей – 0,001 мг. Токсичная доза 300 мг. Аккумулируется в печени, костях, почках. Ведет себя как коллоид. Токсичен только TaF₅, а Ta₂O₅ – 4 класса опасности. Характерна высокая биологическая совместимость, что используется хирургами при протезировании. Склонен к комплексообразованию, особенно устойчивы они с фтором и органическими адендами.

Используется в электронике, производстве хирургических инструментов, оборудовании для химической промышленности, ЭВМ, суперсплавах, керамике.

ВОЛЬФРАМ

Тугоплавкий металл. Устойчив к кислороду, кислотам и щелочам. Число изотопов вольфрама с учетом ядерных изомеров 29. Наиболее распространен ¹⁸⁴W (30,7%), ¹⁸⁶W (28,6), ¹⁸²W (26,3), ¹⁸³W (14,28%). Искусственные радионуклиды имеют короткий период полураспада по β и γ типу. Радиус W⁴⁺ – 68, W⁶⁺ – 62, атомный – 137,0 пм. Основная линия в атомном спектре – 202,998 нм.

Кларк вольфрама в земной коре 1,0·10⁻⁴% (1,4·10⁻⁴), колебания в магматических породах незначительны (в ультраосновных снижается до 1·10⁻⁵, в кислых повышается до 1,5·10⁻⁴ %), почве – 1,5 мг/кг, золе растений – 7·10⁻²%, речных водах – 0,03 мкг/л. ПДК водоемов 0,05 мг/л.

В природных условиях устойчив шестивалентный вольфрам, что определяет способность к сильной поляризации и образованию комплексного отрицательного иона. Он концентрируется в остаточной фазе гранитной магмы и вместе с ее летучими попадает в дистиллят. Отмечается постоянное нахождение вольфрамовых минералов среди пневматолитовых образований (высокотемпературных кварцевых жил, скарнов, грейзенов). Вольфрам образует летучие соединения, что позволяет ему ассоциироваться с легкоподвижными литием, висмутом, мышьяком. Формируются оксиды, гидраты, соли с Fe, Mn, Pb, Ca, Cu. Минеральных видов очень мало (около 15). Практическое значение имеют вольфрамит, шеелит, повелит.

Вольфрам, в основном, связан с кислыми гранитными дериватами, богатыми летучими соединениями и нередко генетически связан с оловянными рудами, а также в местах контакта гранитных магм с известняками.

Вольфрам более растворим со щелочноземельными элементами (Ca, Mg, Ba, Sr). Устойчивые анионные комплексы образует W⁶⁺.

Эндогенные концентрации связаны с коревыми гранитными магмами, характеризующимися перенасыщенностью глиноземом, высокой кислотностью, повышенными содержаниями Sn, F, B. Накапливается в продуктах остаточной кристаллизации и выносится газогидротермальными умеренно кислыми растворами.

Устойчивость минералов вольфрама в экзогенных условиях определяет возможность формирования россыпных месторождений. Накопление вольфрама фиксируется и в осадочном процессе. Повышенные концентрации отмечаются в

континентальных отложениях – каменных углях, рапе соляных озер, морских, терригенных, иногда карбонатных отложениях, обогащенных *Fe*, *Mn*, *C*.

Известно 28 минералов вольфрама, преобладают вольфрамиты (18).

Основное сырье: шеелит (CaWO_4), гюбнерит (MnWO_4), ферберит (FeWO_4), вольфрамит $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$. Встречается в месторождениях различного генезиса.

Геохимический барьер кислородный. Слабо мигрирует в щелочной среде.

Содержание вольфрама в костной ткани $0,25 \cdot 10^{-7}\%$, в крови – 0,001 мг/л. Суточное потребление с пищей – 0,015 мг. Период полувыведения до 4 суток, из костей – до 1100 суток. При норме положительно влияет на активность ферментов. При высоких дозах блокирует активность *Mo*, снижает активность ферментов дыхания и роста. В растениях токсичен при превышении нормы в 18 раз.

Используется в сплавах, нитях накаливания, для изготовления режущего инструмента.

РЕНИЙ

Редкий, рассеянный металл. Устойчив к окислению. Растворим в азотной и серной кислотах. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 34. Наиболее распространены стабильный ^{185}Re (37,40%) и радионуклид ^{187}Re (62,60%) с периодом полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет по β типу, другие – с коротким периодом от часов до нескольких дней. Радиус Re^{4+} – 72, Re^{6+} – 61, Re^{7+} – 60, атомный – 137,0 пм. Основная линия в атомном спектре – 346,046 нм.

Кларк рения в земной коре – $4 \cdot 10^{-8}\%$ ($8 \cdot 10^{-8}$).

Валентность рения в геохимии 4 (в сернистых соединениях), частично 7 (в кислородных соединениях). Величина четырехвалентных ионов сближает рений с молибденом, титаном, вольфрамом и осмием. Самостоятельных минералов не образует. Соединения характеризуются большой летучестью. Накопление его вероятно в сульфидной зоне, а снижение – в глубинных силикатных зонах и при протекристаллизации силикатов, богатых железом и магнием. Как летучее соединение накапливается в остаточных гранитных расплавах, уходит в пневматолиты с молибденом и очень рано выпадает в геофазы образования пегматитовых минералов (гадолинит). Значительно возрастает содержание рения в соединениях эрбиевых и иттербиевых земель. В сульфидных пневматолитах он накапливается лишь при высоких температурах.

Многие соединения рения хорошо растворимы в воде, мигрируют и образуют газовую фазу. Устойчивы халькогениды рения. Основные и средние породы содержат 0,3–10 мг/т *Re*, гранитоиды – 0,2–6, осадочные – 0,2–5 мг/т. Извлекается как побочный продукт очистки газов при выплавке молибдена.

Геохимический барьер рения – сорбционный. Период полувыведения 22 суток. Накапливается в щитовидной железе.

Растения-концентраторы – лебедовые.

Используется в нитях накаливания, термисторах и катализаторах.

ПЛАТИНОИДЫ

Платина – пластичный, благородный металл. Устойчив к кислороду, воде. Растворим только в царской водке и расплавах щелочей.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 36. В природе распространены стабильные ^{195}Pt (33,8%), ^{194}Pt (32,9), ^{196}Pt (25,3) и радионуклиды ^{192}Pt (0,79), ^{190}Pt (0,01%) с периодами полураспада соответственно 10^{15} и $6,9 \cdot 10^{11}$ лет с α типом распада. Радиус Pt^{2+} – 85, Pt^{4+} – 70, атомный – 138 пм. Основная линия в атомном спектре – 204,937 нм.

Кларк платины в земной коре – $1 \cdot 10^{-7}\%$ ($5,7 \cdot 10^{-7}$), гидросфере 0,1 – 0,3 мг/л, почве 0,020 – 0,075 мг/кг. золе растений – 3,5 – 6,6 мг/кг. Кларк осмия в земной коре – $2 \cdot 10^{-7}\%$, иридия – $6,5 \cdot 10^{-8}\%$.

Платиновые металлы образуют две группы – легких (рутений, родий, палладий) с плотностью от 11.9 до 12.3 г/см³ и тяжелых (осмий, иридий, платина) с плотностью между 21.4 и 22.5 г/см³. Однако их распространение и миграция сходны. Склонность переходить в высшие степени валентности убывает в каждом ряде Периодической системы слева направо, аналогично группе железа. Для рутения устойчиво соединение валентности 4, для родия – 3, палладия – 2, осмия – 6 и 8, иридия – 3 и 4, платины – 2 и 4.

Соли платиновых металлов мало устойчивы, легко переходят из одного состояния в другое и прочны лишь самородные сплавы и некоторые соединения с серой, мышьяком и сурьмой. Главная масса элементов платиновой группы находится в самородном состоянии: самородной платины и осмистого иридия. В состоянии атомного рассеяния платиноиды находятся в сульфидах, силикатах ультраосновных и основных пород.

В эндогенных условиях платина концентрируется в сульфидных медно-никелевых месторождениях в процессе кристаллизационной или ликвационной дифференциации магм (вкрапленные руды) или путем множественных инъекций сульфидного расплава, возникшего в промежуточных магматических камерах (массивные руды). В хромитовых месторождениях накопление платиноидов происходит в результате последовательно проявленных сегрегационно- и ликвационно-магматических и пневматолитово-гидротермальных процессов.

В гипергенных условиях минералы платиновой группы ведут себя стойко. В процессе седиментации рассеиваются в осадочных породах. Возможно образование оксида палладия. В экзогенных процессах они устойчивы к химическому выветриванию, накапливаются в аллювиальных и других россыпях. Платиноиды содержатся в составе более 90 минералов. В самородном виде встречаются все платиноиды, но наиболее часто платина. Твердые растворы платиноидов: изоферроплатина Pt_3Fe (Pt – 90%), осмирид Ir, Os (Ir – 65–80), иридосмин Os, Ir (Os – 50–80), рустенбургит Pt_3Sn , мончеит PtTe_2 , брэггит $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$ (Pt – 32–58%). Известны основные соединения платины с $\text{Fe}, \text{Ir}, \text{Os}, \text{Ru}, \text{Rd}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Te}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{As}$.

Руда разрабатывается при содержании Pt 3–15 г/т из россыпей песка и получают как побочный продукт при очистке Cu и Ni . Наибольшее содержание платиноидов в основных и ультраосновных породах (0,3–0,2 г/т). Способны к комплексообразованию, особенно с гумусовыми кислотами почв.

Геохимический барьер – сорбционный.

В организме человека содержание платины в зубах – $0,008 \cdot 10^{-6}\%$, сердце – $0,0007 \cdot 10^{-6}\%$, крови – 0,04 мкг/л. Суточное потребление с пищей – 0,63 мкг. Период полувыведения 32 суток.

Экспериментами установлено, что платина равномерно распределяется по организму. Плохо всасывается в желудке. Активирует железосодержащие белки-ферменты, ингибирует репликацию ДНК (противоопухолевой эффект) при сохранении синтеза РНК и белков.

Используется в ювелирном деле, фармацевтике, как катализатор.

ЗОЛОТО

Мягкий пластичный металл желтого цвета, устойчив к окислению. Число изотопов золота с учетом ядерных изомеров 39. Распространен в природе изотоп ^{197}Au (100%). Искусственных радионуклидов три: ^{195}Au – ($T_{1/2} = 186,1$ дня), ^{198}Au – ($T_{1/2} = 2,693$ дня), ^{199}Au – ($T_{1/2} = 3,14$ дня). Распад идет с выделением β и γ частиц. Радиус Au^+ – 137, Au^{3+} – 91, атомный – 144,2 пм. Основная линия в атомном спектре – 201,200 нм.

Кларк золота в земной коре – $0,11 \cdot 10^{-6}\%$ ($3,5 \cdot 10^{-7}$), золе растений – $1 \cdot 10^{-4}\%$, речных водах – 0,02 мкг/л.

В химии известны две валентности золота – 1 и 3. Характерна сильная поляризация, а ионный радиус близок к радиусу серебра, что приводит к образованию их сплавов в природе, отчасти с медью. Высокая плотность металла приводит к накоплению золота в россыпях. Все свойства золота приводят к тому, что оно механически распыляется и дает коллоидальные растворы. Для золота характерно комплексобразование. Коллоидные растворы и органические соединения бактерицидны.

Главнейшие минералы редкого, но вездесущего золота: самородное состояние, в соединении с металлами платиновой группы, сульфиды, теллуристые и селенистые соединения.

Гранитная магма при охлаждении дает пегматитовый остаток и ряд высокотемпературных газовых выделений, которые пространственно отделяются от гранита и по мере охлаждения дают начало погонам дестиллята, из которых для золотого процесса характерны четыре:

- отщепление от эффузивных пород с накоплением теллура, селена и серебра;
- высокотемпературные отщепления типичных кварцевых жил с сульфидами, кристаллизация которых начинается около $400\text{--}450^\circ\text{C}$ и дает наиболее типичные золотые месторождения;
- жильбертизация всего комплекса и образование кварцевых жил;
- в серии оловянных и вольфрамовых дестиллятов, следующих один за другим, образуется особый тип шеелито-золотых жил.

В эндогенных условиях золото имеет подкоровое происхождение, на что указывает высокий кларк в мантийных породах основного ряда, а также близкий к метеоритному (мантийному) изотопный состав C, O₂, S, встречающихся в породах и рудах. Месторождения связаны с гранитоидами (гранодиоритами и плагиогранитами). Предполагается, что первоначально золото было привнесено в древние бассейны осадконакопления глубинными растворами и расплавами, затем происходила его концентрация в коровых очагах гранитной магмы. При длительном взаимодействии глубинных флюидных систем с золотоносными вмещающими толщами происходит многократная перегруппировка. Золото обособляется в по-

движных постмагматических продуктах в форме тиосульфатных $Au(S_2O_3)^{3-}$ и хлоридных ($AuCl_2^{2-}$ и $AuCl_2^{4-}$) комплексных водных растворов.

Процесс формирования крупных месторождений является многоэтапным и начинался часто в докембрии и завершался в фанерозое. Золото имеет тесное родство с *Ag* и *Cu*, с которыми оно образует твердые растворы и интерметаллические соединения. В природных процессах золото, серебро и медь ассоциируют с двумя плеядами элементов, которые являются соседями в Периодической системе Менделеева. С одной стороны, это *Ni, Pt, Pd, Os, Fe*, связанные с основными магмами, с другой – *Zn, Hg, Pb, Bi*, концентрирующиеся в кислых и средних магмах. Поэтому золото приурочено к медно-никелевым и свинцово-цинковым месторождениям.

Метаморфизм приводит к перераспределению и концентрации золота в виде крупных месторождений. Значительную роль в этом играют флюидно-метаморфические процессы, которые происходят в зонах динамометаморфизма среди черносланцевых толщ, обогащенных золотом, и в зеленокаменных поясах. При метаморфизме образуются золотоносные конгломераты.

В экзогенных условиях происходит высвобождение золота из пород и руд и его накопление в зонах окисления некоторых сульфидных месторождений (в железных шляпах) и россыпях речного и прибрежно-морского происхождения.

Известно 27 минералов, включая самородные и интерметаллические (с *Ag, Hg, Cu, Pb*). Главный минерал – самородное золото. Оно образует обособления в виде зерен, пленок, дендритов, реже кристаллических агрегатов. Другие минералы, как правило, промышленными не являются. К ним относятся интерметаллические соединения: электрум *AuAg*, аурикуприд *AuCu₃*, ауристибит *AuSb₂*, родит *Au(Rh, Ir, Pd)*, кюстелит *Ag(Au)* и теллуриды – калаверит *AuTe₂*, сальванит (*Au, Ag*)*Te₄*, креннерит (*Au, Ag*)*Te₂*, петцит *Ag₃AuTe₂* и другие.

Геохимический барьер – биогенный. Миграция механическая. Подвижность золота активизируется микроорганизмами. Они же способствуют его концентрации.

В организме человека содержится в коллоидной форме около 60мкг золота. Суточное потребление с пищей – 0,01г. Период полувыведения 40–120 суток. Коллоидное золото угнетает функции костного мозга, ингибирует уреазу, пероксидазу, амилазу. В организме химически инертный. Самородное золото выявлено в биомассе железобактерий, микроскопических грибах.

Растения-концентраторы: кукуруза, конский щавель.

Используется в ювелирном производстве, в электронике.

РТУТЬ

Токсичный жидкий металл. Устойчив к действию воздуха и воды. Не реагирует с кислотами (за исключением концентрированной HNO_3) и щелочами. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 37. Преобладают ^{202}Hg , ^{200}Hg (соответственно 26,65 и 23,1%), всего семь стабильных изотопов. Радионуклиды имеют короткий период полураспада. Радиус Hg^{2+} – 112, Hg^+ – 127, атомный – 160 пм. Основная линия в атомном спектре – 253,652 нм (АА).

Кларк ртути в земной коре $0,5 \cdot 10^{-5} \%$ ($7,2 \cdot 10^{-6}$) (повышенный кларк отмечен в базальтоидных магмах), почве $1 \cdot 10^{-6} \%$ (50 мкг/кг), золе растений $- 1 \cdot 10^{-7} \%$, речных водах $- 0,07$ мкг/л, в атмосфере $- 20-50$ нг/м³.

В природе преобладают соединения двухвалентной ртути. Они принадлежат к поверхностным образованиям. Первичными рудами являются киноварь и шпатцит.

Минералы ртути принадлежат к следующим группам: самородная ртуть и ее амальгама с золотом и серебром; сурьмянистые блеклые руды, где ртуть замещает медь и цинк; соединения с серой, селеном и теллуром; галоидные соединения; редкий оксид ртути (монтроидит).

Соли ртути легко растворимы, за исключением сульфидов, трудно растворимы карбонаты и фосфаты. Ртутные месторождения приурочены к глубоким и большим по простиранию разломам, к зонам молодой тектонической деятельности.

Поступление из земной коры за счет газов составляет 25–125 тыс. т/год. Геохимически ртуть близка к *Cd*, *Zn*, *Au*, *Ag*, *Tl*. Сильный комплексообразователь, быстро обменивается на лиганды, что определяет его высокую токсичность.

В эндогенных условиях перенос осуществляется из магматических источников в форме сульфидных комплексов (HgS_2^{2-}) в высоконцентрированных щелочных растворах. В ходе эндогенного рудообразования образует общие минералы с *Sb* и месторождения комплексных ртутно-сурьмяных руд.

Известно около 60 минералов, основной – киноварь. В ней имеются примеси *Se*, *Tl*, *Ga*, *Ge*, *Cd*, *Ag*, *Sb*, *As*, *Sn*, *Zn*, *Au*, *Cu*, *Pb*. Наиболее обогащенными ртутью являются щелочные породы, по сравнению с кислыми.

Геохимический барьер сорбционный. Мигрирует в кислых и щелочных водах окислительной геохимической обстановки.

В организме человека содержится около 13 мг ртути. Суточное потребление с пищей – 15 мкг, всасывается 80%. Период полувыведения 30–120 суток. Ртуть липофильна. Легко проникает в молоко и через плаценту. Концентрируется в волосах, щитовидной железе, гипофизе, мозжечке и, особенно, в почках. Мишени-лиганды: тиоловые группы всех носителей, повышение проницаемости лизосом. Ртуть угнетает гидролитические и окислительные ферменты, реагирует с SH-группами ряда ферментов. Метилированная ртуть усваивается легче, чем неорганическая. Нейтрализаторы ртути – молоко, яичный белок. Металлическая ртуть связывается концентрированным раствором хлорного железа, *Cd* усиливает токсичность ртути.

Заболевания, вызванные избытком ртути: болезнь Минамата – поражение центральной нервной системы, мозжечковая атаксия, нарушение зрения, покалывание и онемение пальцев рук и стоп, вокруг рта и по передней части грудной клетки, постоянные боли в конечностях, затрудненная речь, снижение слуха, высыпания, атрофия нервной ткани головного мозга и периферических нервов с пролиферацией ткани и, в итоге, микроцефалией. Поражение щитовидной железы в виде гипотиреозного зоба. Токсичная доза 5 мкг/л – неорганическая ртуть; 0,5 мкг/л – метилртуть.

Растения-концентраторы ртути: водные макрофиты (угнетаются при содержании 1 мг/л). Известкование почв ускоряет поступление ртути в растения, в которых она концентрируется в корнях, в меньшей степени – в семенах.

Используется в фунгицидах, измерительных приборах, электроаппаратуре, хлорном и щелочном производстве.

ТАЛЛИЙ

Мягкий металл. Халькофильный элемент, но проявляет и оксифильные свойства, что обусловлено его сходством со щелочными металлами. На влажном воздухе быстро покрывается оксидной пленкой. Реагирует с кислотами. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 41. Известны в природе: ^{207}Tl (70,48%), ^{203}Tl (29,52%) и следы радионуклида ^{208}Tl , который распадается с образованием β и γ частиц в течение 3,052 мин. Радиус Tl^+ – 149, Tl^{3+} – 105, атомный – 170,4 пм. Основная линия в атомном спектре – 351,924 нм.

Кларк таллия в земной коре – $0,6 \cdot 10^{-4}\%$ ($9 \cdot 10^{-5}$), в гранитах – $1,2 \cdot 10^{-4}$, в магматических породах он закономерно возрастает от $1,8 \cdot 10^{-4}$ в ультрабазитах до $1,26 \cdot 10^{-4}\%$ – в кислых породах, в почве – 0,2 мг/кг.

Таллий относится к одновалентным элементам. Ионы у него типа купро слабой поляризации. Обладают сходством со щелочами, поэтому большинство его соединений растворимы. Накапливается в конечной фазе гидротермальной сульфидной минерализации и в остаточных щелоках соляных растворов, обогащенных калием и рубидием. Изоморфно замещает калий.

Известно 35 минералов (сульфо- и арсеносоли в силикатных минералах). Все они крайне редки и собственных месторождений не образуют. Получают при переработке свинцово-цинковых и мышьяковых руд, а также пиритовых продуктов. В калийных удобрениях может достигать концентрации 500 мг/кг. Основные минералы-носители: сфалерит, марказит, галенит.

Геохимические барьеры: сорбционный и испарительный. Мигрирует в кислых и глеевых водах с различной реакцией среды.

В организме человека содержится 6 мкг таллия. Суточное потребление – до 1,5 мкг. Содержится в мышечной ткани $7 \cdot 10^{-6}\%$, костной ткани – $2 \cdot 10^{-7}$, крови – 0,00048 мг/л. В организме по содержанию следует за калием, но обладает в 10 раз большим сродством к ряду ферментов, блокируя их функции. Накапливается в волосах луковицах и происходит выпадение волос. Нейтрализует цистеин. Оказывает деминерализирующее влияние на кости (фосфат), особенно совместно с Zn и Ba (рахит). Поражает почки и центральную нервную систему, происходит помутнение хрусталика.

Заболевания, вызванные избытком таллия: рвота и понос, мышечная слабость, парестезии пальцев стоп и кистей (особенно болезненные в области подошв), атаксия, возбуждение и бессонница, паралич черепно-мозговых нервов, тремор, судороги. При хронической интоксикации: уремия, анемия, дистрофия печени по типу гепатита, кардиомиопатия, атрофия яичек, выпадение волос (с черным пигментом в корне и рядом), поперечная исчерченность ногтей. Летальная доза – 600 мг. Период полувыведения – 1,6–300 суток.

Растения-концентраторы: капуста, табак.

Используется в специальных стеклах, в электротехнике.

СВИНЕЦ

Мягкий токсичный металл. Устойчивый к действию кислорода и воды, растворяется в азотной кислоте. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 41. Преобладают стабильные ^{208}Pb (52,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) и следы трех радионуклидов ^{205}Pb ($T_{1/2} = 1,51 \cdot 10^7$ лет), ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,3$ года) и ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26,8$ ч.) с β и γ типом распада. Радиус $\text{Pb}^{2+} - 132$, $\text{Pb}^{4+} - 84$, $\text{Pb}^{4-} - 215$, атомный – 175 пм. Основная линия в атомном спектре – 405,781 нм.

Кларк свинца в земной коре – $14 \cdot 10^{-4}\%$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$), почве – $1 \cdot 10^{-3}$, золе растений $1 \cdot 10^{-3}\%$, речных водах – 3 мкг/л.

Все соединения свинца в природе двухвалентны, за исключением PbO_2 , Pb_3O_4 . Повышенная поляризация понижает растворимость его соединений. В сочетаниях с простыми анионами растворимость свинца увеличивается, с комплексными – понижается. Типична кристаллизация свинца с кальцием, хотя энергетически свинец сильнее и вытесняет кальций из соединений. Свинец образует соли соляной, угольной, серной, хромовой, молибденовой, фосфорной и других кислот.

Факторы, благоприятствующие промышленной концентрации свинца: дифференциация кислой магмы, медленная кристаллизация гидротермальных растворов, наличие тектонических структур, наличие карбонатных пород – лучших осадителей свинца.

Известно 315 минералов, из них больше половины гипергенные, халькогенидов более 139. Основной минерал галенит (PbS), церуссит, англезит. Примеси галенита: *Se, Te, Ag, Bi, Tl, Sb, Zn, Cu, Fe, As, Cd, Sn, In, Au, Hg, Re*.

В зоне окисления галенита происходит следующая трансформация его соединений от кислых до щелочных: PbS (галенит) $\rightarrow \text{PbSO}_4$ (англезит) $\rightarrow \text{PbCO}_3$ (церусит) $\rightarrow \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (пироморфит) $\rightarrow \text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ (ванадинит).

Геохимические барьеры: щелочный, сорбционный, термодинамический. Мигрирует в кислых водах окислительной и восстановительно-глеевой обстановок.

В организме человека содержится 120 мг свинца, из них 95% в костной системе. Норма в костной системе – 6 мкг/г. Суточное потребление с пищей – 0,06–0,5 мг. Курильщики дополнительно получают 1 мкг свинца от каждой сигареты. Период полувыведения – 10000 суток. Усиливает токсичность других металлов. При отравлении свинцом нарушается обмен гемоглобином, угнетается выделение *Fe* в порфириновое кольцо. С серой в белках образует прочные связи, происходит отравление ферментов. Наиболее токсичные органические соединения – тетраэтилсвинец и др. Токсичная доза 1 мг/л, летальная – 10 г в сутки.

Растения-концентраторы: мхи, лишайники, черника, папоротник, хвощ, осока, кислица. Концентрируется в корнях. Растения аккумулируют 0,003–0,005 % от его валовой формы, норма – 5–10 мг/кг, токсичная доза от 30 мг/кг.

Используется в аккумуляторах, производстве кабелей, красок, стекла, смазок, бензина, средств защиты от радиации и др.

ВИСМУТ

Редкий, розоватый, хрупкий, токсичный металл. Устойчивый к действию кислорода и воды. Растворим в концентрированной азотной кислоте. Число изо-

топов с учетом ядерных изомеров 35. Известен в природе один стабильный изотоп ^{209}Bi (100%) и следы радионуклида ^{210}Bi с периодом полураспада 5,01 дней с β и α типом распада (продукт распад радона). Радиус Bi^{5+} – 74, Bi^{3+} – 96, атомный – 155 пм. Основная линия в атомном спектре – 206,170 нм.

Кларк висмута в земной коре – $0,48 \cdot 10^{-5}\%$ ($1,9 \cdot 10^{-5}$), возрастает от ультраосновных пород ($1 \cdot 10^{-7}$) к кислым ($1 \cdot 10^{-6}\%$), почве – 0,2 мг/кг, золе растений – 1 мг/кг, речных водах – 0,1 мкг/л.

Висмут имеет положительные и отрицательные ионы и комплексные анионы с O, S, Se, Te. В геохимии преобладают устойчивые трехвалентные соединения сульфаноидов (Bi_2S_3), которые характеризуются высокой поляризацией, деполаризацией и контрполяризацией. Оксид Bi_2O_3 – типично основной, известен катион $[\text{BiO}]^+$ – висмутит, но они редки в природе. Элемент образует соли преимущественно с анионами. Галоидные соединения висмута летучи. Распространены соли кислородных кислот с преобладанием карбонатов.

Ход кристаллизации висмута сложный. В процессе охлаждения магмы долго сохраняется в растворе и выпадает при дифференциации кислых гранитных магм. Некоторая часть его накапливается в пегматитах, где фиксируется с рудами вольфрама, отчасти олова. Однако основная часть висмута связывается с сульфидными рудами вместе с Au, Fe, Ag, Pb и рассеивается. Концентрируется с сульфидами олова, а также с ураном. Часть висмута в виде карбоната или висмутинита накапливается в россыпях с очень малым ореолом рассеяния.

Главными гипергенными минералами являются карбонаты, серый висмутит и лимонно-желтая охра висмута. Эти вторичные минералы слабо мигрируют.

Промышленные концентрации образуются в связи с постмагматическими процессами гранитной магмы. Висмут относят к группе халькофильных элементов, его ближайшие аналоги – Sb и Pb.

Известно более 140 минералов висмута. Преобладают халькогениды (105) и минералы гипогенного генезиса. Основные минералы – самородный Bi и галеновисмутин PbBi_2SO_4 . Получают главным образом как побочный продукт при выплавке свинца и меди. Устойчивы оксиды и сульфиды висмута. Неустойчивы соли сильных кислот и органические соединения. Висмут изоморфен свинцу.

Промышленное значение имеют самородный висмут Bi, висмутин Bi_2S_3 (81,3%), виттихенит Cu_3BiS_2 (45,15%), тетрадемит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (59,27%), айкинит $\text{CuPbBi}_2\text{S}_3$ (36,29%). В зоне окисления формируются висмутит Bi_2O_3 , висмутин $\text{Bi}_2\text{CO}_3\text{OH}$. Более 90% висмута получают попутно из руд цветных и редких металлов. Сырьем служат свинцовые, частично медные и в меньшей степени оловянные концентраты.

Геохимические барьеры: кислородный, карбонатный, щелочной. Частично мигрирует в сильноокислой среде.

В организме человека содержится 230 мкг висмута. Суточное потребление с пищей – 20 мкг. Период полувыведения – 5 суток. Концентрируется в печени, костях, мышцах, легких. Повышенное поступление висмута у курильщиков.

Заболевания, вызванные избытком висмута: энцефалопатия, гингивит. Токсичная доза 300 мг.

Используется в электронике, сплавах, производстве катализаторов, лекарств, косметических средств и красителей. В медицине используется в вя-

жущих, обволакивающих, анацидных (защита нервных окончаний) препаратах. Хлорид висмута (BiOCl) используется для образования искусственного перламутра.

ПОЛОНИЙ

Радиоактивный, токсичный металл. Период полураспада ^{209}Po составляет 105 лет. В земной коре встречается в виде следов в урановых рудах. Получают при нейтронной бомбардировке висмута. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 33. В природе встречены следы 4-х радионуклидов с коротким периодом полураспада с α и γ типом распада.

Радиус Po^{4+} – 65, Po^{2-} – 230, атомный – 167 пм. Основная линия в атомном спектре – 300,321 нм. Образуется при распаде ^{222}Rn . Один из наиболее мощных α радиоизлучателей. Имеет 27 радионуклидов, самый опасный ^{210}Po с периодом полураспада 138,4 дня.

Кларк полония в земной коре – следы в урановых рудах ($2 \cdot 10^{-15}\%$), гидросфере $2 \cdot 10^{-11}\%$, почве – $0,12 \cdot 10^{-3}$ Бк/м².

В организме человека содержится 18,5 Бк полония, из них 11,8 Бк – в костях. Суточное потребление с пищей – 0,118 Бк. Период полувыведения – до 80 суток. Наиболее устойчивый Po^{4+} . Способен к комплексообразованию. Концентрирует табак. Используется как источник тепла в космическом оборудовании и источник α -частиц для научных исследований.

АСТАТ

Радиоактивный неметалл. Не изучен из-за короткого периода полураспада. Получают искусственным путем для целей исследования при нейтронной бомбардировке ^{209}Bi .

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 29. Наиболее известны искусственные радионуклиды ^{210}At и ^{211}At с периодом полураспада соответственно 8,1 и 7,2 ч. с α типом распада. Радиус At^{5+} – 57, At^- – 227 пм. Основная линия в атомном спектре – 224,401 нм. Общее содержание его в земной коре до 1,6 км оценивается в 70 мг. В организме связывается с белками и накапливается в щитовидной железе.

Геохимический барьер восстановительно-глеевый сероводородный.

РАДОН

Тяжелый, бесцветный и радиоактивный газ, токсичен. В некоторых местностях уровень содержания в воздухе превышает допустимый. Встречаются радоновые воды, которые используются для лечебных целей. Содержание в атмосфере – 500 т, по объему – $6 \cdot 10^{18}\%$. Больше всего в воздухе над почвой (1 атом/мл воздуха). В помещениях больше, чем в атмосфере. Суперактивный биологически, экологически, радиотоксикологически. Обеспечивает 30% естественного облучения на Земле. Обуславливает естественную радиоактивность воздуха.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 28. В природе известны следы трех радионуклидов с α и γ типом распада: ^{222}Rn с периодом полураспада 3,82 дня, ^{220}Rn – 55,6 с, ^{219}Rn – 3,96 с. Основная линия в атомном спектре – 745 нм.

Кларк радона в земной коре $n \cdot 10^{-16}\%$, атмосфере $- 7 \cdot 10^{-17}\%$, речных и питьевых водах содержится 0,37–3,7 Бк/л, артезианских 10–40 Бк/л, лечебных водах – более 100 кБк/м³.

Строительные материалы могут быть сильным источником радона (в 1000–5000 раз больше по сравнению с фоном). Радон накапливается в помещениях с пластиковыми материалами и красками на эпоксидной основе. Источник получения – ^{226}Rn . ПДК ^{222}Rn в воздухе рабочих помещений – $3 \cdot 10^{-11}$ Ки. Превращается в ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{210}Bi .

Средняя концентрация элемента в воздухе жилых помещений составляет 25 Бк/м³. При этом риск заболевания раком легких составляет 3–4 случая на 1000 человек, при 200 Бк/м³ – 30–40 случаев.

ФРАНЦИЙ

Радиоактивный металл с коротким периодом полураспада (20,0–21,8 мин). В природе не встречается. Ничтожное количество его образуется в урановых рудах. Получается в следовых количествах из актиния при нейтронной бомбардировке радия. Число изотопов с учетом ядерных изомеров 30. Встречается в природе ^{223}Fr ($T_{1/2} = 21,8$ мин), распад идет с выделением β и γ частиц.

Радиус Fr^+ – 180, атомный – 270 пм. Основная линия в атомном спектре – 717,7 нм.

РАДИЙ

Радиоактивный элемент, в природе встречается в урановых рудах. Взаимодействует с кислородом и водой. Радиевых минералов не существует, рассеян в природе

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 25. Встречаются в природе ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ лет), ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ лет), ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43$ дня), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,66$ дня) с выделением α и β частиц, а ^{228}Ra – γ и β -частиц. Радиус Ra^{2+} – 152, атомный – 223 пм. Основная линия в атомном спектре – 381,442 нм.

Кларк радия в земной коре $6,0 \cdot 10^{-11}\%$, почве – $8 \cdot 10^{-11}$, золе растений – $2 \cdot 10^{-11}\%$, речных водах – 0,01 мкг/л.

В организме человека содержится $2,64 \cdot 10^{-11}\%$ радия, в костной ткани – $4 \cdot 10^{-13}$, мышцах – $0,23 \cdot 10^{-13}\%$, крови – $6,6 \cdot 10^{-9}$ мг/л. Суточное потребление с пищей – 2,2 пг ^{226}Ra . Период полувыведения 18 лет. В организме ведет себя аналогично кальцию.

Растение-концентратор – бразильский орех.

АКТИНИЙ

Радиоактивный мягкий токсичный металл с максимальным периодом полураспада 21,77 года (^{227}Ac). Реагирует с водой с выделением водорода. В природе встречается в следовых количествах. Продукт разложения ^{235}U , спутник урановых руд.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 26. В природе известны следы ^{225}Ac и ^{228}Ac , они распадаются соответственно в течение нескольких дней и часов

с образованием β и γ частиц. Основная линия в атомном спектре – 408,844; 416,840 нм.

ТОРИЙ

Радиоактивный малотоксичный металл, рассеян в природе. Защищен оксидной пленкой. Взаимодействует с водяным паром и медленно с кислотами. Сплавы тория могут быть твердыми.

Число изотопов с учетом ядерных изомеров 25. Распространен в природе ^{232}Th (100%) с наиболее длительным периодом полураспада ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет). Распад идет с образованием α и γ частиц. Радиус $\text{Th}^{3+} - 101$, $\text{Th}^{4+} - 99$, атомный – 179,8 пм. Основная линия в атомном спектре – 401,914 нм.

Кларк тория в земной коре $-12 \cdot 10^{-4} \%$ ($1 \cdot 10^{-3}$). Концентрации изменяются в широких пределах в зависимости от петрохимического состава. Прослеживается рост его содержания от ультраосновных ($5 \cdot 10^{-7}$) к кислым ($1,8 \cdot 10^{-3} \%$) породам. Особенно заметно нарастает содержание в породах щелочного ряда до $6,5 \cdot 10^{-3} \%$, в речных водах – 0,1 мкг/л.

Основной источник тория – монацитовый песок, включения в пегматитах, цирконе и сфене. Соли тория сильно гидролизуются, выделяя гидрат ThO_2 . Большинство из них устойчивы и трудно растворимы. В качестве примесей торий входит в оксиды, силикаты. Встречается в породах от ультраосновных дунитов до кислых гранитов. Торий выделяется с момента телокристаллизации гранитных и щелочных магм в виде изоморфной примеси в апатитах, цирконах и ортитах последних стадий магматического процесса. Значительная часть его уходит в пегматитовые расплавы гранитов и нефелиновых сиенитов с образованием основной части ториевых соединений. В земной коре торий находится в рассеянном состоянии, его в два раза больше, чем урана. Накапливается механически или абсорбционно.

Торий встречается в оксидах, силикатах, титанотанталониобатах, фосфатах, карбонатах. Главные минералы: торинанит $(\text{Th}_5\text{U})\text{O}_2$, торит ThSiO_4 , ферритоторит $(\text{Th}, \text{U}, \text{Fe})\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, эшинит $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti}_2)\text{O}_6$, приорит $(\text{Y}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, монацит $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$. Наиболее высокие содержания ThO_2 в торинаните (от 58 до 93%), в ураносодержащих минералах его количество изменяется от 1 до 25% в монаците.

В эндогенных условиях близость ионных радиусов способствует широкому проявлению изоморфизма с редкоземельными элементами, Y, U. По мере снижения температуры в постмагматический этап происходит разделение урана и тория с группой редкоземельных элементов, которые накапливаются в щелочных комплексах пород. Наиболее благоприятны для накопления тория карбонатиты, сиениты и другие щелочные породы, щелочные граниты. В изверженных породах концентрируется в виде ториевых и торийсодержащих минералов, последних в природе гораздо больше. Они устойчивы в зоне окисления.

В экзогенных условиях встречаются в виде россыпей ториевых и торийсодержащих минералов.

Геохимический барьер – кислородный. Элемент слабо подвижный в большинстве геохимических обстановок. Частично мигрирует в сильноокислой среде.

В организме человека содержится 30 мкг тория. Суточное потребление с пищей – 3 мкг. Период полувыведения – 14 лет. Концентрируется в костях.

Используется в преломляющихся материалах, ядерных топливных элементах, газонепроницаемых оболочках.

УРАН

Радиоактивный металл, занимающий ведущее положение среди радиоактивных элементов по длительности периода полураспада ^{238}U ($4,46 \cdot 10^9$ лет). В геохимии ведущее положение занимает устойчивый ион U^{6+} , в который переходят ионы четырехвалентного урана. Лишь один минерал уранинит (смоляная руда) отнесен в своей основе к U^{4+} . Однако соединения типа UO_2 быстро окисляются в кислых растворах, переходя в промежуточный оксид, который называется закись-окись урана (U_3O_8). Его называют урановой смоляной рудой.

Кларк урана $2,4 \cdot 10^{-4}\%$ ($2,6 \cdot 10^{-4}$).

В природе известно около сотни минералов, содержащих в узлах своих решеток ионы урана. Среди них на долю минералов урана с высшей степенью окисления относится 75%. Это гидраты, соединения с сильными кислотами, комплексные кислоты. Шестивалентный ион урана является амфотерным оксидом. С сильными кислотами он представляет типичное основание, со слабыми – образует комплексные анионы, которые могут нейтрализоваться сильными катионами. Типичные ионы урана – $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_4]^{2-}$.

Ряд соединений урана летучи (карбиды, галоиды, ураниловые соединения), поэтому в период выделения летучих комплексов элемент уходит в пневматолиты, где дает начало образованию урановых смолков при наличии висмута, серебра, никеля, кобальта вместе с карбонатами железа, кальция и магния.

В гипергенной зоне уран начинает новый цикл миграции: усиливается дисперсное состояние, образуются подвижные неустойчивые коллоидные системы (урановая охра), накапливается в органическом веществе.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. *Алексеев В.А.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: Учебник. Изд. 2-е, переработ. и доп. – М.: Высшая школа, 2000.
2. *Барабанов В.Ф.* Геохимия. – М.: Недра, 1985.
3. *Бордон В.Е.* Геохимия и металлоносность осадочного чехла Белоруссии. – Мн.: Наука и техника, 1989.
4. *Бордон В.Е., Ольхович Е.Т.* Петрология и геохимия кристаллических пород докембрия Беларуси. – Мн.: Наука и техника, 1977.
5. *Войткевич Г.В. и др.* Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1974.
6. *Жариков В.А.* Основы физической геохимии: Учебник.- 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во Моск. ун-та. Наука, 2005.
7. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. – М.: Недра: кн. 1 – 1994; кн. 2 – 1994; кн. 3 – 1996. – М.: Экология: кн. 4 – 1996; кн. 5 – 1997; кн. 6 – 1997.
8. Интерпретация геохимических данных: Учебное пособие / Под ред. Е.В.Склярова. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001.
9. *Овчинников Л.Н.* Прикладная геохимия. – М.: Недра, 1990.
10. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989.
11. *Соловов А.П.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: Учебник. – М.: Недра, 1985.

Дополнительная

1. *Белыбердин В.* Тайны зарождения Вселенной. – М.: Рипол Классик, 2002.
2. *Бордон В.Е., Матрунчик Л.И.* Геохимическая зональность платформенного чехла Беларуси. – Мн.: Наука и техника, 1990.
3. *Борисов М.В., Шваров Ю.В.* Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1992.
4. *Вернадский В.И.* Труды по геохимии. – М.: Наука, 1994.
5. Геология Беларуси / *А.С. Махнач, Р.Г. Гарецкий, А.В. Матвеев и др.* – Мн.: Институт геологических наук НАН Беларуси, 2001.
6. Геохимия глубинного вещества Земли/ *Ю.С.Геншафт и др.* –М.: Наука, 1989.
7. *Голубев В.С.* Динамика геохимических процессов. – М.:Недра, 1981.
8. *Горбунов Н.И.* Минералогия и коллоидная химия почв. – М.: Наука. 1974.
8. *Дуденко Л.Н.* Геохимические структуры эндогенных систем. – Л.: Недра, Ленингр. отдел., 1981.
9. *Жуховицкая А.А., Генералова В.А.* Геохимия озер Белоруссии. – Мн.: Наука и техника, 1991.

Формат: Список

10. Загружина И.А. Практическая геохронометрия. – М.: Наука, 1991.
11. Короновский А.В. Общая геология : Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002
12. Кузнецов В.А. Геохимия речных долин. – Мн.: Наука и техника, 1986.
13. Кусков О.Л., Хитаров Н.И. Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. – М.: Наука, 1982.
14. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия ландшафтов. – Мн.: Вышэйшая школа, 1970.
15. Максимов Е.М. Ритмы на Земле и в космосе. – СПб.: Изд-во С.-П. университета, 1995.
16. Минеев Д.А. Геохимия и минералогия редких элементов: Учебное пособие. – М., 1982.
17. Москалев Ю.И. Минеральный обмен. – М.: Медицина, 1985.
17. Н.Н. Левых. Коры выветривания запада Восточно-Европейской платформы. Мн., 1999.
18. Озима М., Подосек Ф. Геохимия благородных газов. Пер. с англ. – Л.: Недра, 1987.
19. Питулько В.М., Крицук И.Н. Основы интерпретации поисковой геохимии. – Л.: Недра. Ленингр. отделение, 1990.
20. Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии: Труды ГИН РАН. Вып. 535/ Отв. ред. В.И.Виноградов. – М.: Наука, 2000.
21. Полезные ископаемые Беларуси // Редкол.: П.З. Хомич, С.П. Гудак, А.М. Синичка и др. – Мн.: Адукацыя і выхаванне, 2002.
22. Пушкарев Ю.Д. Мегациклы в эволюции систем кора-мантия. – Л.: Наука, Ленингр. отдел., 1990.
23. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука, 1990.
24. Семененко Н.П. Геохимия сфер Земли. – Киев: Наукова думка, 1987.
25. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых/ А.П.Соловов и др. – М.: Недра, 1990.
26. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Изд. МГУ, 1992.
27. Требования к геохимическим работам при ГСР-50 с общими поисками. – М.: ИМГРЭ, 1990.
28. Ферсман А.Е. Избранные труды. Т.5. Геохимия. – М.: Изд. АН СССР, 1959.
29. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989.
30. Хаин В.Е. Основные проблемы современной геологии. – М.: Наука, 1994.
31. Халезов Ю.В. Планеты и эволюция звезд. Новая гипотеза происхождения Солнечной системы. – М.: Едиториал УРСС, 2004.
32. Чартко М.К. Асновы геахіміі: Метад. указанні. – Мн.: БДУ, 2001.
33. Щербина В.В. Основы геохимии. – М.: Недра, 1972.
34. Экологическая функция литосферы. Гл. 5 / Под ред. В.Т. Трофимова. – М. Изд. Моск. ун-та, 2000.

Формат: Список

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	10
1.1. Эволюция звезд.....	10
1.2. Происхождение химических элементов.....	12
2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ.....	16
2.1. Химический состав космических тел.....	16
2.2. Планеты солнечной системы.....	17
3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОБОЛОЧЕК.....	20
3.1. Строение и состав Земли.....	20
3.2. Первичная дифференциация элементов.....	23
4. ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ.....	25
4.1. Закономерности изменения и распространения изотопов.....	25
4.2. Геохимия некоторых изотопов и их использование в геологии.....	26
5. ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	30
5.1. Физико-химические свойства химических элементов.....	31
5.2. Связь кларка с геохимическим поведением элементов.....	41
6. ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ И РОЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ.....	46
6.1. Внешние факторы миграции.....	46
6.2. Термодинамика физико-химической миграции.....	47
6.3. Геохимические процессы.....	53
6.3.1. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия.....	53
6.3.2. Роль геохимических процессов в концентрировании химических элементов.....	57
6.3.3. Геохимические барьеры.....	68
6.3.4. Кинетика и динамика физико-химической миграции.....	69
7. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.....	71
8. ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	74
8.1. Свойства и состав магмы.....	78
8.2. Свойства и состав магматических пород.....	79
8.3. Процессы магматического минералообразования.....	84
8.4. Геохимия постмагматического процесса.....	86
8.4.1. Вулканические возгоны.....	88
8.4.2. Пегматитовый процесс.....	88
8.4.3. Пневматолитово-гидротермальные процессы.....	90
8.4.4. Контактно-метасоматические процессы.....	92
8.4.5. Гидротермальные процессы.....	95
9. ГЕОХИМИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	102
9.1. Метаморфические процессы.....	103
9.2. Химический состав метаморфических пород.....	105
9.3. Метаморфизм минералов.....	106
10. ГЕОХИМИЯ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	109
10.1. Геохимия гидросферы.....	111

10.1.1. Перенос вещества водой.....	115
10.1.2. Интенсивность водной миграции и концентрации элементов	118
10.2. Геохимия осадкообразования	121
10.2.1. Геохимия океанического осадкообразования.....	124
10.2.2. Геохимия континентального и морского осадкообразования	126
11. ГЕОХИМИЯ АТМОСФЕРЫ	137
11.1. Атмосферные газы	137
11.2. Газы земных недр.....	138
12. ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ.....	141
12.1. Зарождение жизни.....	141
12.2. Химический состав организмов и образование живого вещества	142
12.3. Разложение органического вещества и его участие в образовании месторождений.....	146
12.4. Геохимия биогенных полезных ископаемых	147
13. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ.....	151
13.1. Геохимические методы поисков полезных ископаемых	151
13.2. Лабораторные и полевые методы анализа.....	153
13.2.1. Методы определения химических элементов в лаборатории	154
13.2.2. Полевые геохимические методы анализа	157
14. ГЕОХИМИЧЕСКОЕ КАРТОГРАФИРОВАНИЕ И РАЙОНИРОВАНИЕ.....	159
14.1. Геохимическое картографирование.....	159
14.2. Геохимическое районирование.....	160
15. РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ	162
15.1. Особенности геологического строения Беларуси и его влияние на концентрирование химических элементов	162
15.2. Геохимия кристаллического фундамента.....	164
15.3. Геохимия древних кор выветривания и осадочных пород Беларуси	168
15.3.1. Коры выветривания запада Восточно-Европейской платформы	168
15.3.2. Геохимия осадочных пород.....	169
15.4. Образование полезных ископаемых	174
15.4.1. Горючие полезные ископаемые	174
15.4.2. Металлические полезные ископаемые	175
15.4.3. Неметаллические полезные ископаемые.....	181
15.4.4. Подземные воды	181
16. ГЕОХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	183
ЛИТЕРАТУРА	250

Учебное издание

Чертко Николай Константинович

ГЕОХИМИЯ

Учебное пособие для студентов геологических специальностей вузов

Редактор
Технический редактор
Корректор

Компьютерная верстка

Подписано в печать 2007. Формат . Бумага офсетная.
Гарнитура . Печать офсетная. Усл. печ. л. Уч.-изд.л.
Тираж экз. Зак.